

Jasmina Lamminpohja

# Monoklooriamiiniklooraus vedenpuhdistuksessa

---

Metropolia Ammattikorkeakoulu  
Laboratorioanalyttikko (AMK)  
Laboratorioalan koulutusohjelma  
Opinnäytetyö  
1.12.2017

Tekijä Otsikko	Jasmina Lamminpohja Monoklooriamiiniklooraus vedenpuhdistuksessa
Sivumäärä Aika	37 sivua + 7 liitettä 1.12.2017
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma
Ohjaajat	Kemisti Johanna Herttuainen Lehtori Mia Ruismäki
<p>Opinnäytetyö toteutettiin Helsingin seudun ympäristöpalveluiden (HSY) vedenpuhdistuksen käyttölaboratoriossa. Työssä tarkasteltiin monoklooriamiinin käyttäytymistä vedenpuhdistusprosessissa ja jakeluverkostossa sekä kloori-ammoniakkisuhteiden vaikutusta monoklooriamiinipitoisuuteen. Työssä validoitiin uusi menetelmä monoklooriamiinin ja vapaan ammoniakkin pitoisuuksien määrittämiseksi. Menetelmä perustuu HACH:n pikamenetelmään 10200.</p> <p>Menetelmän validointia varten tutkittiin menetelmän lineaarisuus, määritys- ja toteamisraja, oikeellisuus ja mittausepävarmuus MUKit-ohjelmalla. Uuden menetelmän tuloksia verrattiin vanhojen menetelmien kokonaisammoniakki- ja kokonaiskloorituloksiin. Yhdisteen käyttäytymistä vedenpuhdistusprosessissa tutkittiin ottamalla näytteitä puhdistusprosessin eri kohdista ammoniakki- ja natriumhypokloriittisyöttöjen jälkeen. Säädeltiin kloori-ammoniakkisyöttösuhdetta ja tutkittiin sen vaikutusta monoklooriamiinin ja vapaan ammoniakkin pitoisuuksiin. Verkostonäytteitä mitattiin Helsingistä, Espoosta ja Vantaalta.</p> <p>Validointitulosten perusteella menetelmä on luotettava ja voidaan ottaa käyttöön. T-testi osoitti, että ammoniakkin vanhan ja uuden menetelmän tulokset eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %. Vedenpuhdistuslaitoksilla muutettiin hieman kemikaalien syöttösuhteita. Tulokset osoittivat, että lähes kaikki kloori sitoutuu monoklooriamiiniksi. Vedenpuhdistuslaitosten mittauksista näkee, kuinka monoklooriamiinipitoisuus laskee veden edetessä prosessissa. Kun kloori-ammoniakkisuhteiden vaikutusta seurattiin kontrollinäytteiden avulla, vastasivat tulokset kloori-ammoniakkisuhteen teoreettista käyttäytymistä. Kontrollinäytteiden tuloksissa ei havaittu kuitenkaan selkeää <i>breakpoint</i>-kohtaa. Tämä saattaa johtua kontrollinäytteiden pienistä pitoisuuksista. Verkostonäytteistä voidaan todeta, että mitä pidempi etäisyys on vedenpuhdistuslaitokselta näytteenottopisteelle, sitä pienempi on myös monoklooriamiinipitoisuus. Bakteerien määrä putkistoissa vaikuttaa vahvasti monoklooriamiinipitoisuuteen. Vaikka etäisyys vedenpuhdistuslaitokselta ei olisi pitkä, voi bakteeritoiminta vähentää monoklooriamiinipitoisuutta hyvinkin paljon.</p>	
Avainsanat	Monoklooriamiini, ammoniakki, natriumhypokloriitti, vedenpuhdistus, validointi, HACH 10200

Author Title	Jasmina Lamminpohja Chloramination in Water Treatment
Number of Pages Date	37 pages + 7 appendices 1st December 2017
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Johanna Herttuainen, Chemist Mia Ruismäki, Senior Lecturer
<p>This study was conducted for Helsinki Region Environmental Services Authority HSY. The aim was to validate the new method for determining monochloramine and free ammonia from water samples. The method is based on HACH method 10200. The behavior of monochloramine in water treatment process and distribution network and effect of the chlorine-ammonia ratio on monochloramine concentration was also studied.</p> <p>The linearity, determination and detection limit, validity and measurement uncertainty by MUKIT program were measured to validate the method. Results from the new method were compared to results of old methods (total chlorine and total ammonia). Behavior of monochloramine in water treatment was studied by taking samples from different points of water treatment process. Distribution network samples were taken from Helsinki, Espoo and Vantaa.</p> <p>By the validation results the method for determining monochloramine and free ammonia is statistically reliable. According to t-test, results of the old and new ammonia method do not differ statistically significantly at the confidence level of 95 %. The chemical inputs were slightly changed in water treatment plants. The results showed that almost all chlorine binds to monochloramine. The results of water treatment plants show how the concentration of monochloramine decreases as water progresses in the process. When the effect of chlorine-ammonia ratio was monitored by control samples, the results of controls corresponded to the theoretical behavior of chlorine-ammonia ratios. The controls didn't show a clear breakpoint. This may be due to the low concentrations of controls. In the distribution network samples, the longer the distance from the water treatment, the lower the concentration of monochloramine. The number of bacteria in the pipelines also strongly affects the concentration of monochloramine. It can be noticed that in some places closer to the water treatment, there are considerably lower concentrations of monochloramines.</p>	
Keywords	Monochloramine, Ammonia, Sodium Hypochlorite, Water Treatment, Validation, HACH 10200

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Vedenpuhdistus	2
2.1	Saostus, selkeytys ja suodatus	2
2.2	Desinfiointi ja aktiivihillisuodatus	3
2.3	Jakeluverkosto	4
3	Monoklooriamiiniklooraus	5
3.1	Monoklooriamiini	5
3.2	Klooriamiinikloorauksen haitat	8
3.3	Käyttö vedenpuhdistuksessa	9
4	Monoklooriamiinipitoisuuden määrittäminen	11
4.1	Analyysimenetelmän periaate	11
4.2	Validoinnin suoritus	13
4.3	Validoinnin tulokset	14
4.3.1	Määrittämis- ja toteamisraja	14
4.3.2	Lineaarisuus	16
4.3.3	Oikeellisuus	19
4.3.4	Mittausepävarmuus	20
4.3.5	Menetelmävertailu	22
5	Monoklooriamiinin muodostuminen ja säilyvyys	23
5.1	Kloori-ammoniakkipainosuhteen vaikutus	23
5.2	Ajan vaikutus yhdisteen stabiilisuuteen	24
5.3	Monoklooriamiinin muodostuminen vedenpuhdistuslaitoksilla	26
5.3.1	Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitos	26
5.3.2	Pitkälän vedenpuhdistuslaitos	29
5.4	Yhdisteen säilyvyys jakeluverkostossa	32
6	Yhteenveto	33
	Lähteet	35

## Liitteet

Liite 1. Monoklooriamiini ja vapaa ammoniakki -työohje

Liite 2. X-kortit

Liite 3. R%-kortit

Liite 4. MUKit-tulokset

Liite 5. T-testi

Liite 6. Vanhankaupungin tulokset

Liite 7. Pitkäkosken tulokset

## Lyhenteet

AVS	Alavesisäiliö, vedenpuhdistuksen vaihe
CT-arvo	Pitoisuuden ja kontaktiajan tulo
JKE	Jälkikemikalointi, vedenpuhdistuksen vaihe
LOQ	<i>Limit of quantification</i> , määrittäysraja
LOD	<i>Limit of detection</i> , toteamisraja
MUkit	<i>Measurement Uncertainty Kit</i> -mittausepävarmuusohjelma
pK <sub>a</sub>	Happovakio
PKT	Pitkälakosken talousvesi
RSD	Suhteellinen keskihajonta
VKT	Vanhankaupungin talousvesi

## 1 Johdanto

Opinnäytetyö toteutettiin Helsingin seudun ympäristöpalveluiden (HSY) käyttölaboratoriossa. Käyttölaboratoriossa seurataan raakaveden, vedenpuhdistusprosessin ja talousveden laatua. Monoklooriamiiniklooraus on yksi talousvedenpuhdistuksen viimeisiä puhdistusmenetelmiä, jonka tavoitteena on pitää veden laatu hyvänä koko jakeluverkoston ajan. Monoklooriamiini estää bakteerien kasvua verkoston putkistoissa. Klooriamiini muodostuu, kun veteen lisätään natriumhypokloriittia ja ammoniakkia. Yhdiste on hyvin labiili, joten sitä ei voida syntetisoida.

Opinnäytetyön tavoitteena oli uuden menetelmän käyttöönottovalidointi, joka perustuu HACH menetelmään 10200 (*Chloramine(mono) and Nitrogen, Free Ammonia*). Uuden menetelmän avulla näytteestä voidaan analysoida monoklooriamiini, kokonaisammoniakki ja vapaa ammoniakki. HSY:n käyttölaboratoriossa ei ole aiemmin ollut menetelmää monoklooriamiinipitoisuuden analysoimiseksi. Kloorin ja ammoniakkin määrää ollaan seurattu menetelmillä, joilla voidaan mitata kokonaisklooria ja kokonaisammoniakkia.

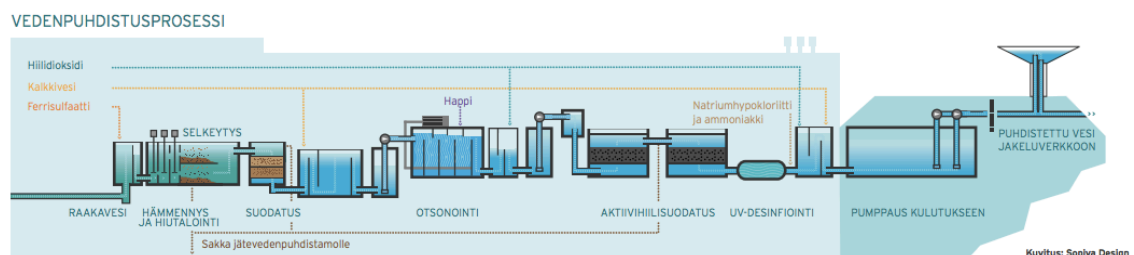
Työssä seurattiin monoklooriamiinin muodostumista ja stabiilisuutta vedenpuhdistusprosessissa sekä jakeluverkostossa. Tutkittiin, onko eri syöttösuhteilla suurta vaikutusta monoklooriamiini- ja ammoniakkipitoisuuteen. Analyysimenetelmän validointia varten mitattiin menetelmälle määrittämis- ja toteutamisraja, lineaarisuus, oikeellisuus ja kokonaismittausepävarmuus MUKit-mittausepävarmuusohjelman avulla. Lisäksi verrattiin uuden menetelmän monoklooriamiini- ja ammoniakkituloksia vanhojen kokonaiskloori- ja kokonaisammoniakkimenetelmien tuloksiin.

## 2 Vedenpuhdistus

Suomen ensimmäinen vedenpuhdistuslaitos rakennettiin Helsinkiin vuosien 1876–77 aikana. Helsingin vesijohtoverkoston rakentaminen aloitettiin vuonna 1872 ja ensimmäiset vesijohtoverkot johdettiin paloposteihin ja pihojen vesipisteisiin. [1.]

Vedenpuhdistusmenetelmiä on useita, mutta kaikissa on samat pääperiaatteet. Vedenkäsittelyyn vaikuttaa se, onko puhdistettava vesi pohjavettä vai pintavettä. Pohjavettä voidaan käyttää juomavetenä sellaisenaan. Pohjavesi käsittelemättömänä aiheuttaa kuitenkin muun muassa vesijohtojen syöpymistä. [2, s. 13, 16–17.] Pohjavesi sisältää luonnostaan esiintyviä aineita kuten rautaa, kovuutta ja hiilidioksidia sekä ihmisten aiheuttamia aineita, kuten nitraattia, patogeenejä ja orgaanisia yhdisteitä [3, s. 245]. Pohjaveden alkaloinnilla, raudan ja mangaanin poistolla sekä desinfioinnilla voidaan estää syöpyminen ja parantaa veden mikrobiologista puhtautta. Pintavesi otetaan järvestä tai joesta ja sen käsittely vaatii pidemmän kemiallisen käsittelyn. [2, s. 13, 16–17.]

Tällä hetkellä pääkaupunkiseudun vedet puhdistetaan Helsingin Pitkäkosken ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksilla, joiden vedenpuhdistusprosessit ovat samankaltaiset (kuva 1). Raakavesi on pintavettä Päijänteestä. Se johdetaan 120 kilometrin pituisia Päijännetunnelia pitkin Pitkäkoskelle ja Vanhankaupunkiin. Tunneli on maailman pisin kalliotunneli ja se kulkee 30-100 metrin syvyydessä maan pinnasta. [4.] Seuraavissa kappaleissa tarkastellaan vedenpuhdistuksen eri vaiheita.



Kuva 1. Talousvedenpuhdistusprosessin vaiheet [5].

### 2.1 Saostus, selkeytys ja suodatus

Raakavedessä olevat kolloidiset kiintoaineet ovat hyvin pieniä, joten ne eivät luonnollisesti erottuisi vedestä. Kiintoaineet koostuvat yleensä humuksesta, savesta,



metallioksidoista, isoista proteiinimolekyyleistä ja mikro-organismeista. Pienet partikkelit ovat yleensä negatiivisesti varautuneita ja näin ollen hylkivät toisiaan vedessä. [3, s. 249.] Veteen syötetään vedenpuhdistuksen ensimmäisessä vaiheessa ferrisulfaattia. Ferrisulfaatin (rauta(III)sulfaatti) tarkoituksena on alhaisessa pH:ssa saostaa kiintoaine ja humus sakaksi [2, s.17]. Saostus tapahtuu, kun ferrisulfaatti, jolla on positiivinen varaus neutralisoi negatiivisesti varautunutta likaa ja muita liukenemattomia partikkeleita [6]. Sakan mukana poistuu suurin osa mikrobeista. Vesi johdetaan hämmennysaltaisiin, jossa sakkahiutaleet sekoittuvat ja muodostavat isompia hiutaleita eli flokkeja. Flokit erotetaan vedestä selkeytysaltaissa. Flokit erotetaan vedestä laskeuttamalla ne selkeytysaltaan pohjalle. Flokeilla on vettä korkeampi tiheys, joten ne laskeutuvat painovoimaisesti altaan pohjalle. [2, s.17].

Selkeytyksen jälkeen vesi sisältää vielä pieniä määriä hienojakoista kiintoainetta ja liukenevaa materiaalia. Osa voi olla peräisin raakavedestä, mutta osa on voinut muodostua saostuksen aikana. Hiekkasuodattimissa vesi suodatetaan läpi painovoimaisesti. Suodatuksessa poistettavat partikkelit tukkivat helposti suodatinta ja näin hidastavat veden virtaamaa. Tämän takia suodatin on hyvä puhdistaa ajoittain. [3, s.251–252.]

## 2.2 Desinfiointi ja aktiivihiilisuodatus

Hiekkasuodatuksen jälkeen veteen lisätään kalkkivettä nostamaan veden pH-arvoa happamasta arvoon 7 [7, s. 43]. Vaikka hiekkasuodatus ja saostus ovat hyviä bakteerien ja virusten poistajia, vesi sisältää silti näiden vaiheiden jälkeen patogeenisiä viruksia ja bakteereja. Vettä ei voida kuitenkaan steriloida, koska se vaatisi vahvoja kemikaaleja ja saattaisi tehdä vedestä vaarallista. Tämän takia vesi desinfioidaan steriloinnin sijaan otsonoimalla, uv-säteilyllä ja klooraamalla. Otsonilla on tehokkaat hapettamisominaisuudet ja sitä käytetään yleensä silloin, kun luonnollinen vesi sisältää aineita, jotka sitoutuvat kloorin kanssa muodostaen pahaa hajua ja makua. [3, s. 253–254.] Otsoni diffundoituu veden läpi pieninä kuplina ja siirtyy mikro-organismien soluihin diffuusion avulla soluseinien läpi. Otsoni tuhoaa mikro-organismeja joko hajottamalla soluja tai rikkomalla soluseiniä. Näiden prosessien aikana otsonia menetetään reaktion mukaan:  $O_3 \rightarrow O_2 + (O)$ . [8.] Otsonoinnista tulevaan veteen syötetään hiilidioksidia, joka lisää veden alkaliteettiä ja vähentää siten korroosioita [9]. Vesi ohjataan kaksivaiheiseen aktiivihiilisuodatukseen, jossa ensin vesi virtaa alhaalta ylöspäin biologisen suodattimen

läpi, jonka jälkeen ylhäältä alaspäin fysikaalisen adsorptiosuodattimen läpi [7, s. 43]. Aktiivihiihliuodatuksessa poistetaan jäljelle jääneet epäpuhtaudet ja maku- ja hajuhaitat [8]. UV-säteily tappaa tehokkaasti mikro-organismeja kontaktiajan ollessa riittävä. UV-säteily on sähkömagneettista säteilyä aallonpituusalueella 250–265 nm. Jotta UV-säteily on tarpeeksi tehokasta, on säteilyn saavutettava organismin nukleiinihappo. Näin saadaan aikaan rakenteellisia muutoksia, jotka estävät taudinaiheuttajan replikaation. [3, s. 254.] UV-valo tuotetaan matalapaine- ja keskipainelampuilla. Keskipainelamput täytyy pinnoittaa, jotta ne eivät päästä lyhyitä aallonpituuksia läpi. Lyhyet aallonpituudet voivat hapettaa vedessä olevaa nitraattia nitriitiksi. [10, s. 4.] UV-säteilyn desinfiointivaikutus on suoraan verrannollinen säteilymäärään [2, s. 23]. Jakeluverkoston mikrobikasvun rajoittamiseksi veteen lisätään ammoniakkia ja natriumhypokloriittia. Kun hypokloriittia ja ammoniakkia sekoitetaan, muodostuu klooriamiinia. Sidottu kloori säilyy vapaata klooria paremmin jakeluverkostossa. [11, s. 7–8.] Lopuksi veteen lisätään vielä hiilidioksidia ja kalkkivettä. Hiilidioksidin avulla nostetaan veden alkaliteettiä, ja kalkkiveden avulla nostetaan veden pH-arvoksi 8,5 [7, s. 44].

