



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Heikki Rönqvist

Sähkönjohtavuusmittarin käyttöönotto ja ajan vaikutus verkostovesinäytteisiin

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Energia- ja ympäristötekniikka

Insinöörityö

4.12.2020

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Heikki Rönqvist Sähkönjohtavuusmittarin käyttöönotto ja ajan vaikutus verkostovesinäytteisiin 21 sivua + 6 liitettä 4.12.2020
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	energia- ja ympäristötekniikka
Ammatillinen pääaine	ympäristötekniikka
Ohjaajat	lehtori Ismo Halonen laboratoriopäällikkö Tuula Laakso
<p>Insinööriä tehtiin Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymän vedenpuhdistusosaston käyttölaboratoriolle. Työssä tutustuttiin yleisesti HSY:n toimintaan sekä talousveden valmistukseen, verkostonäytteenottoon ja verkostonäytteistä tehtäviin määrittäisiin.</p> <p>Työssä selvitettiin kenttämittarin soveltuvuutta verkostoveden sähkönjohtavuuden mittaamiseen. Soveltuvuutta testattiin ensin käyttöönottomittauksilla, joissa näytteiden sähkönjohtavuutta mitattiin rinnakkain kenttämittarilla ja laboratorion sähkönjohtavuusmittarilla. Kenttämittarille määritettiin käyttö-, kalibrointi- ja laadunvarmistusmenettelyt ja mittarin käyttöä jatkettiin kenttämittauksissa näytepaikoilla. Näytepaikalla mitattuja tuloksia vertailtiin laboratoriossa näytteistä mitattuihin tuloksiin. Kenttämittausten tulokset olivat hyvin lähellä laboratorion mittaustuloksia.</p> <p>Lisäksi työssä tutkittiin kuljetus- ja säilytysajan vaikutusta verkostovesinäytteiden pH-arvoon, klooripitoisuuteen ja sähkönjohtavuuteen. Rinnakkaisnäytteistä mitattiin tutkittavat arvot, kun näytteenotosta oli kulunut kolme ja viisi tuntia. Mittaustulokset eivät pH-arvon ja sähkönjohtavuuden osalta poikenneet merkittävästi kenttämittausten ja rinnakkaisnäytteiden välillä. Kloorimittauksissa klooripitoisuus näytti laskevan ajan kuluessa, mutta mittaustuloksissa oli havaittavissa epä johdonmukaisuutta, joka saattoi johtua mittauksissa tapahtuneista virheistä.</p>	
Avainsanat	HSY, kenttämittaus, näytteenotto, talousvesi

Author Title Number of Pages Date	Heikki Rönqvist Introduction of Conductivity Meter And Effect of Time on Water Network Samples 21 pages + 6 appendices 4 December 2020
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Energy and Environmental Engineering
Professional Major	Environmental Engineering
Instructors	Ismo Halonen, Senior Lecturer Tuula Laakso, Laboratory Manager
<p>The thesis was conducted for the Helsinki Region Environmental Services Authority's (HSY) water purification department's usage laboratory. The thesis introduces HSY's general processes, drinking water production, water network sampling and the analytical methods of samples.</p> <p>The intention of the thesis was to establish the suitability of field conductivity meter for tap water conductivity field measurements. The suitability was first tested with implementation measurements, in which the conductivity was measured side by side with a field meter and a laboratory conductivity meter. Measuring, calibration and quality verification procedures were specified for the field meter. The field meter was then used during routine water network sampling, and the field measurement results were compared to ones measured with laboratory meter from the collected samples. The field measurement results were similar to the laboratory measurement results.</p> <p>Another part of the thesis was to examine how time spent in transportation and storage affected pH values, chlorine content and conductivity of the water network samples. Measurements were taken from the replicate samples after three and five hours in order to determine their pH value, chlorine content and conductivity. The measurement results for pH value and conductivity did not significantly deviate between the field measurements and replicate samples. When measuring chlorine content, the chlorine content appeared to decrease over time, but in the measurement results there were inconsistencies, which may have come from mistakes while measuring.</p>	
Keywords	HSY, field measurement, sampling, potable water

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Helsingin seudun ympäristöpalvelut HSY	1
2.1	Vesihuolto	2
2.2	Jätehuolto	3
2.3	Seutu- ja ympäristötieto	3
3	Vedenpuhdistus, jakelu ja laadunvalvonta	4
3.1	Raakavesi	4
3.2	Vedenpuhdistamot ja puhdistusprosessi	5
3.3	Talousveden jakelu	5
3.4	Laadunvalvonta	6
3.4.1	Verkostonäytteenotto	7
3.4.2	Verkostonäytteistä tehtävät määritykset	8
3.4.3	Kenttämittaukset	13
4	Sähkönjohtavuuden mittaaminen kenttämittarilla	13
4.1	Ominaissähkönjohtavuus	13
4.2	Kenttämittarin käyttöönotto	14
4.3	Kalibrointi ja laadunvarmistus	14
4.4	Mittaaminen näytepaikalla	15
4.5	Kenttämittausten vertailu laboratoriomittauksiin	16
5	Ajan vaikutus verkostonäytteisiin	17
5.1	Mittaustulokset kolme tuntia näytteenoton jälkeen	18
5.2	Mittaustulokset viisi tuntia näytteenoton jälkeen	19
6	Yhteenveto	19
	Lähteet	21