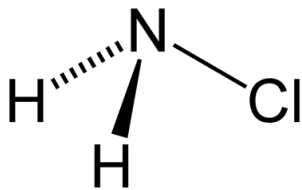
### 2.3 Jakeluverkosto

Jakeluverkosto ei saa vaikuttaa talousveden laatuun haitallisesti. Mahdollisia esiintyviä muutoksia voi olla bakteerien kasvu, joka aiheuttaa pahaa hajua ja makua sekä verkostokorroosioista aiheutuva rautapitoisuuden nouseminen. Veden klooripitoisuus vähenee sen edetessä jakeluverkostossa. Kloori voi reagoida veden orgaanisten aineiden kanssa muodostaen veteen pahaa hajua ja makua aiheuttavia aineita. Jos raakavesi sisältää rautaa tai mangaania, se saostuu verkostoon ja voi paineen ja virtauksien vaihteluiden takia lähteä liikkeelle aiheuttaen veden värjäytymisen. Saostumia voidaan estää huuhtelemalla verkostoa useasti tai tehostamalla vedenkäsittelyä. [2, s. 28.]

### 3 Monoklooriamiiniklooraus

#### 3.1 Monoklooriamiini

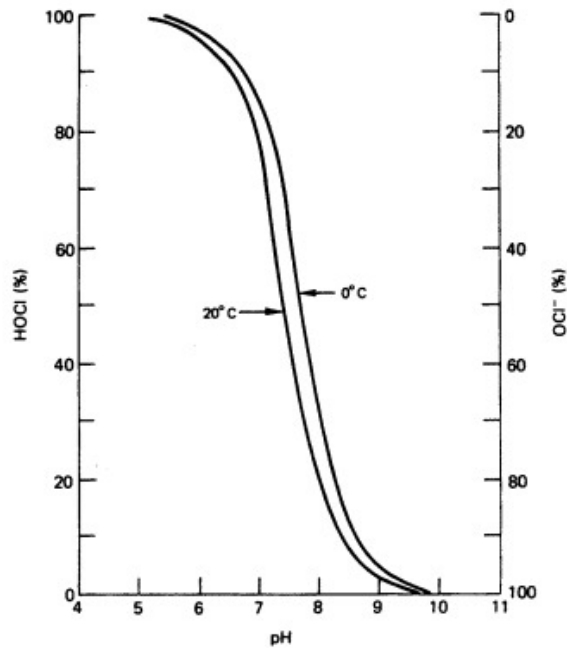
Monoklooriamiini ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) on epäorgaaninen yhdiste. Sen fysikaalisista ominaisuuksista tiedetään vähän, koska se on labiili ja vaikea syntetisoida. Vedetön monoklooriamiini on väritön ja vesiliukoinen liuos, jonka sulamispiste on  $-66\text{ }^\circ\text{C}$ . Monoklooriamiinin valmistaminen on hyvin riippuvaista pH:sta ja kloori-ammoniakkisuhteesta. Monoklooriamiinin optimaalinen pH-alue on 7,5–9,0. [12, s. 1.]



Kuva 2. Monoklooriamiinin rakenne

Kun veteen lisätään klooria, niin kloorin epätasapaino etenee nopeasti kaavan 1 mukaisesti. Hypokloorihapoke on heikko happo, jonka  $\text{pK}_a$  eli happovakio on 7,5  $25\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ja hajoaa kaavan 2 mukaisesti. [13, s. 13.] Hypokloorihapoke ja hypokloriitti-ioni desinfioivat vettä, mutta hypokloorihapoke on desinfiointiteholtaan paljon vahvempi kuin hypokloriitti-ioni. Hypokloorihapokkeen ja hypokloriitti-ionin muodostuminen on täysin riippuvaista pH:sta (kuva 3). [14, s. 2]



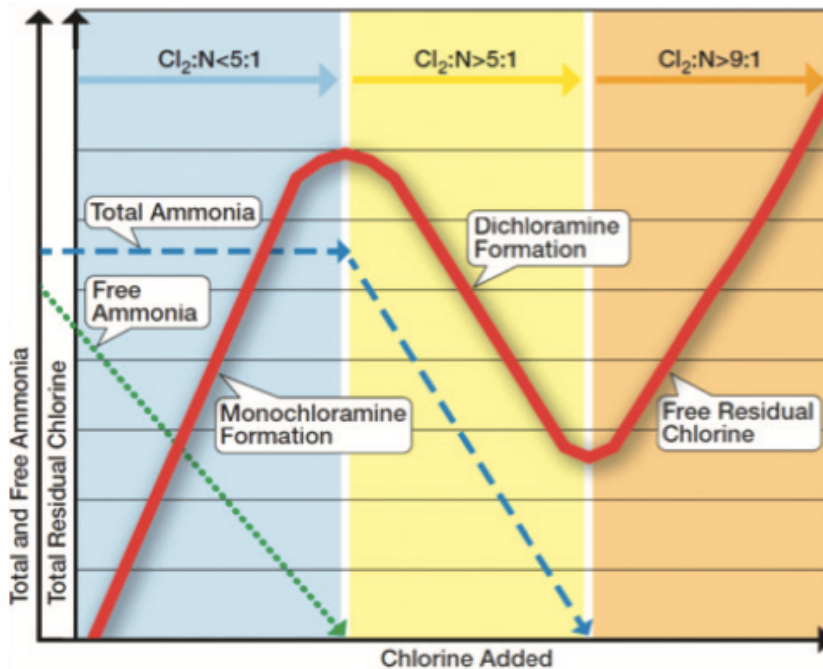


Kuva 3. Hypokloorihapoke ionisoituu hypokloriitti-ioniksi. Hypokloorihapokkeen dissosiaatioon vaikuttaa vahvasti pH ja lämpötila [15].

Vapaa kloori on voimakas hapetin. Se kuluu nopeasti, jos se joutuu tekemisiin hapettuvien aineiden kanssa. Putkistojen seinämiin kertyvät saostumat ja biofilmit kuluttavat paljon klooria. Klooriamiini säilyy putkistoissa vapaata klooria paremmin, mutta sen teho ei ole yhtä hyvä. [11, s. 17.] Epäorgaanista klooriamiinia muodostuu, kun hypokloorihapoke (HOCl) reagoi ammoniakkin ( $\text{NH}_3$ ) kanssa (kaava 3) [16].



Kloori-ammoniakkipainosuhteen ( $\text{Cl}_2:\text{N}$ ) tulisi olla 5:1 ja moolisuhteen 1:1, jotta ammoniakkia ei olisi ylimäärin. Painosuhte tulee moolimassojen suhteesta  $\text{Cl}_2$  70,9 g/mol: N 14 g/mol eli 5:1. Pienemmässä painosuhteessa kuin 5:1 kaikki kloori sitoutuu monoklooriamiiniksi, mutta veteen jää vapaata ammoniakkia. Isommissa painosuhteissa ja alhaisemmissa pH-arvoissa alkaa syntyä diklooriamiinia ja triklooriamiinia (kaava 4 ja 5). Kun painosuhte saavuttaa *breakpoint* -kohdan, klooriamiinit hapettuvat typpikaasuksi (kaava 6). Tässä tapauksessa syötetty ammonium voi hävitä, eikä jäljelle jää amiinia. Di- ja triklooriamiini ovat liian labiileja ja pahanhajuisia käytettäväksi veden desinfiointiin. Korkeissa klooripitoisuuksissa ja pH-arvon ollessa pienempi kuin 3, triklooriamiini on ainoa esiintyvä klooriamiiniyhdiste. Puhdas triklooriamiini on kirkkaan keltainen liuos. [13, s. 14–15.]

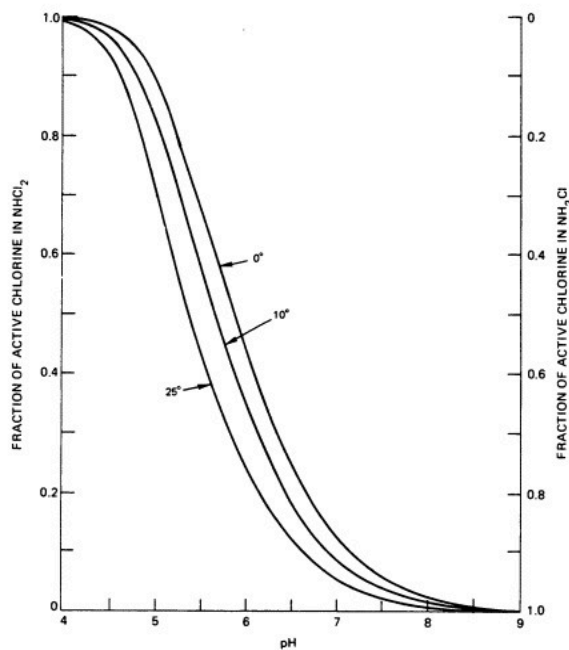


Kuva 4.  $\text{Cl}_2:\text{N}$  painosuhteen vaikutus kloorin ja ammoniakkin sitoutumiseen [17, s. 9].

Klooriamiinin kehittymistä esittävä kuvaaja kuvastaa monoklooriamiinin muodostumista eri kloori-ammoniakkisuhteissa (kuva 4). X-akselilla on lisätty kloorin määrä ja Y-akselilla mitattu kloorin ja ammoniakkin määrä. Alussa kloorin lisäys ei näy kloorimittauksissa, koska pienissä pitoisuuksissa kloori reagoi epäorgaanisten aineiden, kuten raudan, mangaanin ja vetysulfidin kanssa. Tämä hapetus-pelkistysreaktio jatkuu, kunnes kaikki epäorgaaninen substraatti on kulunut. Monoklooriamiinia syntyy painosuhteen ollessa 3:1–5:1. Jos klooria lisätään suhteessa enemmän, monoklooriamiini alkaa muuttua diklooriamiiniksi. [14, s. 3–4] Breakpoint-kohdassa klooriannos tuottaa havaittavan määrän vapaata klooria. Pitoisuuden kasvaessa aiemmin muodostuneet klooriamiinit hapettuvat dityppioksidiksi ( $\text{N}_2\text{O}$ ), triklooriamiiniksi ( $\text{NCl}_3$ ) ja typpikaasuksi ( $\text{N}_2$ ). Reaktio, joka johtaa näihin hapettuneisiin typpiyhdisteisiin tuhoaa sitoutunutta klooria. Breakpoint-kohdassa saattaa olla vielä resistenttejä klooriamiineja pieninä pitoisuuksina. Suurissa

ja pienissä pH-arvoissa breakpoint-kohta on hitaampi ja huonommin havaittavissa. Esimerkiksi pH-arvon ollessa pienempi kuin 6 tai isompi kuin 9, breakpoint-kohtaa on vaikea havaita. [15.]

Monoklooriamiinin syntymiseen vaikuttaa vahvasti pH (kuva 5). Mitä alaisempi pH-arvo, sitä enemmän syntyy diklooriamiinia monoklooriamiinin sijaan. Diklooriamiinia syntyy alhaisessa pH-arvossa, vaikka kloori-ammoniakkipainosuhte olisi 5:1, jolloin painosuhteen mukaan pitäisi esiintyä vain monoklooriamiinia. Kun pH-arvo on liian alhainen, esiintyy painosuhteesta huolimatta diklooriamiinia. [15.] Korkeammassa ammoniakkipitoisuudessa ja alhaisessa pH:ssa happo katalysoi suhteettoman monoklooriamiinin diklooriamiiniksi (kaava 7) [13, s. 19].



Kuva 5. pH:n ja lämpötilan vaikutus mono- ja diklooriamiinipitoisuuksiin [15].

### 3.2 Klooriamiinikloorauksen haitat

Haittana klooriamiinikloorauksessa on nitriitin muodostuminen. Nitriittiä muodostuu, kun bakteerit hapettavat vedessä olevaa vapaata ammoniakkia nitriiteiksi. Tästä syystä kloori-ammoniakkisuhdetta laskiessa on tärkeää, että moolisuhte on vähintään 1:1, eikä

ammoniakkia syötetä ylimäärin. Verkostossa olevat bakteerit hapettavat myös klooriamiinien hajotessa muodostuvia ammoniumioneja nitriiteiksi. Talousvesi asetuksen laatuvaatimus nitriittityypelle on 0,15 mgN/l. [11, s. 8.]

Hemodialyysipotilailla on suuri riski altistua klooriamiineille klooriamiiniklooratun dialyysiveden kautta. Klooriamiinit aiheuttavat punasolun hapettimien vahingoittamista ja estävät heksoosi-monofosfaattisiirron, jossa punasolut puolustautuvat hapetintuholta. Pitkäaikaiseen hemodialyysiin joutuneilla potilailla on osoitettu kehittyvän hemolyyttistä anemiaa, kun dialyysihoidossa on vahingossa käytetty monoklooriamiinia sisältävää vettä. [16.]

Monoklooriamiinin mahdollisista haitoista ihmisille ja eläimille on tehty monia tutkimuksia, joista on saatu hyvin erilaisia tuloksia. Kolmesta eläimillä tehdyistä tutkimuksista saadut tulokset ovat jonkin verran ristiriitaisia, koska samankaltaiset annostustasot ja kesto tuottavat erilaisia hematologisten parametrien muutoksia, kun taas toisilla ei ollut havaittavissa vaikutusta. [16.]

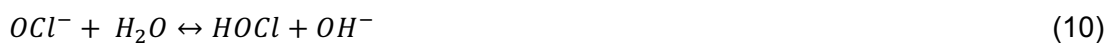
### 3.3 Käyttö vedenpuhdistuksessa

Monoklooriamiinikloorausta käytetään toissijaisena desinfiointimenetelmänä, jonka tavoitteena on ehkäistä mikrobien kasvua vesijohtoverkossa ja pitää vesi laadukkaana jakeluverkoston ajan. Ensisijaiseksi desinfiointimenetelmäksi monoklooriamiinilla on liian korkea CT-arvo. Se on myös huono hapetin, eikä se silloin pysty tehokkaasti hapettamaan rautaa ja mangaania. Monoklooriamiinin avulla ei pystytä tehokkaasti kontrolloimaan veden hajua ja makua. Klooriamiinikloorauksen avulla kloorin haju on vähäistä, ja sen pysyvyys verkostossa on hyvä. [18, s. 33.] Klooriamiiniklooraus tarvitsee sata kertaa pidemmän kontaktiajan tuhotakseen saman verran patogeenejä kuin vapaa kloori [16]. Vedenpuhdistuksessa käytettävät kloorimuodot ovat yleensä kloorikaasu ( $\text{Cl}_2$ ) ja hypokloorihapokkeen suolat, kuten natriumhypokloriitti ( $\text{NaOCl}$ ) ja kalsiumhypokloriitti [ $\text{Ca(OCl)}_2$ ] [13, s. 13].

Brodthmann ja Russo julkaisivat vuonna 1979 tutkimuksen, jossa he seurasivat eri kloorausmenetelmien tehokkuutta. Klooriamiiniklooraus tuhosi tehokkaasti noin 60 % selkeytyksestä jääneestä kokonaisbakteeripopulaatiosta. Lisäksi klooriamiiniklooraus tuhosi noin 88 % koliformisista bakteereista ennen hiekkasuodatusta. Brodthmannin ja

Russon mukaan oikealla ja tehokkaalla klooriamiiniannostuksella (1,5-1,8 mg/l) saadaan 100 % patogeenisistä bakteerilajeista tuhottua sekä vähennettyä bakteerien kokonaispopulaatiota hyväksyttävälle alueelle. [16.]

Klooriamiineja valmistetaan HSY:n vedenpuhdistuslaitoksilla lisäämällä veteen natriumhypokloriitin lisäksi ammoniakkivettä [19]. Natriumhypokloriittiä syntyy, kun kloori reagoi natriumhydroksidin kanssa muodostaen sivutuotteina natriumkloridia ja vettä (kaava 8) [20]. Natriumhypokloriitti hajoaa hypokloriitti-ioniksi ja natriumioniksi, kun se liuotetaan veteen (kaava 9). Hypokloriitti-ioni sitoutuu veden kanssa ja muodostaa hypokloorihapoketta ja hydroksidi-ionin (kaava 10). Hypokloorihapoke ja hydroksidi-ioni reagoivat ammoniumionin kanssa muodostaen monoklooriamiinia ja vettä (kaava 11). [19.]



Molemmilla vedenpuhdistuslaitoksilla syötetään natriumhypokloriittia ja ammoniakkia moolisuhteella  $\text{Cl}_2:\text{N}$  1:1. Vedenpuhdistusprosessissa UV-desinfiointista tulevaan veteen syötetään erikseen samaan aikaan ammoniakkivettä ja natriumhypokloriittia.

Esimerkki syöttösuhteen laskemisesta:

Ammoniakkia ( $\text{NH}_3$ ) syötetään  $0,17 \text{ g/m}^3$ . Jotta voidaan verrata ammoniakkin syöttömäärää kloorin määrään ( $0,70 \text{ g/m}^3$ ), täytyy se muuntaa ammoniakkitypeksi ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ) (kaava 12). Moolisuhteen saa selville jakamalla syötettävän määrän moolimassalla (kaavat 13 ja 14).

$$M(\text{Cl}_2) = 70,9 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{NH}_3\text{-N}) = 14 \text{ g/mol}$$



$$c(\text{NH}_3 - \text{N}) = \frac{0,17 \text{ g/m}^3}{17 \text{ g/mol}} \cdot 14 \text{ g/mol} = 0,14 \text{ g/m}^3 \quad (12)$$

$\text{Cl}_2:\text{NH}_3\text{-N}$  painosuhde on  $0,70 \text{ g/m}^3: 0,14 \text{ g/m}^3$  eli 5:1.

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{0,70 \text{ g/m}^3}{70,9 \text{ g/mol}} = 0,009873 \text{ mol/m}^3 = 0,01 \text{ mol} \quad (13)$$

$$n(\text{NH}_3 - \text{N}) = \frac{0,14 \text{ g/m}^3}{14 \text{ g/mol}} = 0,010000 \text{ mol/m}^3 = 0,01 \text{ mol} \quad (14)$$

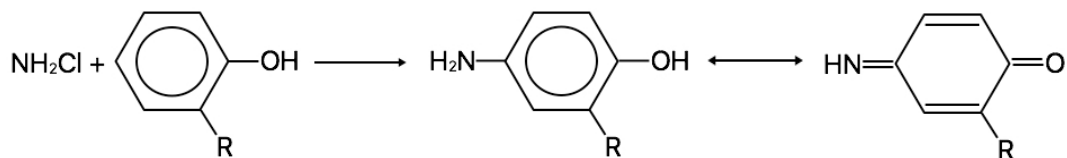
$\text{Cl}_2:\text{NH}_3\text{-N}$  moolisuhde on 0,01 mol: 0,01 mol eli 1:1.

## 4 Monoklooriamiinipitoisuuden määrittäminen

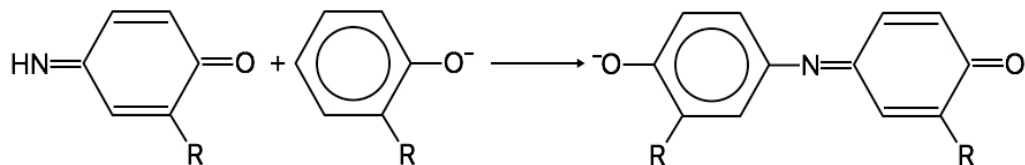
### 4.1 Analyysimenetelmän periaate

Hach 10200 -menetelmän avulla voidaan vesinäytteestä selvittää sen monoklooriamiinipitoisuus sekä vapaan ammoniakkin määrä. Menetelmä perustuu indofenolireaktioon. [17, s. 21.]

Kaava 1. Bentsokinoni monoimiinin muodostuminen



Kaava 2. Indofenolin muodostuminen



Näytteessä oleva monoklooriamiini reagoi substituoidun fenaatin kanssa muodostaen kinoni-imiiniväliuotteen (kaava 1). Kun näytteeseen lisätään syanoferraattia, kinoni-imiini kiinnittyy ylijääneeseen fenaattiin muodostaen vihreän indofenoliyhdisteen (kaava

2). Muodostuneen indofenolin määrä on verrannollinen näytteessä olevaan monoklooriamiinipitoisuuteen. Kun näytteeseen lisätään hypokloriittia, niin vapaana oleva ammoniakki sitoutuu ja muodostaa lisää monoklooriamiinia. Vertaamalla alkuperäisen näytteen värin intensiteettiä näytteeseen, johon on lisätty hypokloriittia, saa selville vapaan ammoniakkin määrän. Näytteen lämpötila vaikuttaa värireaktion tasaantumiseen kuluvaan aikaan (taulukko 1). Värireaktio pysyy stabiilina 15 minuuttia. Absorbanssi mitataan spektrofotometrillä aallonpituudella 655 nm. [17, s. 20.]

Taulukko 1. Näytteen lämpötilan vaikutus reaktioaikaan [21, s. 4–5].

Näytteen lämpötila (°C)	Reaktioaika (min)
5	10
7	9
9	8
10	8
12	7
14	7
16	6
18	5
20	5
23	2,5
25	2
> 25	2

Menetelmässä käytettävä DR2800-spektrofotometri (kuva 6) on tarkoitettu pikamenetelmien mittauksiin. Sillä voi mitata transmittanssia, absorbanssia ja pitoisuutta. Laite sisältää 50 valmista menetelmää. [22, s. 8.]

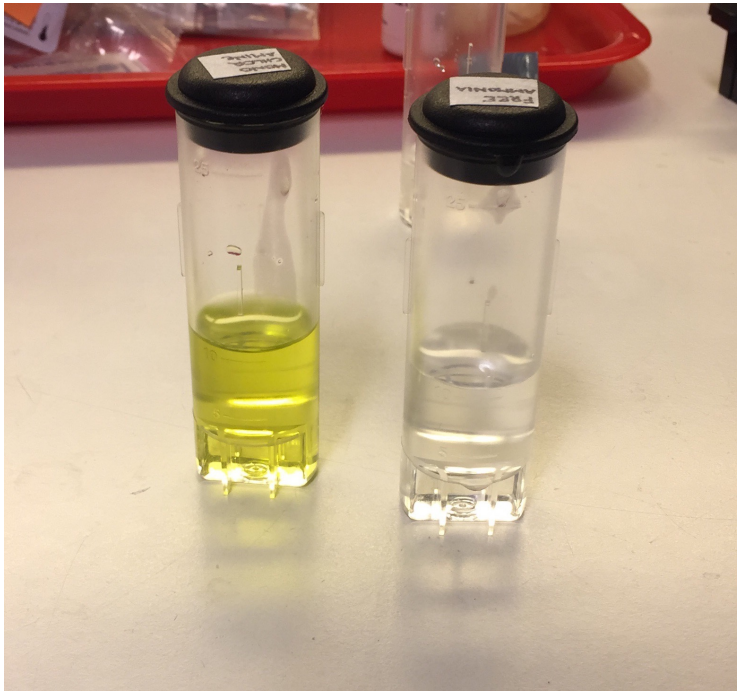


Kuva 6. DR2800-spektrofotometri

Kullakin aineella on oma valon aallonpituus, jolla aine absorboi valoa tehokkaimmin. Tämän aallonpituuden avulla voidaan laskea muun muassa ainemäärä. Mitä korkeampi on mitattavan aineen pitoisuus, sitä suurempi on myös absorbanssi. Aineen pitoisuuden saa laskettua Lambertin-Beerin kaavalla  $A = \epsilon bc$ . [23.] Säteilylähteenä DR2800-spektrofotometrillä käytetään kaasutäytteistä hehkulamppua. Spektrin kaistanleveys on  $< 8$  nm. Laitteen aallonpitoisuusalue on 340–900 nm ja sen resoluutio on 1 nm. Aallonpituuden tarkkuus on  $\pm 1,5$  nm ja toistettavuus  $< 0,1$  nm. Laitteessa on automaattinen aallonpituuden kalibrointi. [22, s. 8.]

#### 4.2 Validoinnin suoritus

Menetelmän validointia varten mitattiin määrittämis- ja toteamisraja, lineaarisuus, oikeellisuus ja mittausepävarmuus. Lisäksi vertailtiin vanhojen käytössä olevien menetelmien tuloksia uuden menetelmän tuloksiin. Näytteet mitattiin muovisissa kyveteissä (kuva 7).



Kuva 7. Muoviset näytekyvetit

Määritys- ja toteamisrajan määrittämiseksi tehtiin 20 mittausta nollanäytteistä. Nollanäytteet sisältävät ultrapuhdasta vettä ja menetelmässä käytettäviä reagensseja. Monoklooriamiinin kalibroitisuora varten tehtiin 13 standardia pitoisuusalueelle 0–2,00 mg/l. Ammoniakin kalibroitisuora varten tehtiin 10 standardia pitoisuusalueelle 0–0,50 mg/l. Oikeellisuusmittauksia varten tehtiin neljä eri sisäistä kontrollia, monoklooriamiinille pitoisuuksilla 0,25 mg/l ja 0,60 mg/l ja ammoniakille 0,10 mg/l ja 0,30 mg/l. Jokaiselle sisäiselle kontrollille tehtiin 50 mittausta. Jokaisesta näytteestä, standardista ja kontrollista tehtiin rinnakkainen mittaus, jotka syötettiin MUKit-mittausepävarmuusohjelmaan. Mittaukset tehtiin työhjeen mukaisesti (Liite 1), joka on muokattu alkuperäisestä HACH 10200 -menetelmän työhjeestä.

### 4.3 Validoinnin tulokset

#### 4.3.1 Määritys- ja toteamisraja

Määritysraja on kvantitatiivisen määrittämisen pitoisuusalaraja matriisissa mitattuna. Sille voidaan esittää epävarmuusarvio. Toteamisraja on määritettävän komponentin pienin pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi. [24, s. 13.]

Määrittäysraja saadaan kaavalla 15 ja toteamisraja kaavalla 16. Kaavan  $s$  on nollanäytteiden keskihajonta.

$$LOQ = 10 \cdot s \quad (15)$$

$$LOD = 3 \cdot s \quad (16)$$

Menetelmälle oli asetettu mittausalue, jossa määrittäysraja olisi monoklooriamiinille 0,04 mg/l ja ammoniakille 0,01 mg/l. Kahdenkymmenen rinnakkaisen nollanäytteen tuloksena monoklooriamiinin määrittäysraja on 0,05 mg/l ja toteamisraja 0,01 mg/l. Ammoniakin määrittäys- ja toteamisrajaksi tulee 0 mg/l (taulukko 2), joten käytetään valmistajan laatimaa määrittäysrajaa 0,01 mg/l.

Taulukko 2. Määrittäys- ja toteamisraja (mg/l)

Näyte	Monoklooriamiini (Cl <sub>2</sub> ) mg/l	Ammoniakki (NH <sub>3</sub> -N) mg/l
1	0,02	0,01
2	0,03	0,01
3	0,02	0,01
4	0,02	0,01
5	0,02	0,01
6	0,02	0,01
7	0,03	0,01
8	0,02	0,01
9	0,03	0,01
10	0,03	0,01
11	0,02	0,01
12	0,02	0,01
13	0,02	0,01
14	0,02	0,01
15	0,03	0,01
16	0,02	0,01
17	0,02	0,01
18	0,03	0,01
19	0,02	0,01
20	0,02	0,01
Keskihajonta	0,0047	0
Määrittäysraja	0,05	1,78E-17
Toteamisraja	0,01	5,34E-18

### 4.3.2 Lineaarisuus

Lineaarisuudella tarkoitetaan analyttisen menetelmän kykyä antaa tietyllä alueella hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio tulosten ja näytteiden tutkittavan aineen pitoisuuden välillä [24, s. 12].

DR2800-spektrofotometri ilmoittaa tulokset suoraan pitoisuutena eikä vastineena. Kalibroitisuoralla verrataan x-akselin teoreettisia pitoisuuksia y-akselin mitattuihin pitoisuuksiin. Kalibroitisuorasta saadaan suoranyhtälö (kaava 17). Residuaalikuvaajaa varten lasketaan sovite sijoittamalla suoranyhtälön x:n tilalle teoreettinen pitoisuus (kaava 18). Residuaali saadaan vähentämällä sovite mitatusta pitoisuudesta (kaava 19).

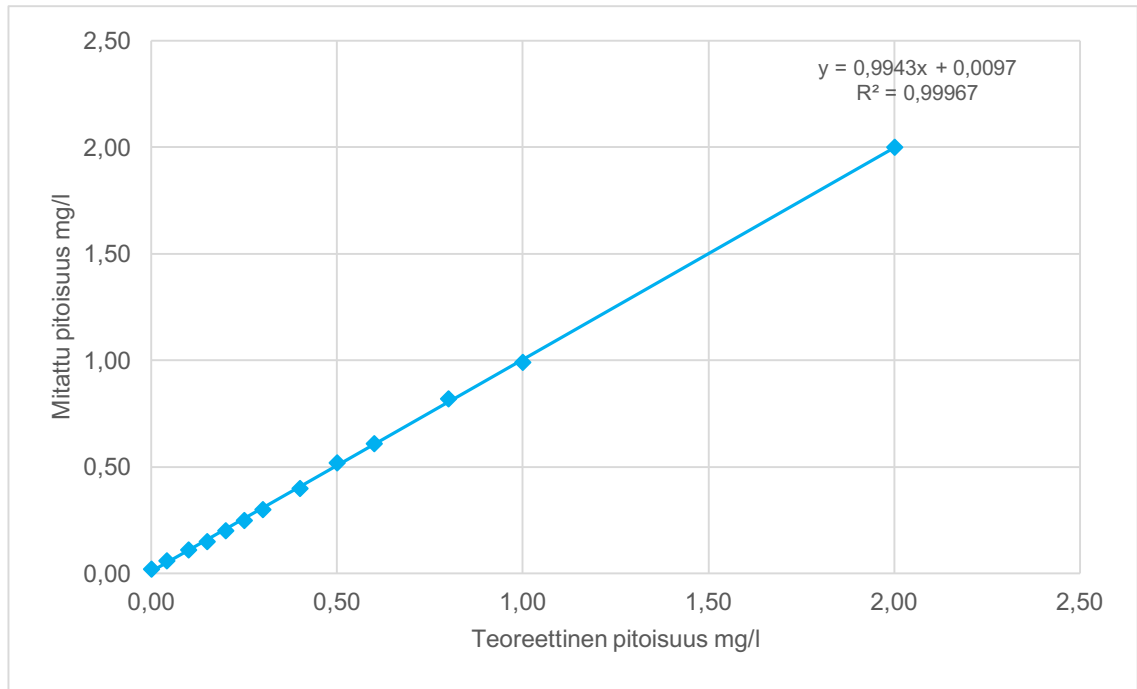
Esimerkki standardi 0,04 mg/l

$$y = 0,9943x + 0,0097 \quad (17)$$

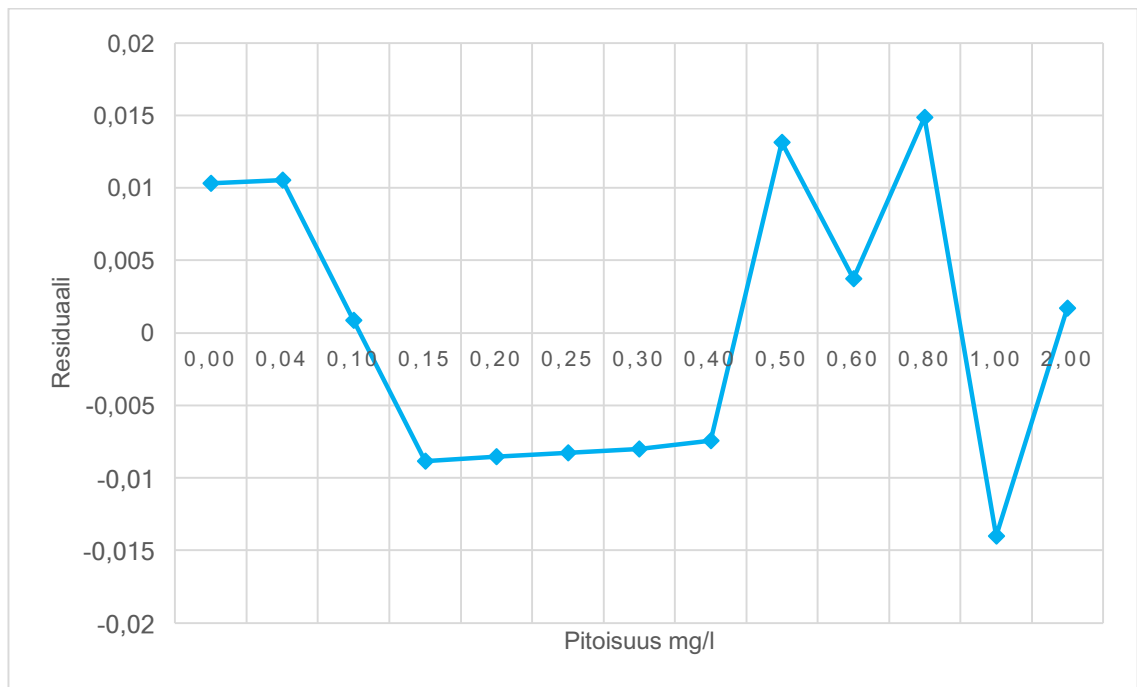
$$\text{Sovite} = 0,9943 \cdot 0,04 \text{ mg/l} + 0,0097 = 0,050 \quad (18)$$

$$\text{Residuaali} = \text{mitattu pitoisuus} - \text{sovite} = 0,06 \text{ mg/l} - 0,050 = 0,012 \quad (19)$$

Monoklooriamiinin kalibroitisuorasta (kuva 8) voidaan todeta sen olevan lineaarinen. Näytepisteet sijoittuvat suoralle. Pienimmissä pitoisuuksissa 0–0,10 mg/l mitatut pitoisuudet ovat kaikissa enemmän kuin pitoisuuden pitäisi teoreettisesti olla. Pitoisuuksissa 0,15–0,40 mg/l pitoisuus on täysin sama kuin pitoisuuden teoreettisesti tulisi olla. Suuremmissa pitoisuuksissa > 0,50 mg/l mitattu pitoisuus vaihtelee teoreettisen pitoisuuden molemmin puolin. Suoran selitysaste on 0,99967. Residuaalikuvaaja kertoo myös kalibroitisuoran lineaarisuudesta, kun näytepisteet ovat satunnaisesti x-akselin molemmilla puolilla (kuva 9).



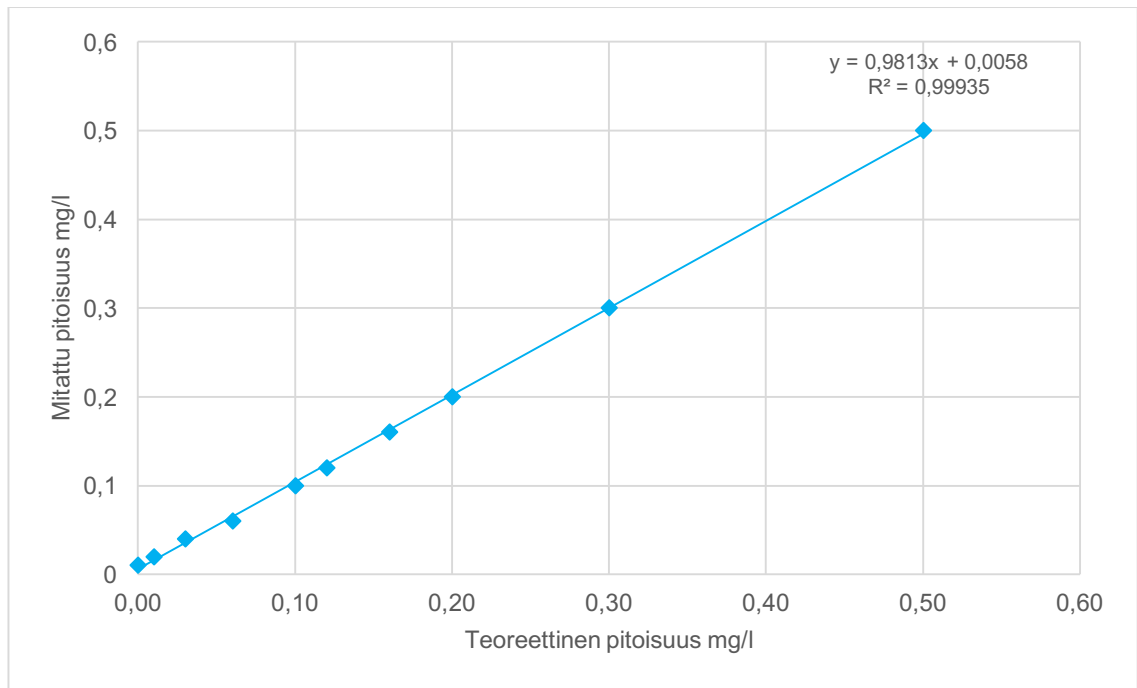
Kuva 8. Monoklooriamiinin ( $\text{Cl}_2$ ) kalibrintisuora