Liitteet

Liite 1. Vedenlaatu HSY:n vesilaitoksilla ja laatuvaatimukset

Liite 2. YSI Pro30 -mittarin käyttöönottomittaukset

Liite 3. YSI Pro30 -mittarin ja laboratorion mittaustulokset

Liite 4. MUKit-raportti kenttämittausten ja laboratorion tuloksista

Liite 5. Kenttämittausten ja rinnakkaisnäytteiden mittaustulokset

Liite 6. MUKit-raportit kenttämittausten ja rinnakkaisnäytteiden tuloksista

Lyhenteet

HSY Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä

MUKit Measurement Uncertainty Kit, mittausepävarmuuden laskentaohjelma

TOC Total Organic Carbon, orgaanisen kokonaishiilen määrä

1 Johdanto

Tämä insinööri työ tehtiin Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymän vedenpuhdistusosaston käyttölaboratoriolle. Yksi käyttölaboratorion tehtävistä on talousvesiase-
tukseen perustuva verkostovedenlaadun omavalvonta. Asiakkaille toimitettavan talous-
veden laatua tarkkaillaan analysoimalla vesinäytteitä, joita otetaan vesijohtoverkostosta
eri puolilla pääkaupunkiseutua sijaitsevista näytepaloposteista ja vesisäiliöistä.

Työssä selvitettiin kenttämittarin soveltuvuutta verkostoveden sähkönjohtavuuden mit-
taamiseen. Aiemmin sähkönjohtavuutta on mitattu ainoastaan Pitkälän laboratorion
toimitetuista näytteistä. Kenttämittausten avulla mahdollisiin laatu poikkeamiin voidaan
reagoida nopeammin, kun poikkeama todetaan jo näytepaikalla. Lisäksi näytepaikalla
tehtyä mittausta ei tarvitse tehdä laboratoriossa, jolloin näytteiden analysointiin käytetty
aika ja työmäärä vähenevät. Käyttölaboratoriolla oli ennestään käytössä kenttämittarit
veden pH-arvon ja kokonaiskloorin määrittämiseksi.

Lisäksi työssä tutkittiin kuljetus- ja säilytysajan vaikutusta verkostovesinäytteiden säh-
könjohtavuuden, pH-arvon ja kokonaiskloorin mittaustuloksiin. Kenttämittausten tuloksia
vertailtiin rinnakkaisnäytteiden mittaustuloksiin kolmen ja viiden tunnin kuluttua näytteen-
otosta. Kaikki mittaukset tehtiin kenttämittareilla.

2 Helsingin seudun ympäristöpalvelut HSY

Helsingin seudun ympäristöpalvelut eli HSY on vuonna 2010 perustettu kuntayhtymä,
jonka tehtävänä on tarjota pääkaupunkiseudun asukkaille vesi- ja jätehuoltopalveluita
sekä tuottaa seutu- ja ympäristötietoa. HSY työllistää vakituisesti noin 800 henkilöä ja on
Suomen suurin julkinen ympäristöalan toimija [1]. HSY:ssä on kaksi toimialaa ja kaksi
tulosaluetta. Toimialoihin kuuluvat vesi- ja jätehuolto ja tulosalueisiin seutu- ja ympäris-
tötieto sekä tukipalvelut [2].

2.1 Vesihuolto

HSY:n vesihuollon tehtäviin kuuluu puhtaan ja turvallisen juomaveden valmistaminen, asukkaiden ja teollisuuden jätevesien puhdistaminen sekä vesijohto- ja viemäriverkoston rakentaminen ja kunnossapito [3]. Vesihuollon toimialalla työskenteli vuonna 2019 noin 400 työntekijää, joka on lähes puolet HSY:n henkilöstömäärästä [4].

Vedenpuhdistusosasto valmistaa talousvettä Pitkälän ja Vanhankaupungin pintavesilaitoksilla sekä Kuninkaanlähteen pohjavesilaitoksella [5]. Talousveden valmistamiseen käytettävä raakavesi otetaan Päijänteestä ja toimitetaan vedenpuhdistuslaitoksille kallioon louhitun Päijännetunnelin kautta [6]. Vedenpuhdistusprosessin jälkeen talousvesi pumpataan verkostoon ja loppukäyttäjille. Käyttölaboratorio valvoo vedenlaatua laitoille tulevasta raakavedestä, puhdistusprosessista ja laitoilta lähtevästä vedestä sekä vesijohtoverkostosta paloposteista ja vesitorneista. [7.]