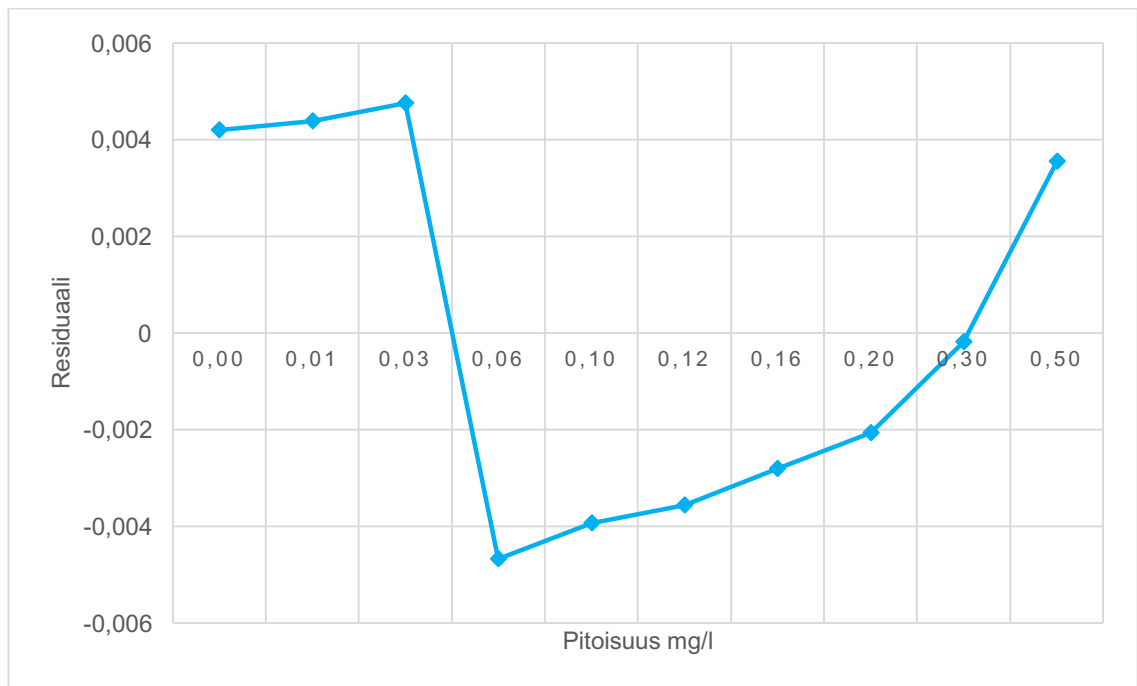
Kuva 9. Monoklooriamiinin ( $\text{Cl}_2$ ) residuaalikuvaaja

Ammoniakin kalibrintisuora (kuva 10) on myös lineaarinen ja sen selitysaste on 0,99935. Pienempien pitoisuuksien 0–0,03 mg/l mitatut pitoisuudet ovat hieman korkeampia kuin teoreettisesti pitoisuuden tulisi olla. 0,06 mg/l ja sitä suurempien pitoisuuksien

mitatut tulokset vastaavat teoreettista pitoisuutta. Residuaalikuvaajasta on tulkittavissa hyvin pienet erot mitattujen ja teoreettisten pitoisuuksien välillä (kuva 11). Residuaalikuvaajasta näkee myös paremmin, kuinka mitattaessa pienemmät pitoisuudet antavat korkeampaa pitoisuutta.



Kuva 10. Ammoniakin (NH<sub>3</sub>-N) kalibroitisuora



Kuva 11. Ammoniakin (NH<sub>3</sub>-N) residuaalikuvaaja



### 4.3.3 Oikeellisuus

Oikeellisuus määritetään suuresta mittaustulosarjasta saadun keskiarvon ja vertailuarvon yhtäpitävyydestä [25, s. 34]. Oikeellisuus määritettiin kontrollinäytteistä. Laskemalla kontrollinäytteiden keskiarvo ja keskihajonta saadaan selville suhteellinen keskihajonta (RSD-%) (kaava 20). Kontrollinäytteistä lasketaan vielä virhe-% kaavan 21 mukaisesti.

$$RSD\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (20)$$

$$Virhe - \% = \frac{\text{Teoreettinen pitoisuus} - \text{keskiarvo}}{\text{teoreettinen pitoisuus}} \cdot 100 \quad (21)$$

Taulukko 3. Monoklooriamiinikontrollien tulokset (mg/l)

	SK 0,25	SK 0,60
Näytteiden määrä	50	50
Keskiarvo (mg/l)	0,25	0,61
Keskihajonta (mg/l)	0,0083	0,0187
RSD%	3,36	3,03
Virhe-%	-0,80	2,47

Taulukoista 3 ja 4 näkee, kuinka monoklooriamiini- ja ammoniakkituloksien keskiarvot vastaavat niiden teoreettisia arvoja. Myös keskihajonta mittaustulosten välillä on hyvin pientä. Isommissa kontrollinäytteissä 0,30 mg/l ja 0,60 mg/l keskihajonta on hieman suurempaa kuin pienemmissä kontrollinäytteissä.

Taulukko 4. Ammoniakkikontrollien tulokset (mg/l)

	SK 0,10	SK 0,30
Näytteiden määrä	50	50
Keskiarvo (mg/l)	0,10	0,30
Keskihajonta (mg/l)	0,0028	0,0067
RSD%	2,82	2,23
Virhe-%	0,40	0,13

Kontrollituloksista tehtiin X-kortit (Liite 2). X-kortti perustuu kontrollitulosten jakaantumiseen teoreettisen arvon ympärille [25, s.14]. Näytteiden rinnakkaismäärytyksien tulosten välistä eroa seurataan R%-kortilla (Liite 3). R%-korteissa on korkeampia piikkejä, jotka ylittävät rajat. Korkeat piikit johtuvat näytteistä, joiden pitoisuudet ovat hyvin pieniä.

#### 4.3.4 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus on mittaustulokseen liittyvä muuttuja. Mittausepävarmuus kuvaa mitattujen arvojen hajontaa, jotka voivat vaikuttaa mittaussuureeseen. Mittausepävarmuutta voidaan pitää kvantitatiivisena arviona tarkkuuden käsitteelle. [25, s. 34.]

Mittausepävarmuus määritettiin MUKIT-mittausepävarmuusohjelman avulla. Ohjelmaan syötettiin viidenkymmenen rutiinireplikaatin rinnakkaistulokset ja viidenkymmenen kontrollinäytteen tulokset. Ohjelma määrittäi laboratorion sisäisen uusittavuuden (kaava 22), menetelmän ja laboratorion harhan (kaava 23), yhdistetyn standardiepävarmuuden (kaava 24) ja laajennetun epävarmuuden (kaava 25).

$$u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} \quad (22)$$

$$u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(C_{ref_1})^2} \quad (23)$$

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad (24)$$

$$U = 2 \cdot u_c \quad (25)$$

Ennen kun ohjelma laski mittausepävarmuuden, tuli itse laskea varmennetun vertailumateriaalin pitoisuuden standardiepävarmuus. Varmennetun standardin sertifikaatissa lukee sen tarkkapitoisuus ja epävarmuus. Jos standardia ei laimenna, voi epävarmuuden laskea suoraan kaavalla 26. Jos standardin valmistaa itse tai laimentaa varmennetun standardin, täytyy epävarmuuteen ottaa huomioon mahdolliset laimennukseen ja valmistukseen liittyvät epävarmuudet. [26, s. 18.]

$$u(C_{ref}) = \frac{\text{varmennetun arvon luottamusväli}/1,96}{\text{varmennettu pitoisuus}} \cdot 100 \quad (26)$$

Mittapullon epävarmuus (kaava 27) määritettiin valmistajan ilmoittamalla epävarmuudella sekä punnitsemalla ja täyttämällä mittapullo vedellä kymmenen kertaa. Punnitustulosten otoskeskihajontaa voidaan käyttää standardiepävarmuutena. Pipetin epävarmuus laskettiin samalla kaavalla. Pipetin valmistajan epävarmuuden lisäksi punnittiin pipetoitava tilavuus kymmenen kertaa.

Mittapullon tai pipetin yhdistetty epävarmuus =

$$\sqrt{\left(\frac{\text{valmistajan ilmoittama epävarmuus}}{\sqrt{6}}\right)^2 + (\text{otoskeskihajonta})^2} \quad (27)$$

Taulukko 5. Monoklooriamiinin mittausepävarmuudet MUKit-ohjelmalla

**Lasketut mittausepävarmuudet**

Pitoisuusalue (mg/l)	Uusittavuuden määrittäminen	u(Rw) (%)	Harhan määrittäminen	u(bias) (%)	Yhdistetty standardiepävarmuus (%)	Laajennettu mittausepävarmuus (%)
0,04-0,35	Kontrollinäytteistä ja rutiininäytteiden rinnakkaistuloksista	4,33	Varmennetun vertailumateriaalin tai kontrollinäytteen tuloksista	1,08	4,46	9
0,35-2,1	Kontrollinäytteistä ja rutiininäytteiden rinnakkaistuloksista	3,17	Varmennetun vertailumateriaalin tai kontrollinäytteen tuloksista	2,57	4,08	9

Taulukossa 5 on monoklooriamiinin mittausepävarmuudet kahdelle eri pitoisuusalueelle. Laboratorion harha on pienemmissä pitoisuuksissa isompi (4,33%) kuin isommissa pitoisuuksissa (3,17 %). Laajennettu mittausepävarmuus on molemmissa pitoisuuksissa 9 %.

Taulukko 6. Ammoniakin mittausepävarmuudet MUKit-ohjelmalla

**Lasketut mittausepävarmuudet**

Pitoisuusalue (mg/l)	Uusittavuuden määrittäminen	u(Rw) (%)	Harhan määrittäminen	u(bias) (%)	Yhdistetty standardiepävarmuus (%)	Laajennettu mittausepävarmuus (%)
0-0,11	Kontrollinäytteistä ja rutiininäytteiden rinnakkaistuloksista	3,95	Varmennetun vertailumateriaalin tai kontrollinäytteen tuloksista	1,75	4,32	9
0,11-0,5	Kontrollinäytteistä ja rutiininäytteiden rinnakkaistuloksista	2,71	Varmennetun vertailumateriaalin tai kontrollinäytteen tuloksista	1,94	3,33	7

Taulukossa 6 on ammoniakin mittausepävarmuudet kahdelle eri pitoisuusalueelle. Laboratorion harha on myös ammoniakituloksissa pienemmissä pitoisuuksissa vähän isompi (3,95 %) kuin isommissa pitoisuuksissa (2,71 %). Laajennettu mittausepävarmuus on pienemmissä pitoisuuksissa 9 % ja isommissa pitoisuuksissa 7 %. Tarkemmat MUKit-tulokset liitteessä 4.

#### 4.3.5 Menetelmävertailu

Mitattiin 31 näytettä uudella menetelmällä ja vanhalla kokonaisammoniakin pikamenetelmällä. Verrattiin ammoniakkipitoisuuksia eri menetelmien välillä. Monoklooriamiinipitoisuutta ei voitu verrata vanhaan kokonaiskloorimenetelmään t-testillä, koska uusi menetelmä mittaa vain sidotun kloorin määrän. Seurattiin, että monoklooriamiinipitoisuus on sama tai pienempi kuin kokonaisklooripitoisuus. Vertaamalla pitoisuuksia saatiin selville vapaan kloorin pitoisuus.

Mittaustuloksista (liite 5) ilmenee pitoisuuksien vähäiset erot eri menetelmien välillä. Mittaustuloksista tehtiin t-testi, jossa verrattiin, eroavatko menetelmät tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95 %.

Taulukko 7. T-testi ammoniakkipitoisuuksien tulosten välillä.

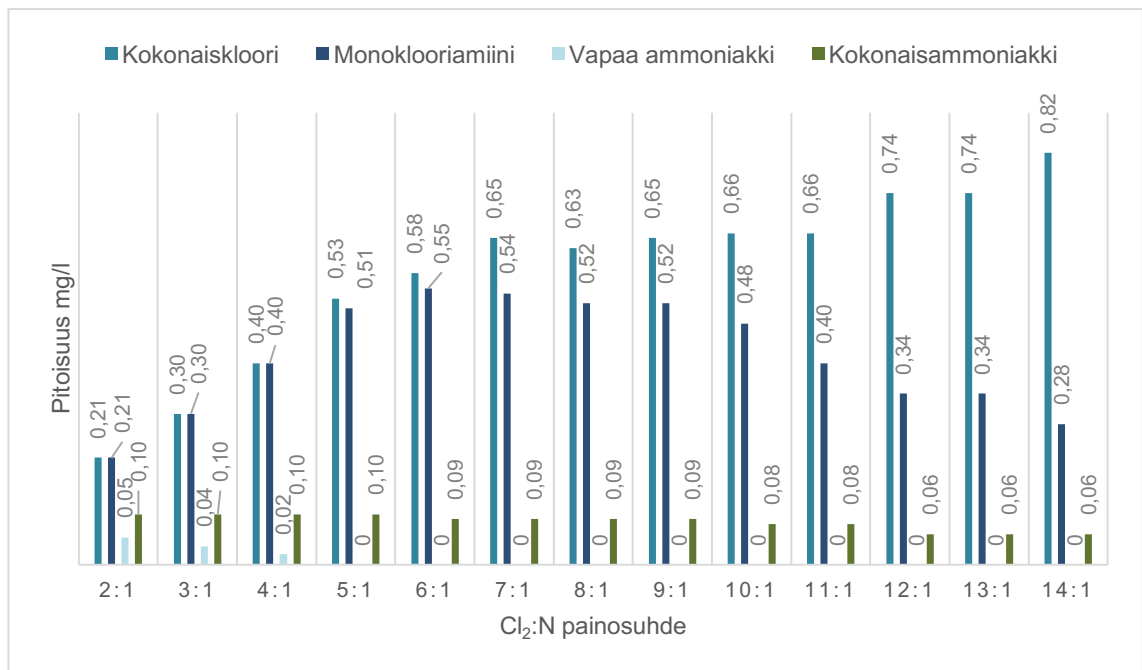
	Muuttuja 1	Muuttuja 2
Keskiarvo	0,127096774	0,12483871
Varianssi	0,001334624	0,001352473
Havainnot	31	31
Yhdistetty varianssi	0,001343548	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	60	
t Tunnusluvut	0,242535625	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,404596159	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,670648865	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,809192318	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,000297822	

T-testi (taulukko 7) antoi menetelmien erolle t-lasketuksi arvoksi 0,24 ja t-kriittiseksi arvoksi 2,00. Koska t-laskettu on pienempi kuin t-kriittinen, ei menetelmien tulokset eroa tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95 %.

## 5 Monoklooriamiinin muodostuminen ja säilyvyys

### 5.1 Kloori-ammoniakkipainosuhteen vaikutus

Valmistettiin kloori- ja ammoniakkistandardeista kontrollinäytteitä, joilla oli eri Cl<sub>2</sub>:N painosuhte. Mittauksissa vertailtiin kloori-ammoniakkipainosuhteen vaikutusta monoklooriamiinipitoisuuteen. Kaikkiin kontroleihin lisättiin saman verran ammoniakkia. Klooria lisättiin painosuhteen mukaan. Tuloksista (kuva 12) näkyy, kuinka pienimmässä painosuhteessa 2:1 kaikki vapaa kloori on sitoutunut monoklooriamiiniksi, mutta jäljelle jää vapaata ammoniakkia. Painosuhteen kasvaessa monoklooriamiinipitoisuus kasvaa ja vapaan ammoniakkin pitoisuus pienenee. Painosuhteen 5:1 jälkeen vapaata ammoniakkia ei jää enää jäljelle, vaan kaikki veteen syötetty ammoniakki sitoutuu monoklooriamiiniksi. Tällöin kloori-ammoniakkimoolisuhde on 1:1. Painosuhteen 5:1 jälkeen kokonaisammoniakkipitoisuus lähtee hieman laskuun.



Kuva 12. Kloori-ammoniakkipainosuhteen vaikutus monoklooriamiinipitoisuuteen

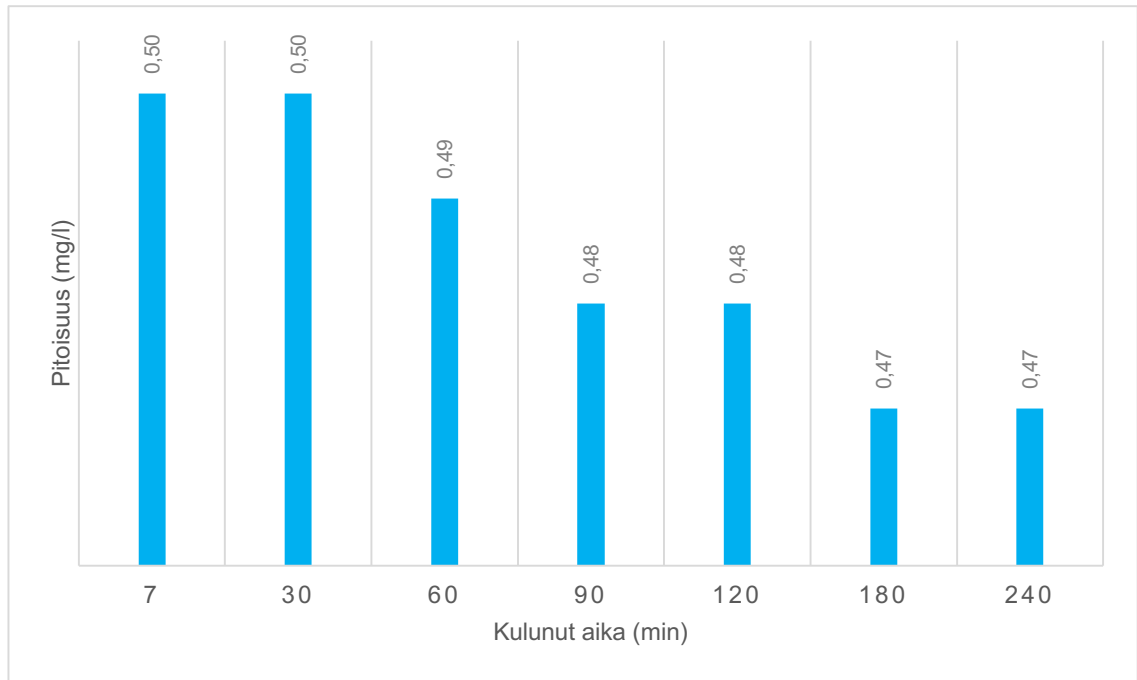
Monoklooriamiinipitoisuuden ei tulisi kasvaa enää painosuhteen 5:1 jälkeen, koska kaikki vapaa ammoniakki on sitoutuneena jo painosuhteessa 5:1. Tuloksissa pitäisi myös näkyä *breakpoint*-kohta 7:1 painosuhteen jälkeen. Mitään selkeää laskua ei näy

kokonaiskloorissa eikä kokonaisammoniakissa. Kokonaiskloori laskee hieman painosuhteen 8:1 kohdalla ja lähtee sen jälkeen nousuun. Jos tämä olisi *breakpoint*-kohta, tulisi kokonaisammoniakkipitoisuuden olla nollassa. *Breakpoint*-kohdan jälkeen monoklooriamiinia ei tulisi olla juuri lainkaan. Tuloksiin ja kuvaajan muotoon vaikuttavat kuitenkin vahvasti lämpötila, pH ja aika, joten kaikissa tilanteissa ei ole nähtävissä niin selkeää *breakpoint*-kohtaa. Mahdollisesti kontrollinäytteiden alhaiset pitoisuudet vaikuttavat kuvaajan muotoon. Isommissa pitoisuuksissa voi näkyä *breakpoint*-kohta selkeämmin.