Jätevedenpuhdistusosasto vastaa asukkaiden ja teollisuuden jätevesien puhdistamisesta viranomaismääräysten mukaisesti. Jätevedenpuhdistusprosessissa jätevettä käsitellään mekaanisilla, kemiallisilla ja biologisilla menetelmillä, joilla poistetaan muun muassa irtoroskaa sekä ravinteita, kuten fosforia ja typpeä. Helsingissä sijaitsevassa Viikinkimäen jätevedenpuhdistamossa puhdistetaan noin 1,1 miljoonan asukkaan jätevedet Helsingin, Vantaan keski- ja itäosien, Keravan, Tuusulan, Järvenpään ja Sipoon viemärintialueilta. Suomenojan jätevedenpuhdistamon noin 320 000 asukkaan viemärintialueeseen kuuluvat Espoo, Kauniainen, Vantaan länsiosat sekä Kirkkonummi. Laitoksilla puhdistetun jäteveden määrä on yhteensä noin 140 miljoonaa kuutiometriä vuodessa. Rakennusvaiheessa oleva Blominmäen jätevedenpuhdistamo korvaa Suomenojan puhdistamon valmistuttuaan vuonna 2022 [8]. Puhdistettu jätevesi puretaan poistotunnelia pitkin avomerelle. [3; 9, s. 12.]

Verkko- ja investointiosastot vastaavat vesi- ja viemäriverkostojen kunnossapidosta ja saneerauksista sekä uusien vesihuoltoverkostojen rakentamisesta. HSY:n vesihuoltoverkostojen ikääntyminen aiheuttaa haasteita toimintavarmuudelle ja kunnossapidolle. Verkostoja huolletaan ennakoivasti muun muassa huuhteluilla, puhdistuksilla ja tarkastuksilla. Vuotoja pyritään havaitsemaan ja korjaamaan ennen vahinkojen syntymistä. Viemäreiden kuntoa voidaan tarkastella esimerkiksi robottikameralla viemäriin

sisäpuolelta. Vesijohtojen vuotoja voidaan paikantaa vuodon aiheuttaman äänen perusteella. [10; 11, s. 24-25.]

2.2 Jätehuolto

Jätelain (646/2011) mukaan kuntien tulee järjestää jätehuolto alueellaan ja kaikkien kiinteistöjen on liityttävä siihen. Pääkaupunkiseudun kunnat ja Kirkkonummi ovat ulkoistaneet jätehuollon tehtävät HSY:lle. [12, s. 4.] Jätehuollon toimialalla työskenteli vuonna 2019 noin 130 työntekijää [4].

Yhdyskuntajätteen keräykseen HSY:llä ei ole omia jätteenkuljetusajoneuvoja. Jätteiden kuljetuksen hoitavat HSY:n kilpailuttamalla valitsemat yksityiset yritykset. Kilpailutuksen lisäksi HSY hoitaa kuljetusten reitittämisen, asiakaspalvelun ja laskutuksen. Kiinteistöiltä kerättävät jätejakeet ovat seka- ja biojäte, kartonki-, lasi-, ja muovipakkaukset ja pienmetalli sekä sako- ja umpikaivoliete. [13.] Yhdyskuntajätteenkeräyksen lisäksi jätehuollon palveluita täydentävät HSY:n viisi Sortti-asemaa sekä ekoteollisuuskeskus Ämmäsuolla. Sortti-asemat ovat jätteiden lajitteluasemia, joihin asiakkaat voivat viedä kiinteistöjen omiin jäteastioihin sopimattomia jätteitä. [14.]

Ämmäsuolla sijainneen kaatopaikan alueella toimii nykyään ekoteollisuuskeskus Ekomo. Alueella toimii useita yrityksiä, jotka tekevät kiertotalousyhteistyötä toistensa ja HSY:n kanssa. Yritykset voivat esimerkiksi hyödyntää toisten jätteitä sekä alueella tuotettavaa uusiutuvaa energiaa omassa toiminnassaan. HSY:n päätehtäviä alueella on biojätteen käsittely biokaasuksi ja kompostiksi, kaatopaikkakaasun kerääminen ja hyödyntäminen, jätevoimalan tuhkan ja kuonan käsittely sekä pilaantuneiden maiden käsittely ja erilaisten jätekuormien lajittelu. [15.]

2.3 Seutu- ja ympäristötieto

Seutu- ja ympäristötieto -tulosalueen tehtävänä on tuottaa muun muassa paikkatietoaineistoja sekä tietoa ilmanlaadusta, ilmastonmuutoksesta ja asumisesta asiantuntijoiden ja asukkaiden käytettäväksi. Osa tietotuotteista on saatavilla kaikille avoimena datana, kun taas osa on tarkoitettu asiantuntijoiden käytettäväksi ja saatavilla vain

luvanvaraisesti. Tietoaineistoja löytyy HSY:n nettisivuilta sekä HSY:n omasta karttapalvelusta. [16.] Seutu- ja ympäristötiedon tulosalueella oli 36 työntekijää vuonna 2019 [4].

Seutu- ja ympäristötiedon näkyvimpiä toimintoja on ilmanlaadun mittaaminen. Pääkaupunkiseudun ilmanlaatua seurataan 11 mittausasemalla, joilla mitataan useita eri ilmansaasteita. Mittauksia täydennetään sensoreilla ja passiivikeräimillä. Ilmanlaatua mitataan muun muassa liikenteen ja puunpolton vaikutusalueilla sekä etäällä erilaisista päästölähteistä. Sensoreilla saadaan tietoa esimerkiksi puunpolton vaikutusten arviointia varten ja keräimillä suuntaa antavia tuloksia liikenteen typpidioksidipäästöistä. [17; 18.] Ilmanlaatua voi seurata reaaliaikaisesti HSY:n nettisivuilla ja karttapalvelussa sekä esimerkiksi julkisen liikenteen uutisnäytöiltä [19].

3 Vedenpuhdistus, jakelu ja laadunvalvonta

3.1 Raakavesi

Vuoteen 1982 asti talousveden valmistukseen käytetty raakavesi otettiin Vantaanjoesta. Vesi oli heikkolaatuista, ja väestönkasvun myötä vedenottaminen ei ollut kestäväällä pohjalla. Vedensaannin turvaamiseksi pääkaupunkiseudun kunnat perustivat Pääkaupunkiseudun Vesi Oy:n, jonka tehtävänä on toimittaa osakaskuntien vesilaitoksille riittävä määrä laadukasta raakavettä. Parhaaksi raakaveden lähteeksi todettiin Päijänne ja veden kuljettamista varten rakennettiin vuonna 1982 valmistunut Päijännetunneli. [6.]

Raakavesi otetaan Päijänteen Asikkalanselältä noin 25 metrin syvyydestä. Vesi kulkee Päijänteeltä 3,3 m³/s virtaamalla noin 120 kilometriä pitkää Päijännetunnelia pitkin. Vantaan Ylästön sulkukeskukselta vesi johdetaan Silvolan tekojärvelle lähelle Pitkälän vedenpuhdistuslaitosta. Silvolan tekojärvi toimii Päijännetunnelin paineentasaajana sekä vesivarastona [20, s. 17]. Tunnelin päiden välisen korkeuseron takia vesi virtaa tunnelin läpi ilman erillistä pumppausta ja osa veden liike-energiasta hyödynnetään Kalliomäen vesivoimalassa, joka sijaitsee suunnilleen tunnelin puolella välissä. Voimalaitos tuottaa vuodessa noin 7 300 megawattituntia sähköä. Päijänteestä otettava raakavesi on laadukasta ja vedenottaminen on vesistön kannalta kestävä. Veden lämpötila

on ympäri vuoden noin 0,5–11 °C, ja Päijännetunneliin otettava vesimäärä on vain noin yksi prosentti Kymijokeen laskevan veden virtaamasta. [6.]

3.2 Vedenpuhdistamot ja puhdistusprosessi

Pääkaupunkiseudun talousvedestä suurin osa tuotetaan Pitkälän ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksilla. Tuusulassa sijaitsevan Kuninkaanlähteen pohjavesilaitoksella tuotettua vettä toimitetaan Koillis-Vantaan alueelle ja sitä käyttää noin 6 % vantaalaisista [21, s. 15].

Vedenpuhdistusprosessi on kummallakin pintavesilaitoksella pitkälti samanlainen. Prosessin alussa raakavedessä olevaa orgaanista ainesta saostetaan ferrisulfaatilla alhaisessa pH:ssa. Muodostunut sakka vajoaa vaakaselkeytysaltaissa pohjaan, josta se johdetaan viemäriin. Pienempi veteen jäänyt sakka erotetaan hiekka- tai hiekka-kalkkikivisuodatuksessa. Selkeytyksen ja hiekkasuodatuksen läpi menneen veden pH:ta nostetaan kalkkivedellä ja vesi hygienisoidaan otsonoimalla, mikä parantaa myös veden makua ja hajua. Korroosion ehkäisemiseksi veden alkaliteettiä nostetaan lisäämällä hiilidioksidia. Jäljelle jäänyttä orgaanista ainesta poistetaan kaksivaiheisessa aktiivihillisuodatuksessa ja vesi desinfioidaan UV-valolla. Ennen verkostoon pumppaamista veden hygieenisuus vesijohtoverkostossa varmistetaan lisäämällä siihen natriumhypokloriittia ja ammoniakivettä, jotka muodostavat klooriamiinia eli sidottua klooria. Vesijohtojen ja vedenkäyttölaitteiden syöpymisen ehkäisemiseksi veden alkaliteetti säädetään hiilidioksidilla ja pH kalkkivedellä. [5; 22.]

Kuninkaanlähteen pohjavesilaitoksella vedestä poistetaan pohjavedelle tyypillistä hiilidioksidia ilmastamalla. Vesi suodatetaan kalkkikivisuodatuksessa ja desinfioidaan ultravioletivalolla. Ennen verkostoon pumppaamista veteen lisätään klooriamiinia. [5.]

3.3 Talousveden jakelu

Pääkaupunkiseudulla on vesijohtoverkostoa noin 3 100 kilometriä, josta vesitorneihin ja suuriin kulutuskeskuksiin vettä johtavien runkovesijohtojen osuus on noin 480 kilometriä. Vedenjakeluverkostot on jaettu kahteentoista painepiiriin, joissa vedenpainetta

säädellään paineenkorotusasemien ja vesitornien avulla. HSY:llä on 12 vesitornia, joiden tilavuus on yhteensä noin 106 300 kuutiometriä, joka vastaa noin 40 % vuorokauden aikana verkostoon pumpatusta vedestä. Vesitornien tehtävänä on paineensäätelyn lisäksi toimia talousveden varastoina. Tornien säiliöt pumpataan täyteen yöaikaan vedenkulutuksen ollessa vähäistä, jotta vedenpaine verkostossa on riittävä kulutushuippujen aikaan. Vantaan Hiekkaharjuun on rakennettu uusi vesitorni, joka tulee korvaamaan nykyisen Hiekkaharjun vesitornin vuoden 2020 aikana [23]. Vesijohtoverkoston tasainen ja riittävä paine on tärkeää veden käytettävyyden ja laadun kannalta. [9, s. 11; 24]