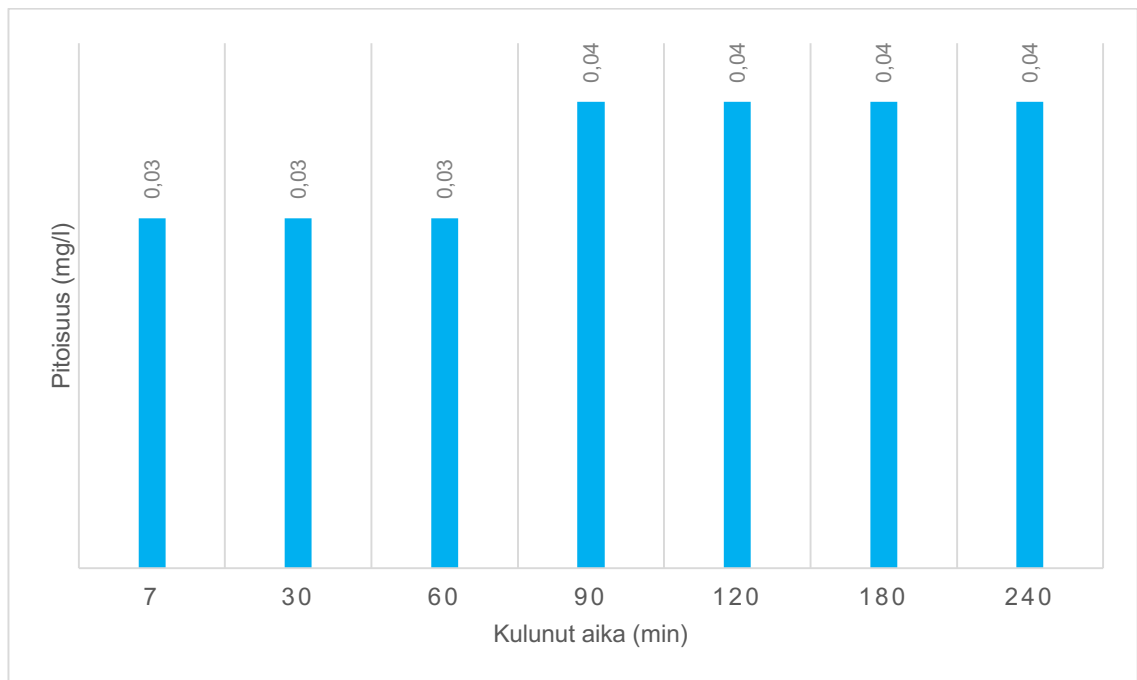
## 5.2 Ajan vaikutus yhdisteen stabiilisuuteen

Tarkasteltiin, kuinka kauan monoklooriamiini pysyy stabiilina näytteenotosta. Näyte otettiin Pitkälän käyttölaboratorion hanasta puhtaaseen lasipulloon, josta tehtiin mittauksia neljän tunnin aikana seitsemän kertaa. Näytteet mitattiin noin 20 °C:isena ja näytteistä tehtiin rinnakkaiset mittaukset.

Kuvan 13 tuloksista nähdään, kuinka monoklooriamiinipitoisuus alkaa laskea, kun on kulunut tunti näytteen valmistuksesta. Kuvasta 14 voi nähdä, kuinka tunnin jälkeen myös vapaan ammoniakin pitoisuus kasvaa. Vapaan ammoniakin tulokset tukevat monoklooriamiini tuloksia, joissa monoklooriamiini alkaa hajota tunti näytteen valmistuksen jälkeen.



Kuva 13. Ajan vaikutus monoklooriamiinipitoisuuteen



Kuva 14. Ajan vaikutus vapaan ammoniakkin pitoisuuteen

Monoklooriamiinipitoisuus ei kuitenkaan laske merkittävästi neljän tunnin aikana. Mittauksien perusteella voidaan sanoa, että näytteet olisi hyvä mitata mahdollisimman

nopeasti heti näytteenoton jälkeen. Myös Hach suosittelee 10200-menetelmässään mitaamaan näytteen heti näytteenoton jälkeen.

### 5.3 Monoklooriamiinin muodostuminen vedenpuhdistuslaitoksilla

Selvitettiin monoklooriamiinin muodostumista ja hajoamista eri vedenpuhdistuslaitoksilla toistomittauksin ammoniakki- ja hypokloriittisyöttöjen jälkeen. Näytteitä otettiin molemmilta laitoksilta jälkikemikaloinnista, joka sijaitsee heti ammoniakki- ja hypokloriittisyöttöjen jälkeen sekä puhtasvesialtaista ja talousvesilinjasta. Lisäksi Pitkälkoskella otettiin näyte vielä käyttölaboratorion hanasta. Näytteet otettiin puhtaisiin lasipulloihin ja mitattiin tunnin sisällä näytteenotosta. Syöttösuhteita muokkaamalla tarkasteltiin vaikutusta monoklooriamiinin pitoisuuteen.

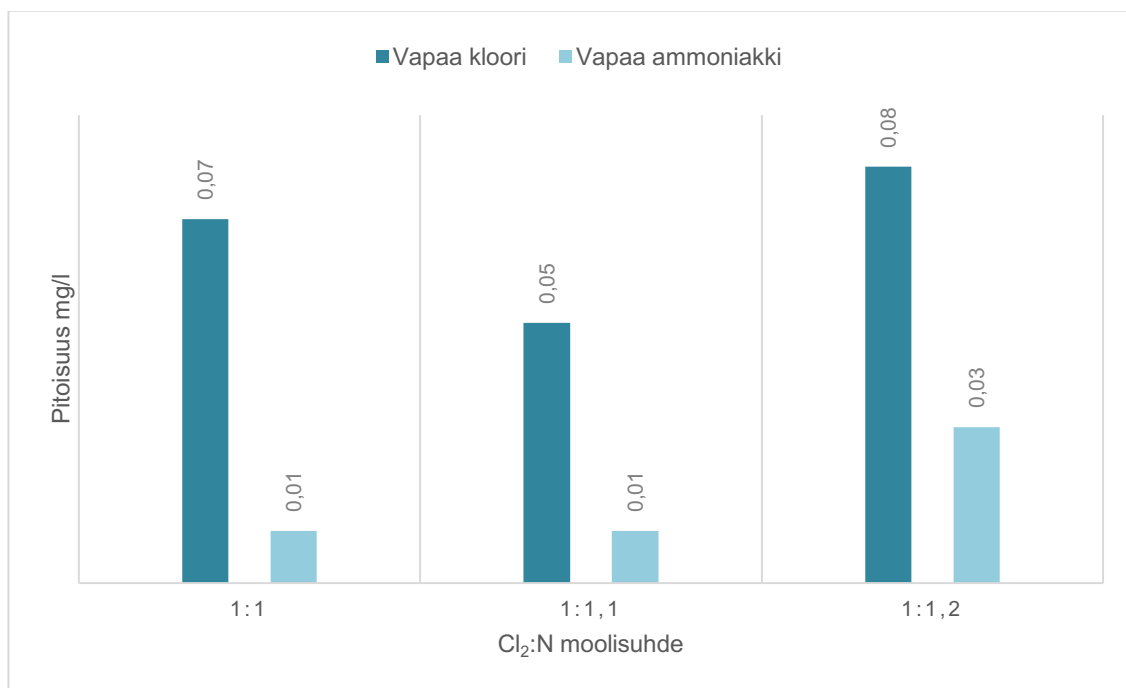
#### 5.3.1 Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitos

Lähtötilanteessa Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksella natriumhypokloriitti- ja ammoniakki- syöttöjen moolisuhteet olivat 1:1 ja painosuhteet 5:1. Veden pH-arvo oli noin 7,1 ja lämpötila noin 9 °C, kun natriumhypokloriittia ja ammoniakkiä syötettiin veteen. Syöttöjen jälkeen veden pH nostettiin kalkin avulla arvoon 8,5. Tämä tarkoittaa, että veden pH ei ole optimaalinen monoklooriamiinin syntymiselle. Mittaustulokset osoittivat, että veteen jäisi vielä vapaata klooria 0,07 mg/l, vaikka teoreettisesti moolisuhteen ollessa 1:1 kaiken vapaan kloorin ja ammoniakkin tulisi sitoutua. Vapaa klooripitoisuus saatiin, kun mitattiin jälkikemikalointinäytteestä kokonaiskloori- ja monoklooriamiinipitoisuus ja laskettiin niiden erotus. Kun tarkastellaan pH:n vaikutusta monoklooriamiinin muodostumiselle teoreettisella tasolla, kuvan 5 perusteella pH arvossa 7,1 syntyisi hieman diklooriamiinia. Tässä tapauksessa mittaustulosten monoklooriamiiniksi sitoutumaton kloori voisi mahdollisesti olla sitoutuneena diklooriamiiniksi. Vanhassa kaupungissa nostettiin ammoniakkin syöttömäärää hieman ylöspäin, ensimmäiseksi moolisuhteeseen 1:1,1 ja sen jälkeen vielä 1:1,2 ja seurattiin vaikutusta monoklooriamiinipitoisuuteen.

Mittaustulosten perusteella (kuva 15) ammoniakkin syöttömäärän lisääminen ei vähentänyt vapaan kloorin määrää niin kuin oletettiin, mutta nosti vapaan ammoniakkin pitoisuutta. Sen sijaan, että vapaa kloori olisi sitoutunut monoklooriamiiniksi, moolisuhteessa 1:1,2 vapaan kloorin määrä kasvoi, vaikka vapaata ammoniakkiä oli enemmän. Tuloksista voidaan tällöin päätellä, että vedessä esiintyy todennäköisesti hyvin pienenä



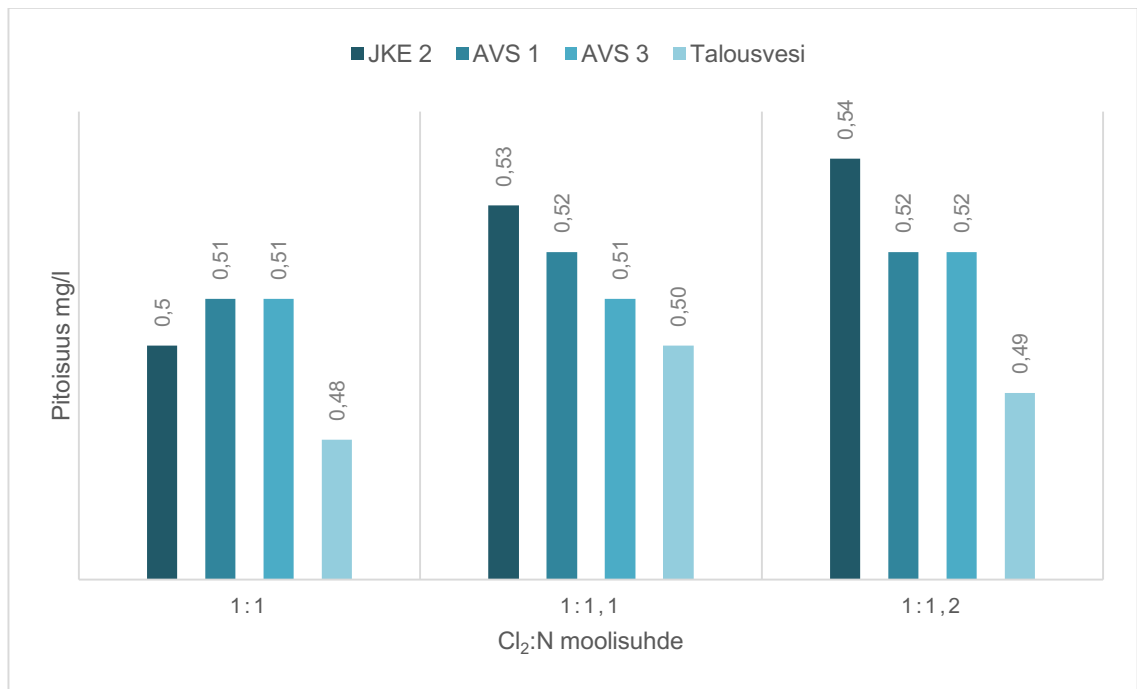
määränä diklooriamiinia, joka esiintyy mittaustuloksissa jäljelle jääneenä kloorina ja ammoniakkinä. Diklooriamiini on hyvin labiili ja hajoaa hyvin nopeasti. Tämä näkyy myös vedenpuhdistusprosessin tuloksista. Talousvesilinjalla vedenpuhdistusprosessin loppuvaiheessa on enää hyvin pieni määrä diklooriamiinia. Syöttösuhteita ei voida verrata suoranaisesti, sillä natriumhypokloriittisyötön määrä vaihtelee merkittävästi, jonka takia vapaan kloorin määrä myös kasvaa. Pitoisuudet ovat hyvin pieniä, joten vaihtelut voivat johtua myös menetelmän mittaasepävarmuudesta.



Kuva 15. Vapaan kloorin ja ammoniakin pitoisuudet eri moolisuhteilla

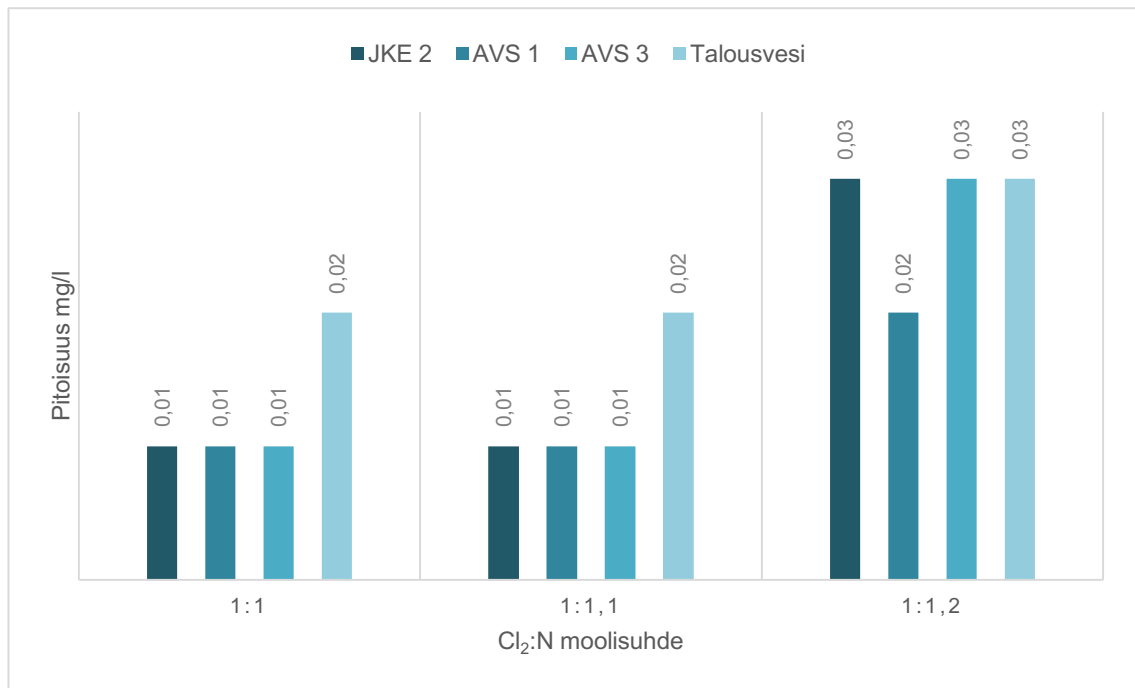
Mittaustuloksista (kuva 16) voi huomata, kuinka monoklooriamiinin pitoisuus kasvaa, kun ammoniakin syöttöä lisätään. Pitoisuuden ei tulisi kuitenkaan nousta, koska moolisuhteessa 1:1 kaiken kloorin tulisi olla jo sitoutuneena. Ainoastaan vapaan ammoniakin pitoisuuden tulisi kasvaa. Monoklooriamiinipitoisuuksien eroihin vaikuttaa vahvasti natriumhypokloriitin syötön epätasaisuus. Kun mittauksia suoritettiin, oli natriumhypokloriitin syöttö hyvin epätasaista. Monoklooriamiinin tuloksista näkee, kuinka pitoisuus laskee veden edetessä prosessissa. Moolisuhteessa 1:1 heti natriumhypokloriitti- ja ammoniakisyöttöjen jälkeen monoklooriamiinipitoisuus on pienempi kuin seuraavassa kahdessa näytteenottoaikaissa. Tämä 0,01 mg/l ero johtuu todennäköisesti mittaasepävarmuudesta tai natriumhypokloriittisyötön epätasaisuudesta. Voi olla myös, että ammoniakki ja

natriumhypokloriitti eivät olleet sekoittuneet vielä tarpeeksi keskenään ensimmäisen näytteenottopisteen kohdalla.



Kuva 16. Vanhankaupungin monoklooriamiinipitoisuudet eri moolisuhteille

Ammoniakin ja kloorin syötöstä veden matka talousvesilinjalle kestää noin kuusi tuntia riippuen virtaamisnopeuksista. Näytteitä otettaessa on mahdotonta saada samaa vettä jokaiselta näytteenottopisteeltä niin, että tuloksia voitaisiin verrata suoraan. Natriumhypokloriitin syöttömäärä vaihtelee hyvin paljon vaikuttaen kokonaiskloori- ja monoklooriamiinipitoisuuksiin merkittävästi. Prosessin eri vaiheista otettujen näytteiden tuloksista voidaan todeta, että monoklooriamiinia on eniten heti syöttöjen jälkeen ja alkaa siitä laskea kohti talousvettä. Tuloksista voidaan myös huomata, kuinka monoklooriaminiin hajotessa syntyy vapaata ammoniakkia (kuva 17).