3.4 Laadunvalvonta

Talousveden laatuvaatimukset ja valvonta perustuvat sosiaali- ja terveysministeriön talousvesiasetuksen (1352/2015) ja sen päivitykseen vuodelta 2017. Asetus pohjautuu EU:n neuvoston juomavesidirektiiviin (98/83/EY), ja se koskee suuria vesilaitoksia, jotka toimittavat vettä vähintään 10 m³ päivässä tai vähintään 50 ihmisen tarpeisiin. Direktiiviä ollaan uusimassa ja uuden direktiivin pitäisi tulla voimaan vuoden 2020 aikana. Talousveden viranomaisvalvonnasta vastaavat kuntien terveydensuojeluviranomaiset, joita ohjaavat laatuun ja valvontaan liittyvissä asioissa Valvira ja aluehallintovirastot. Talousveden omavalvonnasta vastaavat vesihuoltolaitokset itse. Talousvesiasetuksen laatuvaatimusten mukaan talousvesi ei saa sisältää pieneliöitä, loisia eikä mitään aineita sellaisina pitoisuuksina tai määrinä, että ihmisille voisi aiheutua terveyshaittaa. Talousvesi ei myöskään saa aiheuttaa syöpymistä tai haitallisten saostumien muodostumista vesijohdoissa tai vedenkäyttölaitteissa. [25.] Asetuksen 4:n artiklan mukaan talousveden on täytettävä asetuksen liitteen I taulukossa esitetyt laatuvaatimukset. Asetuksen laatuvaatimukset ja Pitkälän sekä Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitosten omavalvontatulokset on esitetty liitteessä 1 [26]. Tutkittavien näytteiden määrään vaikuttaa tuotetun veden määrä. Vaadittava tutkimustiheys määritetään asetuksen liitteen 2 taulukon mukaisesti.

Pitkälän vedenpuhdistuslaitoksella sijaitseva käyttölaboratorio seuraa raakaveden, prosessiveden ja puhdistetun talousveden laatua Pitkälän ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksilla sekä Kuninkaanlähteen pohjavesilaitoksella. Raakavesinäytteitä otetaan laitoksille tulevan raakaveden lisäksi Päijänteeltä Asikkalan vedenottamolta, Päijännetunnelista Kalliomäestä ja Silvolan tekojärvestä. Asiakkaille toimitettavan veden

laatua seurataan vesijohtoverkoston havaintopisteistä otettavista näytteistä. Näytteiden analysoinnista saatujen tulosten avulla seurataan ja ohjataan vedenpuhdistusprosessin kemikalointia ja varmistetaan, että sosiaali- ja terveysministeriön talousveden laadulle asettamat vaatimukset ja tavoitteet täyttyvät. Laboratorio vastaa osaltaan myös veden laatua koskeviin asiakasyhteydenottoihin, joita voi tulla muun muassa yksityishenkilöiltä, yrityksiltä, viranomaisilta tai muilta veden käyttäjiltä sekä veden laadusta tietoa tarvitsevilta tahoilta. [27.]

3.4.1 Verkostonäytteenotto

Veden laatua vesijohtoverkostossa seurataan näytteenotto-ohjelman mukaisesti näytteenottopaloposteista ja vesisäiliöistä otettavilla verkostovesinäytteillä. Verkostonäytteet otetaan yleensä paloposteista, joissa vettä juoksetetaan jatkuvasti. Näytepaikat valitaan yleensä verkoston päädyistä tai sellaiselta alueelta, jossa vedenlaadussa on havaittu poikkeavuuksia esimerkiksi asiakkaiden puolesta ja vettä juoksetetaan laadun varmistamiseksi. Analyysejä varten näytteet otetaan viiteen eri pulloon:

- 100 millilitran muovipullo rautapitoisuuden määrittystä varten
- 100 millilitran muovipullo TOC-määrittystä varten
- 500 millilitran lasipullo aistinvaraisia määrittäviä varten
- 500 millilitran steriili muovipullo, jossa on tiosulfaattia, mikrobiologisille määrittämisille
- yhden litran muovipullo pH-, sähkönjohtavuus-, sameus- ja kloorimäärittämisille.

Näytteitä haetaan ja kuljetetaan pakettiautolla. Näytepaikalle saavuttaessa auto pyritään pysäköimään niin, että se häiritsee muuta liikennettä mahdollisimman vähän ja työskentely on turvallista. Palopostin kannen päältä harjataan pois ylimääräinen aines, kuten hiekka, lehdet tai muu vastaava materiaali ennen kannen nostamista magneettinostimella. Kantta nostettaessa varmistetaan, ettei veteen päädy sinne kuulumatonta ainesta. Palopostin liittimeen kiinnitetään pystyputki, jonka läpi vettä juoksetetaan noin 5-20 minuuttia, minkä jälkeen otetaan näytteet. Näytteenottolomakkeeseen merkitään näytteenottoaika ja kenttämittauksissa saadut tulokset. Näytteitä säilytetään kuljetuksen aikana kylmälaukuissa. [28.]