Kuva 17. Vanhankaupungin vapaan ammoniakkin tulokset eri moolisuhteilla

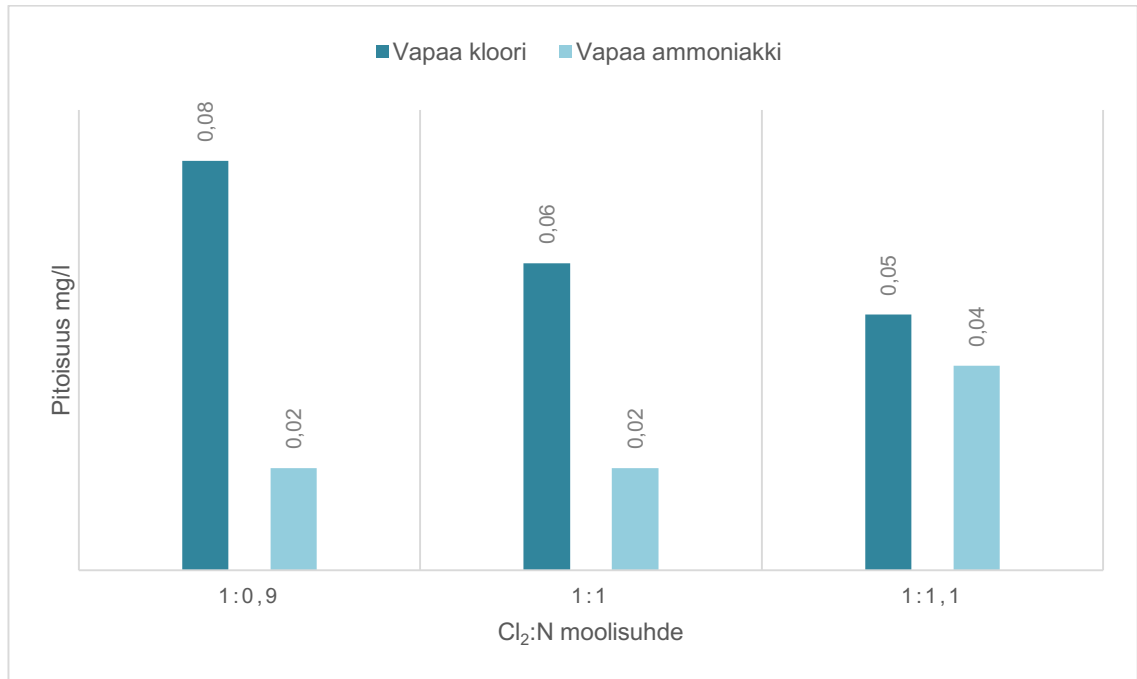
Taulukoissa olevat moolisuhteet on laskettu natriumhypokloriitti- ja ammoniakkisyöttöjen asetettujen arvojen mukaan. Nämä eivät välttämättä pidä paikkaansa todellisuudessa, koska natriumhypokloriitin syöttö ei ole tasaista.

### 5.3.2 Pitkäkosken vedenpuhdistuslaitos

Pitkäkoskella mittausten alkaessa natriumhypokloriitti- ja ammoniakkisyöttöjen moolisuhte oli 1:1 ja painosuhte 5:1. Syöttökohdassa veden pH-arvo oli noin 6,5 ja lämpötila noin 9 °C. Kuvan 5 perusteella Pitkäkosken vedenpuhdistuslaitoksella syntyisi hieman enemmän diklooriamiinia kuin Vanhassakaupungissa alhaisemman pH-arvon takia. Moolisuhteen 1:1 tuloksista huomasi, että veteen jäi vielä vapaata ammoniakkia ja klooria. Tulokset viittaavat diklooriamiinin muodostumiseen. Tämän jälkeen ammoniakkin syöttöä nostettiin moolisuhteeseen 1:1,1, jonka jälkeen se laskettiin moolisuhteeseen 1:0,9. Ammoniakin syöttöä muutettiin ja tarkasteltiin, onko jäljelle jäänyt kloori vapaata klooria vai sitoutunutta diklooriamiiniksi.

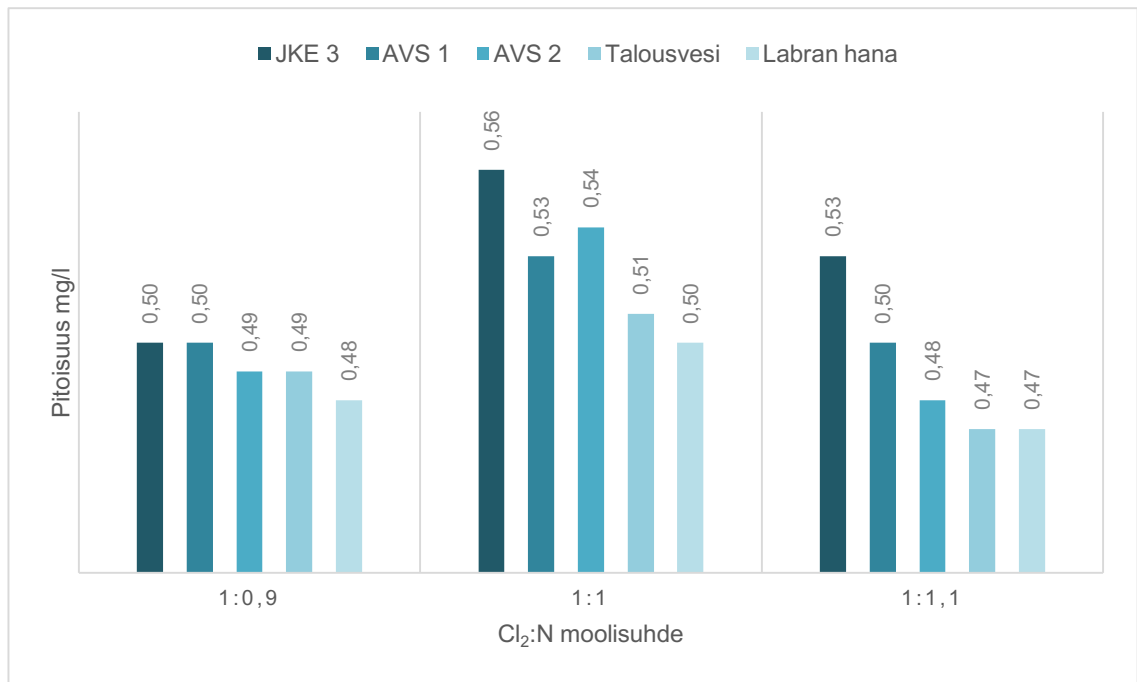
Mittaustuloksissa (kuva 18) vapaan kloorin pitoisuus laski sen mukaan, mitä enemmän vapaata ammoniakkia syötettiin. Vapaan kloorin pitoisuus ei kuitenkaan vähentynyt merkittävästi, vaikka vapaan ammoniakkin pitoisuus kasvoi. Moolisuhteessa 1:0,9 vapaan kloorin määrä kasvoi, mutta vapaan ammoniakkin määrä ei laskenut. Tämä viittaa siihen,

että jäljelle jääneet kloori ja ammoniakki ovat sitoutuneena diklooriamiiniksi alhaisen pH-arvon takia, eivätkä sen takia sitoudu monoklooriamiiniksi. Pitkälkosken laboratorion hanaasta tulevasta vedestä on paikoin havaittu lieviä makuhaittoja. Makuhaitat viittaavat myös vedessä olevaan diklooriamiiniin. Diklooriamiini hajoaa myös erittäin nopeasti, joten makuhaitat eivät ylety vedenpuhdistuslaitoksen ulkopuolelle.



Kuva 18. Vapaan ammoniakkin ja kloorin muutokset eri moolisuhteilla

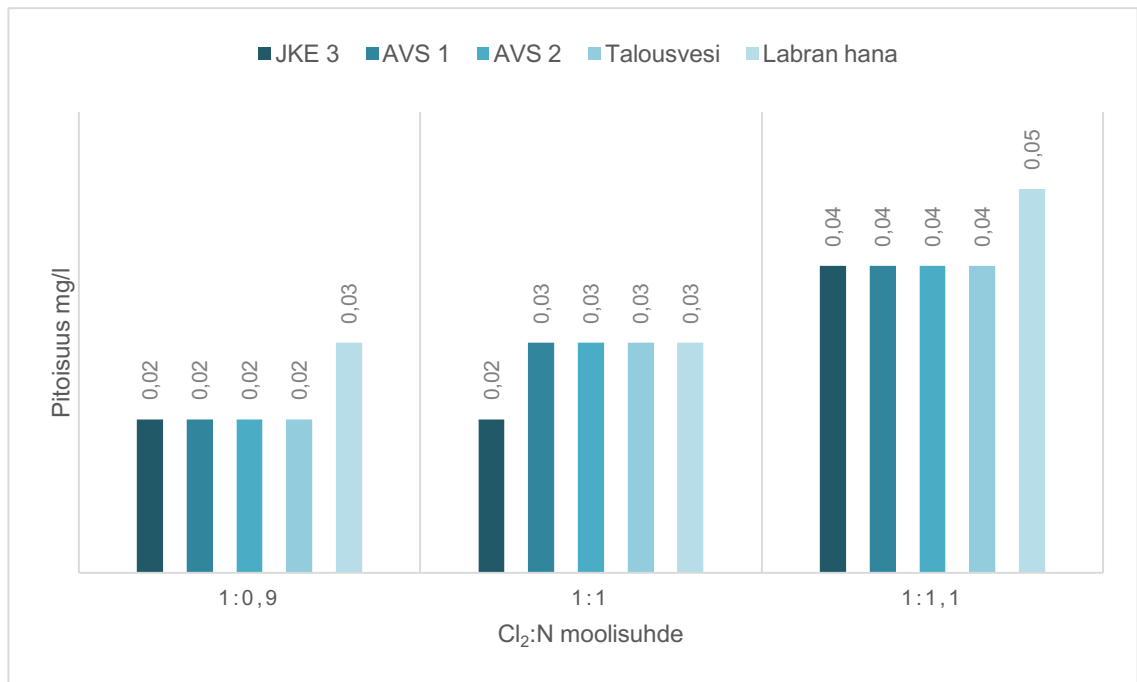
Pitkälkosken monoklooriamiinipitoisuuksia tarkasteltaessa (kuva 19) voidaan todeta natriumhypokloriittisyötön vaikuttavan myös tämän vedenpuhdistuslaitoksen tuloksiin. Moolisuhteissa 1:0,9 ja 1:1,1 on sama kokonaisklooripitoisuus, joten oletettavasti niihin olisi syötetty saman verran myös natriumhypokloriittia. Kun näitä kahta moolisuhdetta vertaa, vastaavat mitatut tulokset teoreettista monoklooriamiinin muodostumista. Jos suhteuttaa moolisuhteen 1:1 tulokset samaan kokonaiskloorimäärään, menevät nämäkin mittaustulokset samassa linjassa muiden kanssa.



Kuva 19. Pitkääkosken vedenpuhdistusprosessin monoklooriamiinitulokset

Pitkääkoskella natriumhypokloriitti- ja ammoniakkisyöttöjen jälkeen tapahtuva sekoitus ei ollut päällä, kun mitattiin moolisuhteella 1:1. Tästä saattaa johtua myös kyseisen moolisuhteen monoklooriamiinipitoisuuden vaihtelu vedenpuhdistusprosessin edetessä. Monoklooriamiinipitoisuuden pitäisi laskea veden edetessä pidemmälle, mutta moolisuhteessa 1:1 monoklooriamiinipitoisuus nousee hieman toisessa alavesisäiliössä. Eri moolisuhteiden monoklooriamiinipitoisuudet laskevat myös eri tahtiin. Tämä voi johtua veden virtaamien vaihteluista. Mitä kovempaa vesi virtaa vedenpuhdistusprosessin läpi, sitä vähemmän aikaa monoklooriamiinilla on hajota prosessissa. Kun tarkasteltiin veden virtaamia, eivät muutokset virtaamissa olleet suuria, mutta ne menivät samassa linjassa monoklooriamiinipitoisuuden kanssa. Tuloksien monoklooriamiinipitoisuudet ja pitoisuuserot ovat kuitenkin hyvin pieniä ja pitoisuuksien vaihtelu voi johtua menetelmien mittauserävarmuudesta.

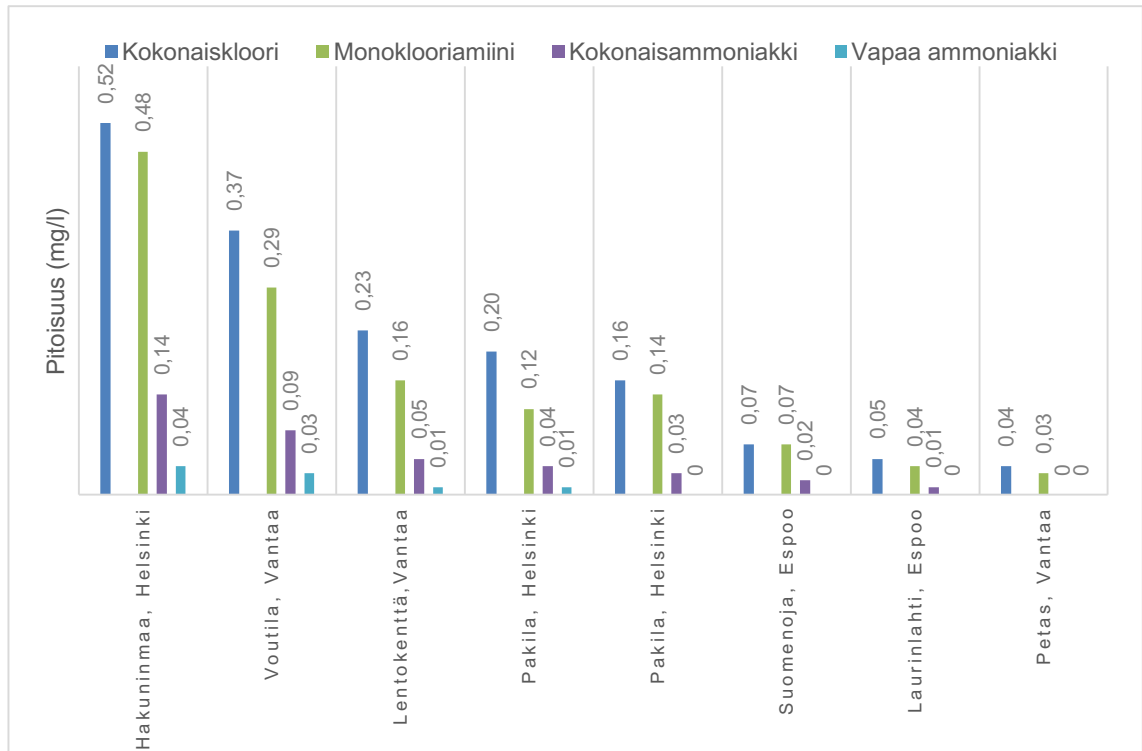
Vapaan ammoniakin tulokset (kuva 20) vastaavat moolisuhteelle ominaista käyttäytymistä. Kun ammoniakkia syötetään suhteessa enemmän kuin klooria, jää veteen vapaata ammoniakkia myös enemmän. 1:1,1 moolisuhteen tuloksissa näkyy, että laboratorion hanasta otetussa näytteessä vapaan ammoniakin määrä on noussut. Tämä tarkoittaa, että monoklooriamiini on alkanut hajota.



Kuva 20. Pitkåkosken vedenpuhdistusprosessin vapaan ammoniakkin tulokset

#### 5.4 Yhdisteen säilyvyys jakeluverkostossa

Mitattiin jakeluverkostonäytteitä Helsingin, Espoon ja Vantaan alueilta. Näytteistä mitattiin monoklooriamiinipitoisuus, vapaan ja kokonaisammoniakkin pitoisuudet sekä eri menetelmällä kokonaisklooripitoisuus. Näytteet kerättiin puhtaisiin lasipulloihin ja mitattiin tunnin sisällä näytteenotosta.



Kuva 21. Vesijohtoverkostonäytteiden tulokset

Kuvasta 21 huomaa, että mitä pidemmälle vesilaitoksesta vesi kulkeutuu, sitä pienempi on monoklooriamiinipitoisuus. Tuloksista näkee myös, kuinka monoklooriamiini hajoaa, ja syntyy vapaata klooria. Vapaa kloori haihtuu nopeasti, joten vapaan kloorin pitoisuus ei nouse tasaisesti samaa tahtia kuin monoklooriamiini hajoaa. Klooripitoisuuteen vaikuttaa myös vahvasti putkistossa olevat bakteerit. Bakteerit kuluttavat klooria paljon, joten vaikka näyte otettaisiin läheltä vedenpuhdistuslaitosta, voi monoklooriamiinipitoisuus olla hyvin alhainen. Vapaata ammoniakkia ei ole kuin vedenpuhdistuslaitoksen lähistöllä ja sielläkin hyvin pieninä pitoisuuksina.

## 6 Yhteenveto

Menetelmä monoklooriamiinin ja vapaan ammoniakin määrittämiseksi on validointimitausten perusteella luotettava ja se voidaan ottaa käyttöön. Standardit sijoittuivat tasaisesti kalibrointisuoralle. Kontrollinäytteissä oli hyvin pientä hajontaa ja ne vastasivat suurilta osin teoreettista pitoisuutta. MUKit-tulosten perusteella ei esiintynyt suurta mitausepävarmuuseroa pienten ja suurten pitoisuuksien välillä. T-testin mukaan ammoniakin vanhan menetelmän ja uuden menetelmän tulokset eivät eroa tilastollisesti

merkitsevästi luottamustasolla 95 %. Näytteenotosta kulunut aika vaikuttaa monoklooriamiinipitoisuuteen. Mittausten perusteella näytteet tulee mitata heti näytteenoton jälkeen tai viimeistään tunnin kuluttua näytteenotosta, jotta tulokset ovat luotettavia.

Vedenpuhdistuslaitosten tuloksien (Liite 6 ja 7) perusteella voidaan todeta, että monoklooriamiiniksi sitoutumaton ammoniakki ja kloori sitoutuvat todennäköisesti diklooriamiiniksi alhaisen pH-arvon takia. Molemmilla vedenpuhdistuslaitoksilla on ammoniakkin ja natriumhypokloriitin syötön kohdalla optimaalista aluetta alhaisempi pH-arvo. Myöhemmin syöttöjen jälkeen veden pH-arvo nostetaan kalkkiveden avulla arvoon 8,5. Diklooriamiinia syntyy kuitenkin hyvin vähän ja se hajoaa nopeasti, joten siitä ei ole varsinaisesti haittaa. Pitkälän vedenpuhdistuslaitoksella on havaittu vedessä pientä makuhaittaa, joka myös viittaa diklooriamiiniin. Vanhassakaupungissa syntyy vähemmän diklooriamiinia, eikä vedessä ole havaittu makuhaittaa. Kalkkivettä tulisi syöttää ennen natriumhypokloriitti- ja ammoniakkisyöttöjä, jotta pH-arvo olisi optimaalinen monoklooriamiinin syntymiselle. Tällöin natriumhypokloriitti- ja ammoniakkisyöttöjen kohdalla pH-arvo olisi noin 8,5 ja kaiken kloorin ja ammoniakkin tulisi sitoutua monoklooriamiiniksi.