Vesitorneista näytteitä otettaessa noudatetaan erityistä huolellisuutta ja työskentelyhygieniää. Joissain vesitorneissa on vesitilasta erillään olevat näytteenottohanat, mutta pääasiassa vesitorneissa näytteenottoon käytetään Limnos-putkinoudinta, koska hanoista virtaava vesi voi säiliön sijaan tulla jakeluverkostosta. Limnos desinfioidaan huolellisesti näytteenottopäivänä sekä suihkutetaan aina ennen sen laskemista vesisäiliöön 70-prosenttisella etanoliliuksella, jotta veteen ei päätyisi mikrobeja tai muita epäpuhauksia, jotka voisivat johtaa veden kontaminoitumiseen. Etanoliliuksella suihkuttamisen takia vesitorneista ei oteta TOC-näytettä. Näytteenotto vesitorneista pyritään suorittamaan säiliön tyhjenemisvaiheessa, jotta näyte edustaisi mahdollisimman hyvin verkostoon kulkeutuvaa vettä. Näytteenotossa Limnos huuhdellaan vielä laskemalla ja nostamalla sitä usean kerran säiliön veteen ja sieltä pois. Aukinainen noudin lasketaan säiliöön ja oikeassa näytteenottosyvyydessä sulkumekanismi laukaistaan vaijeria pitkin pudotettavalla punnuksella, minkä jälkeen noudin nostetaan rauhallisesti säiliöstä. Ennen näytepullojen täyttämistä veden lämpötila katsotaan noutimessa olevasta lämpömittarista ja lämpötila sekä näytteenottoaika kirjataan näytteenottolomakkeeseen. Näytepullot täytetään noutimessa olevan letkun avulla. Vesitornien vedestä ei tehdä näytteenoton yhteydessä kenttämittauksia.

Näytteenotto on tärkeä analyysitulosten luotettavuuteen vaikuttava työvaihe, eikä näytteenotossa tapahtuvaa virhettä voi muissa tutkimuksen vaiheissa kompensoida. Virheet näytteenotossa voivat johtua esimerkiksi näytteenottovälineiden aiheuttamasta kontaminaatiosta, säilytyksen ja kuljetuksen vaikutuksesta tai poikkeamisesta näytteenottomenettelyissä. Näytteenottaja vastaa näytteenoton oikeellisuudesta ohjeita ja omaa harkintaa noudattaen. [29.]

3.4.2 Verkostonäytteistä tehtävät määritykset

Näytteistä tehdään määritykset pääasiassa laboratoriossa käyttäen standardien mukaisia menetelmiä mutta käytössä on myös esimerkiksi laitevalmistajien ohjeisiin perustuvia menetelmiä. Näytepaikalla mitataan veden lämpötila, pH-arvo ja kokonaiskloori. Näytetietojen kirjaukseen ja tulosten tallentamiseen käytetään WiLabLIMS-järjestelmää.

Lämpötila

Lämpötilalle ei ole asetettu laatuvaatimuksia tai enimmäisarvoja, mutta se on tärkeä tekijä veden kemiallisen ja biologisen laadun kannalta. Kohonneessa lämpötilassa mikrobin kasvu ja kemialliset reaktiot nopeutuvat sekä mahdolliset maku- ja hajuhaitat voimistuvat. Veden lämpötila mitataan aina näytepaikalla käyttäen lämpötilamittaria tai kenttämittaria, jossa on lämpötila-anturi.

pH

pH-arvon määrittämisessä käytettävä menetelmä perustuu standardiin SFS 3021:1979. Määrittämisessä käytetään elektronista pH-mittaria, jossa on lämpötilakompensointi. Ennen mittauksia elektrodi huuhdellaan ultrapuhtaalla vedellä ja mitattavalla näytteellä. Elektrodi upotetaan näytteellä täytettyyn mitta-astiaan, jossa näytettä sekoitetaan magneettisekoittajalla. Näytevesi vaihdetaan kaksi kertaa ja kolmannella kerralla tasaantunut lukema kirjataan ylös. Mittari kalibroidaan jokaisena mittauspäivänä kolmipistekalibroinnilla käyttäen puskuriliuoksia pH-arvoilla 7, 4 ja 10 ja tarkistetaan liuoksilla, joiden pH-arvot ovat 5 ja 8. Jokaisena mittauspäivänä yhdestä näytteestä tehdään rinnakkaismäärittäminen. [30.]

Kokonaiskloori

Kokonaiskloorilla tarkoitetaan vedessä olevan sidotun kloorin ja vapaan kloorin summaa. HSY:n valmistamassa talousvedessä on käytännössä vain sidottua klooria. Määrittämisessä vesinäytteeseen lisätään DPD-reagenssia, joka kloorin kanssa reagoi värjää näytteen punertavaksi. Väriin intensiteetti mitataan aallonpituudella 528 nm. Menetelmä perustuu standardiin SFS-EN ISO 7393-2 sekä HACH 2000 -laitteen laitevalmistajan ohjeeseen. Määrittämisessä näytekyvetti huuhdellaan ultrapuhtaalla vedellä ja mitattavalla näytteellä. Kyvettiin laitetaan 10 millilitraa näytevettä ja asetetaan laitteeseen. Laitte nollataan näytteellä, jolloin sen mahdollinen sameus tai väri ei vaikuta määrittämiseen. Näytevetteen lisätään DPD-reagenssipussin sisältö ja sitä sekoitetaan noin 20 sekunnin ajan. Kolmen minuutin tasaantumisen jälkeen klooripitoisuus mitataan. Laadunvarmistamiseksi jokaisena mittauspäivänä tehdään yhdestä näytteestä

rinnakkaismittaus ja laitteen toiminta tarkistetaan kerran viikossa mittaamalla geelistandardien pitoisuudet. [31.]

Sähkönjohtavuus

Sähkönjohtavuus kuvaa nesteeseen liuenneiden suolojen määrää. Menetelmä perustuu standardiin SFS-EN 27888:1994 ja määrittämissä käytetään WTW InoLab Cond 720 -johtokykymittaria. Ennen mittausta näytettä kaadetaan kannelliseen mittaustastiaan, jossa se lämmitetään 25 °C:seen. Mittauselektrodi huuhdellaan näytevedellä ja upotetaan mitattavaan näytteeseen. Laadunvarmistamiseksi mittarin toiminta tarkistetaan mitauspäivinä sisäisellä kontrolliliuoksella ja jokaisesta näytesarjasta tehdään yksi rinnakkaismittaus. [32.]

Sameus

Sameudella tarkoitetaan liukenemattomasta aineksesta johtuvaa nesteen läpinäkyvyyden heikkenemistä. Menetelmä perustuu standardiin SFS-EN ISO 7027-1:2016 ja laitevalmistajan ohjeeseen. Sameuden määrittämissä käytetään HACH TU5200 -mittaria. Mittari kokoaa sironneen laservalon 90 asteen kulmassa pintavaloon nähden ja 360 astetta näytekyvetin ympäriltä. Mittauksessa näytekyvetti huuhdellaan ultrapuhtaalla vedellä ja mitattavalla näytteellä. Kyvetti täytetään näytevedellä ja sitä käännellään varovasti ylösalaisin. Näytteen annetaan tasaantua kaksi minuuttia, jonka jälkeen se asetetaan kyvettilaan. Laite mittaa sameuden automaattisesti, kun kyvettilan kansi suljetaan. Laitteen toiminta tarkistetaan mitauspäivinä kontrolliliuoksilla ja jokaisesta näytesarjasta tehdään yksi rinnakkaismittaus. Mittari kalibroidaan kaksi kertaa vuodessa. [33.]

TOC

Orgaanisen kokonaishiilen (TOC) määrittäminen perustuu standardiin SFS-EN 1484 (1997) ja analysaattorin laitevalmistajan käyttöohjeeseen. Menetelmässä veden orgaaninen hiili hapetetaan hiilidioksidiksi polttamalla 800 °C:ssa ja epäorgaaninen hiili poistetaan tekemällä näyte happamaksi ja kuplittamalla. Haihtumaton orgaaninen hiili määritetään Analytik Jena multi N/C 3100 TOC -laitteistolla. Laadunvarmistamiseksi käytetään

nollanäytteistä ja jokaisessa ajossa mitataan vähintään kaksi kontrollinäytettä. Laitteen toiminta tarkistetaan standardisuorilla 2–4 kertaa vuodessa. [34.]

Rauta

Menetelmä perustuu standardiin SFS 3028:1976. Määrityksessä näyte temperoidaan huoneenlämpöiseksi ja siihen lisään kaliumperoksidisulfaattia. Näyte hapetetaan kuumentamalla autoklaavissa tai painekattilassa 120 °C:n lämpötilassa puolen tunnin ajan. Jäähdytyksen jälkeen näyte värjätään lisäämällä siihen hydroksyyliammoniumkloridia, TPTZ-liuosta ja natriumasetaattiliuosta. Värjätyn näytteen rautapitoisuudesta kertova absorbanssi mitataan aallonpituudella 593 nm. [35.]

UV-absorptio

Absorbanssi kertoo veteen liuenneiden orgaanisten aineiden ja kiintoaineen määrästä. UV-absorption mittaamiseen käytetään spektrofotometriä, joka mittaa näytteen aallonpituudella 254 nm. [36.]

Kolimuotoiset bakteerit ja *E. coli*

Menetelmä perustuu standardiin SFS-EN ISO 9308-2:2014. Määrityksessä näytteeseen lisätään Colilert-reagenssia, jonka liuettua liuos kaadetaan Quanti-Tray-liuskaan. Liuska suljetaan sulkijalaitteella ja näytettä inkuboidaan 36 °C:ssa 18 tai 24 tuntia, riippuen käytetystä reagenssista. Tulos lasketaan keltaisten ja fluoresoivien kaivojen määrän perusteella käyttäen apuna MPN-taulukkoa. Fluoresoiva kaivo on merkki *E. colista*. [37.]