Mittaustulosten perusteella monoklooriamiinipitoisuus alkaa laskea jo vedenpuhdistusprosessin aikana. Pitoisuuden laskuun vedenpuhdistusprosessissa vaikuttaa veden virtaamisnopeus. Mitä kauemmin vesi on vedenpuhdistuslaitoksella, sitä vähemmän monoklooriamiinia on lähtevässä vedessä. Mittaustuloksista näkyy myös pieniä monoklooriamiinipitoisuuksien nousuja vedenpuhdistusprosessin eri vaiheiden välillä. Tämä saattaa viitata siihen, etteivät kloori ja ammoniakki sekoitu keskenään tarpeeksi hyvin niin, että kaikki kloori ja ammoniakki sitoutuisivat. Mitattavat pitoisuudet ovat kuitenkin hyvin pieniä ja tuloksien vaihtelut voivat johtua menetelmän mittauserävarmuudesta. Natriumhypokloriittisyöttö on molemmilla vedenpuhdistuslaitoksilla epätasaista, joten se vaikuttaa myös osaltaan monoklooriamiinituloksiin. Jakeluverkoston näytteistä on nähtävissä, kuinka monoklooriamiini säilyy hyvin vedenpuhdistuslaitoksen lähellä oleville alueille, mutta laskee nopeasti edetessä kauemmaksi. Tuloksiin vaikuttaa etäisyyden lisäksi putkistojen bakteerikasvu ja veden ikä. Vesi saattaa kulkeutua pitkiäkin matkoja ja seistä vesitorneissa ennen näytteenottoa paikalle saapumista, vaikka etäisyys vedenpuhdistuslaitokselta ei olisikaan pitkä.



## Lähteet

- 1 Herranen, Timo. 2017. Vedenpuhdistuksen historiaa Helsingissä. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/hanavesi/fi/vedenpuhdistus-100/Sivut/default.aspx>>. Luettu 25.10.2017.
- 2 Vesilaitostekniikka ja hygienia. 2012. Vesilaitosyhdistyksen julkaisusarja nro 51. Helsinki.
- 3 Gray, N.F. 2008. Drinking Water Quality: Problems and Solutions. 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge.
- 4 Vesi tulee Päijänteestä. 2015. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/vedenpuhdistuslaitokset/Sivut/vesitulee-pajanteesta.aspx>>. Luettu 25.10.2017.
- 5 Kuinka erinomainen juomavesi syntyy? 2011. Verkkoaineisto. HSY. <[https://www.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/HSY\\_AT\\_puhdasvesiesite\\_A5\\_24022011.pdf](https://www.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/HSY_AT_puhdasvesiesite_A5_24022011.pdf)>. Luettu 24.10.2017
- 6 Water Treatment. 2015. Verkkoaineisto. Centers for Disease and Prevention. <[https://www.cdc.gov/healthywater/drinking/public/water\\_treatment.html](https://www.cdc.gov/healthywater/drinking/public/water_treatment.html) >. Luettu 25.10.2017
- 7 Castrén, Johanna. 2012. Otsonointiprosessin desinfiointitehon optimointi talousveden valmistuksessa. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.
- 8 A Drinking Water Purification Process. Verkkoaineisto. Lenntech. <<https://www.lenntech.com/applications/drinking/purification/drinking-water-preparation.htm>>. Luettu 24.10.2017
- 9 Pitkäkoski ja Vanhakaupunki. 2015. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/vedenpuhdistuslaitokset/Sivut/Pitkakoski-ja-Vanhakaupunki.aspx>>. Luettu 25.10.2017
- 10 Talousveden desinfiointi ultraviolettivalolla. 2014. Vesilaitosyhdistyksen julkaisusarja nro 58. Helsinki.
- 11 Talousveden klooraus. 2014. Vesilaitosyhdistyksen julkaisusarja nro 59. Helsinki. 2.painos.
- 12 Monochloramine in Drinking-water. 2004. Verkkoaineisto. WHO. <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/water-quality/guidelines/chemicals/chloramine-background.pdf?ua=1](http://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/chloramine-background.pdf?ua=1)>. Luettu 25.10.2017.

- 13 Harrington, Gregory W.; Noguera, Daniel R.; Bone, Christopher C.; Kandou, Alicia I.; Oldenburg, Patrick S.; Regan, John M. & Van Hoven, David. 2003. Ammonia from Chloramine Decay: Effects on Distribution System Nitrification. E-kirja. Awwa Research Foundation.
- 14 McVay, Robert D. Production of Chloramine Monitoring in Water Supply Systems. Verkkoaineisto. Florida Rural Water Association. <[http://www.frwa.net/uploads/4/2/3/5/42359811/understanding\\_chloramines\\_edit.pdf](http://www.frwa.net/uploads/4/2/3/5/42359811/understanding_chloramines_edit.pdf)>. Luettu 19.10.2017
- 15 Drinking Water and Health. 1980. National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee. E-kirja. National Academies Press. Luettu 19.10.2017.
- 16 Smallwood, Carolyn L. 1994. Drinking Water Criteria Document for Chloramines. Verkkoaineisto. Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati U.S. Environmental Protection Agency. <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/dwchloramine.pdf>>. Luettu 19.10.2017
- 17 Engelhardt, Terry L. & Malkov, Vadim B. 2015. Chlorination, Chloramination and Chlorine Measurements. Verkkoaineisto. HACH. <<https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=20055535006>>. Luettu 19.10.2017
- 18 Chemistry of Disinfectants and Disinfectant By-Products. Verkkoaineisto. WHO. <[http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/216\\_disinfectants\\_part\\_2.pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/216_disinfectants_part_2.pdf)>. Luettu 26.10.2017
- 19 Herttuainen, Johanna. 2016. Natriumhypokloriitin ja ammoniakkin syöttösuhde monoklooriamiinidesinfiointissa. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 20 Sodium Hypochlorite Handbook. 2014. Verkkoaineisto. OxyChem. <<http://www.oxy.com/OurBusinesses/Chemicals/Products/Documents/sodiumhypochlorite/bleach.pdf>>. Luettu 30.10.2017
- 21 Chloramine(mono) and Nitrogen, Free Ammonia. 2015. Verkkoaineisto. HACH. <<https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639983688>>. Luettu 26.10.2017
- 22 DR 2800 Käyttöohjekirja. 2005. 2 painos. HYXO Oy.
- 23 Spektrofotometri. 2006. Verkkoaineisto. Solunetti. <<http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/spektrofotometri/>>. Luettu 29.10.2017
- 24 Hiltunen, Eriikki; Linko, Linnéa; Hemminki, Sari; Hägg, Margareta; Järvenpää, Eila; Saarinen, Pertti; Simonen, Seppo & Kärhä, Petri. 2011. Laadukkaan mittauksen perusteet. Metrologian neuvottelukunta. Vantaa: Multiprint Oy.

- 25 Sisäinen laadunohjaus. 2006. Nordtest raportti TR 569. Suomen ympäristökeskus. Helsinki: Edita Prima Oy.
- 26 Mittausepävarmuuden laskentaopas ympäristölaboratoriolle. 2003. Nordtest raportti TR 537. Suomen ympäristökeskus. Helsinki: Edita Prima Oy.

## Monoklooriamiini ja vapaa ammoniakki -työohje

HSY:n käyttölaboratoriolle tehty työohje monoklooriamiinin ja vapaan ammoniakin pitoisuuksien määrittämiseksi

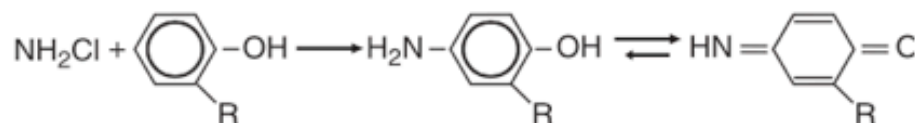
### MONOKLOORIAMIINI JA VAPAA AMMONIAKKI

#### PERIAATE

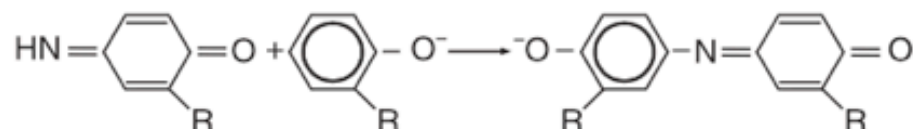
Määrittys perustuu HACH menetelmään 10200 (Chloramine(mono) and Nitrogen, Free Ammonia). Menetelmän avulla voidaan näytteestä analysoida monoklooriamiinin, kokonaisammoniakkin ja vapaan ammoniakkin pitoisuudet. Klooriamiini muodostuu, kun veteen lisätään hypokloriittia ja ammoniakkia <5:1 painosuhteessa (kaava 1).



Reaktiossa monoklooriamiini reagoi substituoidun fenaatin kanssa muodostaen kinoniimiiniväliuotteen. Kun näytteeseen lisätään syanoferraattia, kinoniimiini kiinnittyy ylijääneeseen fenaattiin muodostaen vihreän indofenoliyhdisteen. Muodostuneen indofenolin määrä on verrannollinen näytteessä olevaan monoklooriamiinipitoisuuteen. Vapaan ammoniakkin saa selville vertaamalla värien intensiteettejä näytteessä, johon on lisätty hypokloriittia, näytteeseen johon ei ole tehty lisäystä. Näytteet mitataan aallonpituudella 655 nm.



Kuva 1. Bentsokinoni monoimiiniin muodostuminen



Kuva 2. Indofenolin muodostuminen

Mittaamiseen käytetään DR2800-spektrofotometriä. Laitteessa on valmiiksi asetettuna ohjelmat monoklooriamiinin ja vapaan ammoniakkin mittaamiseen. Ohjelmat löytyvät päävalikon "Suosikkiohjelmat" takaa. Monoklooriamiinin ohjelma on 66 ja vapaan ammoniakkin 389.

#### REAGENSIT

- *Monochlor F* -reagenssipussi (Cat: 2802299)
- *Free Ammonia Reagent Solution* (Cat: 2877436)
- *Nitrogen, Ammonia Standard Solution* 100 mg/l as NH<sub>3</sub>-N (Cat: 2406549)
- *Buffer Powder* -reagenssityyny (Cat: 89868)
- *Chlorine Standard Solution, PourRite Ampules* 65,8 mg/l (Cat: 2630020), jääkaapissa (L026)

- Jokaista näytettä varten tarvitaan kolme kyvettä: yksi monoklooriamiinimittausta varten, yksi ammoniakkimittausta varten ja yksi nollausta varten.
- Jokaiseen kyvettiin pipetoidaan 10 ml näytettä ja laitetaan korkit kiinni.
- Valitaan Langen DR 2800 fotometristä ohjelma 66, aloita ohjelma ja nollataan se nollakyyvetillä.
- Lisätään ammoniakki-kyvettiin 1 tippa *Free Ammonia* -reagenssiliuosta ja sekoitetaan. Odotetaan 1–5 min.
- Lisätään monoklooriamiini- sekä ammoniakki-kyvettiin 1 *Monochlor F* -reagenssipussi ja sekoitetaan voimakkaasti noin 20 sekuntia. Odotetaan 5 minuuttia, jotta värireaktio tasapainottuu (huomioi lämpötila, taulukko 1). Värireaktio pysyy tasaisena 15 min.

⊕ Taulukko 1. Lämpötilan vaikutus reaktioaikaan

Näytteen lämpötila (°C)	Reaktioaika (min)
5	10
7	9
9	8
10	8
12	7
14	7
16	6
18	5
20	5
23	2,5
25	2
> 25	2

- Puhdistetaan kyvetin valotie ja poistetaan kuplat kääntelemällä kyvettä.
- Kyvetti asetetaan laitteeseen niin, että musta viiva on nuolen osoittamaan suuntaan.
- Mitataan monoklooriamiini ohjelmalla 66, tulos ilmoitetaan mg/l (Cl<sub>2</sub>).
- Vaihdetaan ohjelmaan 389 ja **nollataan monoklooriamiini näytekyvetillä**. Mitataan ammoniakkinäyte ohjelmalla 389, tulos ilmoittaa mg/l (NH<sub>3</sub>-N) vapaan ammoniakkin määrän.
- Kun ohjelman 389 nollaa nollakyyvetillä ja mittaa sen jälkeen ammoniakkinäytteen, saadaan tulokseksi mg/l (NH<sub>3</sub>-N) kokonaisammoniakkipitoisuuden.
- Näytteet kaadetaan viemäriin runsaan veden kanssa.

## LAADUNVARMISTUS

Jokaisessa näytesarjassa analysoidaan sisäiset kontrollit sekä yksi näyte määritetään rinnakkaisena.

Ammoniakki- ja monoklooriamiinimääritysten kalibrointi tarkistetaan standardisarjalla vähintään kerran vuodessa. Tulokset tallennetaan seurantatiedostoon.

## LIUOSTEN VALMISTUS

### **Buffered Ammonia Standard, 2 mg/l**

Lisätään yksi *Buffer Powder* -reagenssityyny noin 50 ml:aan ultrapuhdasta vettä 100 ml:n mittapulloon. Sekoitetaan niin pitkään, että jauhe on liuennut kokonaan. Pipetoidaan 2 ml:aa Nitrogen, Ammonia standardi -liuosta (100 mg/l) ja laimennetaan ultrapuhdalla vedellä merkkiin.

### **Sisäinen kontrolli, monoklooriamiini 0,25 mg/l ja ammoniakki 0,10 mg/l**

Pipetoidaan 5 ml:aa *Buffered Ammonia* -standardia 100 ml:n mittapulloon. Pipetoidaan 0,380 ml:aa klooristandardiliuosta (65,8 mg/l). Sekoitetaan vähintään minuutin ajan, jotta varmistetaan, että kaikki vapaa kloori sitoutuu ammoniakkin kanssa muodostaen monoklooriamiinia. Laimennetaan ultrapuhdalla vedellä merkkiin. Liuos säilyy tunnin. Kontrollit on hyvä valmistaa yhtä aikaa, jotta vältetään vapaan kloorin haihtumiselta ampullista. Jos klooristandardia jää vielä ampulliin, voi ampullin peittää parafilmillä ja säilyttää jääkaapissa. Kontrollit mitataan samalla kuin näytteet.

### **Sisäinen kontrolli, monoklooriamiini 0,60 mg/l ja ammoniakki 0,20 mg/l**

Pipetoidaan 10 ml:aa *Buffered Ammonia* -standardia 100 ml:n mittapulloon. Pipetoidaan 0,912 ml:aa klooristandardiliuosta (65,8 mg/l). Sekoitetaan vähintään minuutin ajan, jotta varmistetaan, että kaikki vapaa kloori sitoutuu ammoniakkin kanssa muodostaen monoklooriamiinia. Laimennetaan ultrapuhdalla vedellä merkkiin. Liuos säilyy tunnin. Mitataan samalla kuin näytteet.

## NÄYTTEIDEN KÄSITTELY JA MITTAUKSET

Näytekyvettejä säilytetään pakkauksessa ylösalaisin. Aloittaessa mittausta huuhdellaan kyveti ja korkki vielä ultrapuhdalla vedellä ja lopuksi mitattavalla näytteellä.

Näytteet mitataan tunnin sisällä näytteenotosta. Näytteiden pitää olla huoneenlämpöisiä mitaushetkellä. Näytteen lämpötila vaikuttaa reaktioaikaan (taulukko 1). Näytettä ei saa sekoittaa, ja on vältettävä turhia korkin avaamisia, jotta kloori ei pääse haihtumaan.

Mittaus suoritetaan Langen DR 2800 Fotometrillä. Laite käynnistetään painamalla takaosassa sijaitsevasta virtakytkimestä. Laite suorittaa tämän jälkeen automaattisen kalibroinnin sekä nollauksen. Laite on mittausvalmis, kun näytössä näkyy päävalikko. Aseta adapteri (B) laitteen. Ohjelmia pääsee valitsemaan päävalikon kohdasta **Suosikkiohjelmat**. Tässä menettelmässä käytettävät ohjelmat: **66** Monoklooriamiini ja **389** ammoniakkityyppi.

**TULOSTEN ILMOITTAMINEN**

Monoklooriamiiniohjelma 66 ilmoittaa tulokset mg/l (Cl<sub>2</sub>), joka kertoo sidotun kloorin määrän eli monoklooriamiinin yhdisteen sisältämän kloorin määrän. Jos tuloksen kertoo 0,726 saadaan tulokseksi monoklooriamiinipitoisuus (NH<sub>2</sub>Cl). Kun monoklooriamiinipitoisuus ilmoitetaan mg/l (Cl<sub>2</sub>), voidaan tuloksia verrata suoraan kokonaisklooripitoisuuteen.

Ohjelma 389 antaa tuloksen ammoniakkityyppinä (NH<sub>3</sub>-N mg/l).

**TYÖTURVALLISUUS**

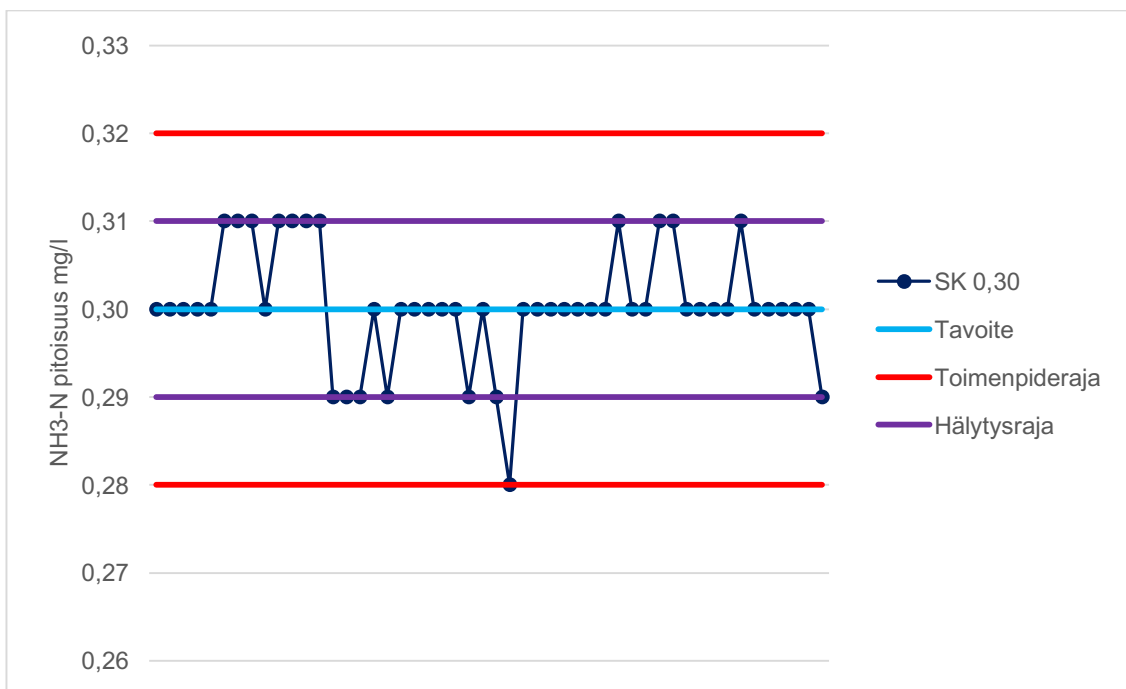
Käytä suojahanskoja koko määrittämisen ajan.







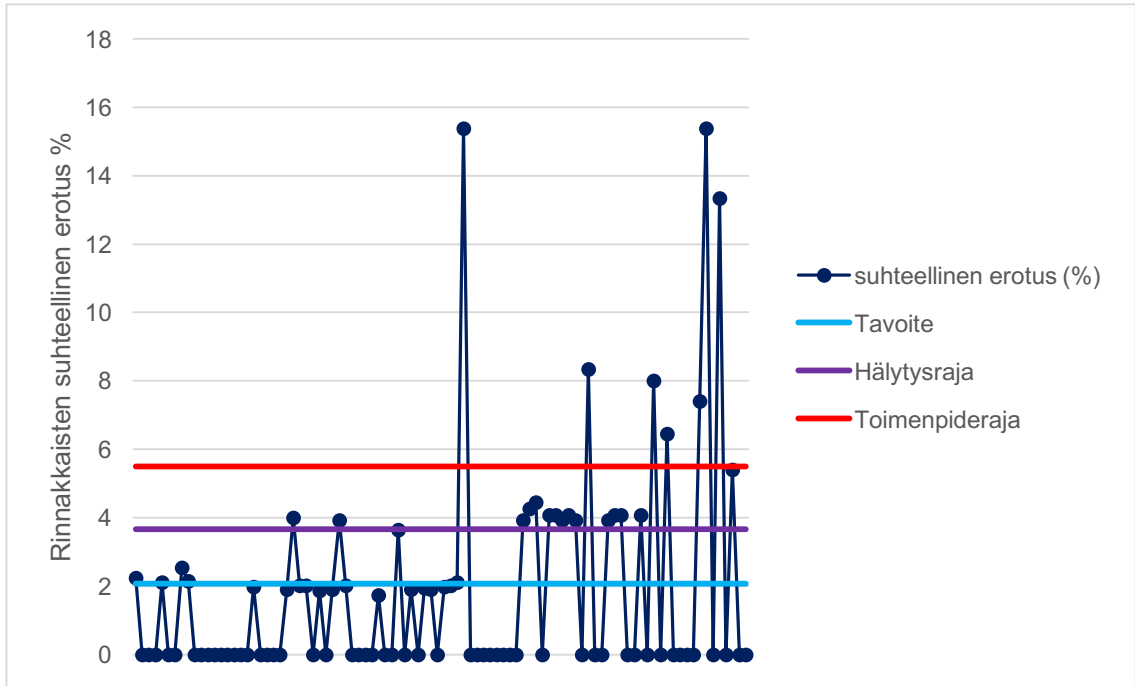
Kuva 2. Ammoniakin sisäinen kontrolli 0,10 mg/l



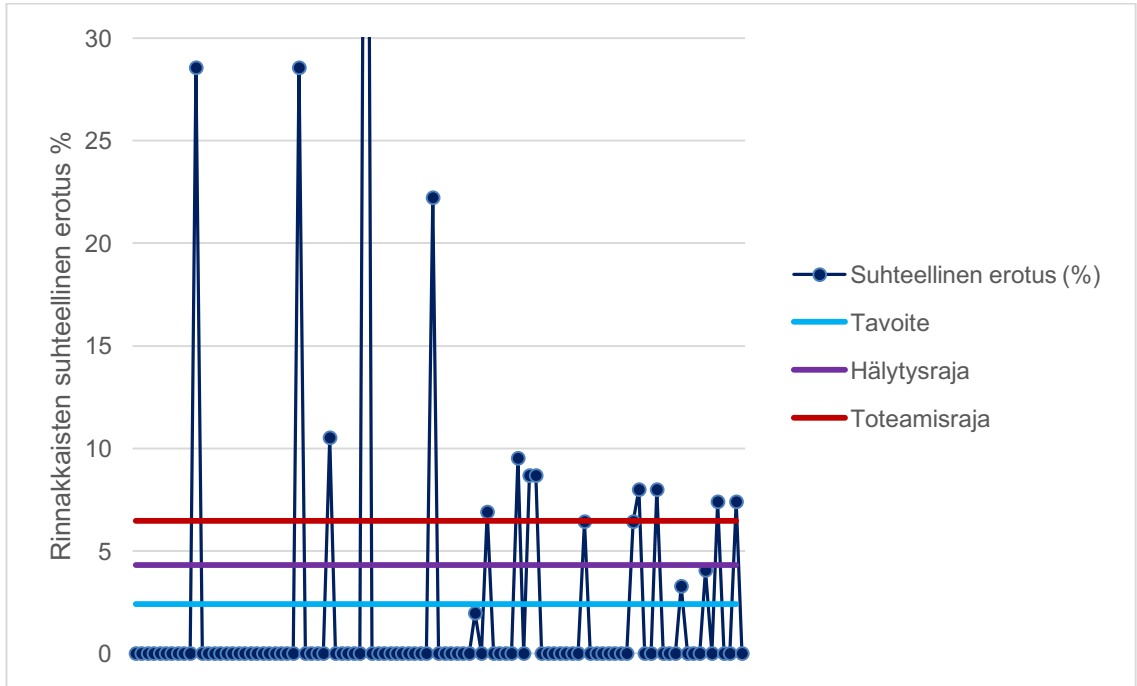
Kuva 3. Ammoniakin sisäinen kontrolli 0,30 mg/l

### R%-kortit

Monoklooriamiini- ja ammoniakkinenetelmän R%-kortit näytteiden rinnakkaisista tuloksista.



Kuva 4. Monoklooriamiininäytteiden rinnakkaiset tulokset



Kuva 5. Ammoniakinäytteiden rinnakkaistulokset

## Mukit-tulokset

Monoklooriamiinin mittausepävarmuustulokset mittausalueilla 0,04-0,35 mg/l ja 0,35-2,1 mg/l.

### MITTAUSEPAVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Monoklooriamiini (Cl2)	6.10.2017																				
1	Määritetään mittasuure	Mitattu analyytti: Monoklooriamiini (Cl2) Pitoisuusalue: 0,35 - 2,1 mg/l Analyysimenetelmä: HACH menetelmä 10200: monoklooriamiini ja vapaa ammoniakki																					
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus,  A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<b>A: Kontrollinäytteet:</b> Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0,6148 mg/l Keskiahajonta, : 3,03 %  <b>B: Rinnakkaismittaukset:</b> Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0,395 - 2,015000 mg/l Keskiahajonnan arvio vaihteluväleistä, : 0,92 %  = 3,17 %																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha,	<b>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista:</b> Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, : 1 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus,</td> <td>0,6 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,</td> <td>0,59 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus,</td> <td>0,6148 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskiahajonta,</td> <td>3,03 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä,</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td></td> <td>2,47 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> = 2,57 %	i	1	Varmennettu pitoisuus,	0,6 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,	0,59 %	Mitattu pitoisuus,	0,6148 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskiahajonta,	3,03 %	Mittausten lukumäärä,	50		2,47 %	Ajanjakso	-	Matriisi		Lisätieto		
i	1																						
Varmennettu pitoisuus,	0,6 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,	0,59 %																						
Mitattu pitoisuus,	0,6148 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskiahajonta,	3,03 %																						
Mittausten lukumäärä,	50																						
	2,47 %																						
Ajanjakso	-																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	= 3,17 % = 2,57 %																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus,	= 4,08 %																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus,	= 9 %																					

Raportti 1. Monoklooriamiinin mittausalue 0,04–0,35 mg/l

## MITTAUSEPAVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Monoklooriamiini (Cl2)	6.10.2017																				
1	Määritetään mittasuure	Mitattu analyytti: Monoklooriamiini (Cl2) Pitoisuusalue: 0,04 - 0,35 mg/l Analyysimenetelmä: HACH menetelmä 10200: monoklooriamiini ja vapaa ammoniakki																					
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus,  A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<b>A: Kontrollinäytteet:</b> Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0,248 mg/l Keskihajonta, : 3,36 %  <b>B: Rinnakkaismittaukset:</b> Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0,04 - 0,34 mg/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, : 2,73 %  = 4,33 %																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha,	<b>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista:</b> Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, : 1 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus,</td> <td>0,25 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,</td> <td>0,55 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus,</td> <td>0,248 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta,</td> <td>3,36 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä,</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td></td> <td>-0,80 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> = 1,08 %	i	1	Varmennettu pitoisuus,	0,25 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,	0,55 %	Mitattu pitoisuus,	0,248 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskihajonta,	3,36 %	Mittausten lukumäärä,	50		-0,80 %	Ajanjakso	-	Matriisi		Lisätieto		
i	1																						
Varmennettu pitoisuus,	0,25 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,	0,55 %																						
Mitattu pitoisuus,	0,248 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskihajonta,	3,36 %																						
Mittausten lukumäärä,	50																						
	-0,80 %																						
Ajanjakso	-																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	= 4,33 % = 1,08 %																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus,	= 4,46 %																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus,	= 9 %																					

Raportti 2. Monoklooriamiinin mittausalue 0,35–2,10 mg/l

Ammoniakin mittausepävarmuustulokset mittausalueille 0,01-0,11 mg/l ja 0,11-0,50 mg/l.

## MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Ammoniikki (NH <sub>3</sub> -N)	5.10.2017																				
1	Määritetään mittasuure	Mitattu analyytti: Ammoniikki (NH <sub>3</sub> -N) Pitoisuusalue: 0 - 0,11 mg/l Analyysimenetelmä: HACH menetelmä 10200: monoklooriamiini ja vapaa ammoniikki																					
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus,  A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<b>A: Kontrollinäytteet:</b> Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0,1004 mg/l Keskiahjonta, : 2,82 %  <b>B: Rinnakkaismittaukset:</b> Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0,01 - 0,1 mg/l Keskiahjonnan arvio vaihteluväleistä, : 2,78 %  = 3,95 %																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha,	<b>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista:</b> Eriolaisten vertailumateriaalien lukumäärä, : 1 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus,</td> <td>0,1018 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,</td> <td>1,00 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus,</td> <td>0,1004 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskiahjonta,</td> <td>2,82 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä,</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td></td> <td>-1,38 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> = 1,75 %	i	1	Varmennettu pitoisuus,	0,1018 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,	1,00 %	Mitattu pitoisuus,	0,1004 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskiahjonta,	2,82 %	Mittausten lukumäärä,	50		-1,38 %	Ajanjakso	-	Matriisi		Lisätieto		
i	1																						
Varmennettu pitoisuus,	0,1018 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,	1,00 %																						
Mitattu pitoisuus,	0,1004 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskiahjonta,	2,82 %																						
Mittausten lukumäärä,	50																						
	-1,38 %																						
Ajanjakso	-																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	= 3,95 % = 1,75 %																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus,	= 4,32 %																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus,	= 9 %																					

Raportti 3. Ammoniakin mittausalue 0,01–0,11 mg/l

## MITTAUSEPAVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Ammoniikki (NH <sub>3</sub> -N)	5.10.2017																				
1	Määritetään mittasuure	Mitattu analyytti: Ammoniikki (NH <sub>3</sub> -N) Pitoisuusalue: 0,11 - 0,5 mg/l Analyysimenetelmä: HACH menetelmä 10200: monoklooriamiini ja vapaa ammoniikki																					
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus,  A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<b>A: Kontrollinäytteet:</b> Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0,3004 mg/l Keskiahjonta, : 2,23 %  <b>B: Rinnakkaismittaukset:</b> Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0,105000 - 0,505 mg/l Keskiahjonnan arvio vaihteluväleistä, : 1,54 %  = 2,71 %																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha,	<b>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista:</b> Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, : 1	<table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus,</td> <td>0,3054 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,</td> <td>1,00 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus,</td> <td>0,3004 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskiahjonta,</td> <td>2,23 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä,</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td></td> <td>-1,64 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> = 1,94 %	i	1	Varmennettu pitoisuus,	0,3054 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,	1,00 %	Mitattu pitoisuus,	0,3004 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskiahjonta,	2,23 %	Mittausten lukumäärä,	50		-1,64 %	Ajanjakso	-	Matriisi		Lisätieto	
i	1																						
Varmennettu pitoisuus,	0,3054 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus,	1,00 %																						
Mitattu pitoisuus,	0,3004 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskiahjonta,	2,23 %																						
Mittausten lukumäärä,	50																						
	-1,64 %																						
Ajanjakso	-																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	= 2,71 % = 1,94 %																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus,	= 3,33 %																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus,	= 7 %																					

Raportti 4. Ammoniakin mittausalue 0,11–0,50 mg/l

**T-testi**

Taulukossa t-testiin syötetyt uuden ja vanhan ammoniakkimenetelmän arvot .

Näyte	Uusi menetelmä (mg/l)	Vanha menetelmä (mg/l)	Ero (mg/l)
1	0,12	0,12	0
2	0,12	0,12	0
3	0,13	0,13	0
4	0,13	0,13	0
5	0,15	0,14	0,01
6	0,14	0,14	0
7	0,13	0,13	0
8	0,13	0,13	0
9	0,14	0,13	0,01
10	0,14	0,13	0,01
11	0,10	0,11	0,01
12	0,10	0,11	0,01
13	0,03	0,03	0
14	0,04	0,03	0,01
15	0,05	0,05	0
16	0,05	0,04	0,01
17	0,12	0,11	0,01
18	0,15	0,15	0
19	0,15	0,15	0
20	0,15	0,15	0
21	0,15	0,15	0
22	0,16	0,14	0,02
23	0,16	0,15	0,01
24	0,15	0,15	0
25	0,15	0,15	0
26	0,15	0,15	0
27	0,15	0,15	0
28	0,15	0,15	0
29	0,15	0,15	0
30	0,15	0,15	0
31	0,15	0,15	0



## Vanhankaupungin tulokset

Vedenpuhdistusprosessin tulokset eri syöttösuhteilla.

Taulukko 8. Vanhankaupungin tulokset

Monoklooriamiini mg/l (Cl <sub>2</sub> )			
Moolisuhde (Cl <sub>2</sub> :N)	1:1	1:1,1	1:1,2
Jälkikemikalointi 2	0,5	0,53	0,54
Alavesisäiliö 1	0,51	0,52	0,52
Alavesisäiliö 3	0,51	0,51	0,52
Talousvesi	0,48	0,50	0,49
Kokonaiskloori mg/l (Cl <sub>2</sub> )			
Moolisuhde (Cl <sub>2</sub> :N)	1:1	1:1,1	1:1,2
Jälkikemikalointi 2	0,57	0,58	0,62
Alavesisäiliö 1	0,59	0,59	0,60
Alavesisäiliö 3	0,55	0,55	0,59
Talousvesi	0,52	0,52	0,55
Vapaa ammoniakki mg/l (NH <sub>3</sub> -N)			
Moolisuhde (Cl <sub>2</sub> :N)	1:1	1:1,1	1:1,2
Jälkikemikalointi 2	0,01	0,01	0,03
Alavesisäiliö 1	0,01	0,01	0,02
Alavesisäiliö 3	0,01	0,01	0,03
Talousvesi	0,02	0,02	0,03
Kokonaisammoniakki mg/l (NH <sub>3</sub> -N)			
Moolisuhde (Cl <sub>2</sub> :N)	1:1	1:1,1	1:1,2
Jälkikemikalointi 2	0,11	0,12	0,14
Alavesisäiliö 1	0,11	0,12	0,13
Alavesisäiliö 3	0,11	0,12	0,14
Talousvesi	0,12	0,12	0,14

## Pitkäkosken tulokset

Vedenpuhdistusprosessin tulokset eri syöttösuhteilla.

Taulukko 9. Pitkäkosken tulokset

Monoklooriamiini mg/l (Cl <sub>2</sub> )			
Moolisuhde (Cl <sub>2</sub> :N)	1:0,9	1:1	1:1,1
Jälkikemikalointi 3	0,50	0,56	0,53
Alavesisäiliö 1	0,50	0,53	0,50
Alavesisäiliö 2	0,49	0,54	0,48
Talousvesi	0,49	0,51	0,47
Laboratorion hana	0,48	0,50	0,47
Kokonaiskloori mg/l (Cl <sub>2</sub> )			
Moolisuhde (Cl <sub>2</sub> :N)	1:0,9	1:1	1:1,1
Jälkikemikalointi 3	0,58	0,62	0,58
Alavesisäiliö 1	0,58	0,59	0,57
Alavesisäiliö 2	0,56	0,59	0,54
Talousvesi	0,54	0,55	0,50
Laboratorion hana	0,55	0,50	0,54
Vapaa ammoniakki mg/l (NH <sub>3</sub> -N)			
Moolisuhde (Cl <sub>2</sub> :N)	1:0,9	1:1	1:1,1
Jälkikemikalointi 3	0,02	0,02	0,04
Alavesisäiliö 1	0,02	0,03	0,04
Alavesisäiliö 2	0,02	0,03	0,04
Talousvesi	0,02	0,03	0,04
Laboratorion hana	0,03	0,03	0,05
Kokonaisammoniakki mg/l (NH <sub>3</sub> -N)			
Moolisuhde (Cl <sub>2</sub> :N)	1:0,9	1:1	1:1,1
Jälkikemikalointi 3	0,13	0,14	0,15
Alavesisäiliö 1	0,13	0,14	0,14
Alavesisäiliö 2	0,13	0,14	0,14
Talousvesi	0,13	0,14	0,14
Laboratorion hana	0,13	0,14	0,15