Heterotrofinen pesäkeluku

Menetelmällä voidaan tutkia heterotrofisten bakteerien pitoisuutta näytteessä. Menetelmä perustuu standardiin SFS-EN ISO 6222:1999. Määrityksessä pipetoidaan näytettä kahdelle rinnakkaismaljalle. Niihin kaadetaan hiivauuteagarია ja sekoitetaan, jolloin saadaan mikrobien kasvulle sopivat olosuhteet. Näytteitä inkuboidaan 22 °C:ssa 64–72 tuntia. Elatusalustalla kasvavien pesäkkeiden perusteella lasketaan mikrobipitoisuus (pesäkkeitä muodostavat yksiköt/ml). [38.]

Kokonaismikrobit R2A-alustalla

Menetelmä perustuu Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater -teokseen. Määrittäessä näytettä viljellään pintalevityksenä kahdelle rinnakkaismaljalle, joita inkuboidaan 22 °C:ssa seitsemän vuorokautta. Inkuboinnin jälkeen lasketaan maljoilla kasvavat pesäkkeet. Menetelmä soveltuu kaikille aerobisille bakteereille, hiivoille ja homeille, jotka muodostavat pesäkkeitä elatusalustalla ja testiolosuhteissa. [39.]

Haju- ja makuanalyysi

Aistinvaraisissa analyyseissä näytettä verrataan hajuttomaan ja mauttomaan referenssiveteen. Tulokseksi saatu kynnyksiarvo määritetään sen mukaan, kuinka paljon näytettä täytyy laimentaa referenssivedellä, jotta se vastaa hajultaan ja maultaan referenssivettä. Verkostonäytteitä analysoidessa näytevesi ja referenssivesi lämmitetään 25 °C:seen, jotta mahdolliset hajut ja maut erottuisivat helpommin.

Hajuanalyysissä näytettä kaadetaan hiostulpalliseen Erlenmeyer-kolviin noin 100 ml. Näytettä ravistellaan voimakkaasti ja haistetaan välittömästi tuomalla nenä kolvin suulle siihen kuitenkaan koskematta. Mahdolliset hajutyypit (esim. kloori, multa, hajuton) merkitään ylös voimakkuusjärjestyksessä. Jos näyte on hajuton, sille annetaan kynnyksiarvoksi 0. Jos näytteessä havaitaan lievää hajua, annetaan kynnyksiarvo 1. Jos näytettä täytyy laimentaa hajun häviämiseksi referenssivedellä suhteessa 1:1, kynnyksiarvoksi tulee 2. Jos näytettä joudutaan vielä laimentamaan samalla suhteella, kynnyksiarvoksi annetaan 3. Makuanalyysissä lämmitettyä vettä maistetaan lasista. Tavallisesta poikkeavia makuja voivat olla esimerkiksi tunkkainen ja suolainen. Kynnyksiarvo määritetään samalla periaatteella, kuin hajuanalyysissä. [40.]

3.4.3 Kenttämittaukset

pH

pH-arvon mittaamiseen näytepaikalla käytetään YSI Professional Plus -kenttämittaria. Kenttämittarilla voidaan mitata pH-arvo joko suoraan palopostista tai sopivasta mittausastiasta, kuten ämpäristä. Jos pH-arvo mitataan palopostista, näytteet otetaan ennen mittaamista. Mittauksessa mittausanturi lasketaan joko palopostiin tai mittausastiaan niin, että se on kokonaan veden alla. Tulokset kirjataan ylös, kun lämpötila- ja pH-lukema ovat tasaantuneet. Mittari kalibroidaan ja tarkistetaan puskuriliuksilla ja yhdestä mittauksesta tehdään rinnakkaismittaus jokaisena mittauspäivänä.

Kokonaiskloori

Veden kokonaiskloorin määrittämisessä käytetään samanlaista mittaria ja menetelmää, kuin laboratoriossa mitattaessa.

4 Sähkönjohtavuuden mittaaminen kenttämittarilla

Työssä haluttiin selvittää kenttämittarin soveltuvuutta verkostovesinäytteiden sähkönjohtavuuden mittaamiseen. Sähkönjohtavuuden mittaamista varten käyttölaboratoriolle hankittiin YSI Pro30 -kenttämittari.

4.1 Ominais­sähkönjohtavuus

Nesteen sähkönjohtavuus riippuu siinä olevien ionien määrästä, mutta siihen vaikuttaa myös merkittävästi näytteen lämpötila. Nesteille voidaan määrittää lämpötilakerroin (%/°C), joka kertoo, kuinka paljon yhden celsiusasteen muutos vaikuttaa sähkönjohtavuuteen. Esimerkiksi, jos nesteen lämpötilakerroin on 3 %/°C, niin yhden celsiusasteen muutos muuttaa sähkönjohtavuutta 3 %. Kertoimen suuruus puolestaan riippuu vedessä olevien ionien määrästä. Ominais­sähkönjohtavuuden referenssilämpötilaksi on sovittu 25 °C, joten ominais­sähkönjohtavuus mitataan referenssilämpötilassa tai korjataan

oikeaksi lämpötilakertoimen avulla laskemalla. Ominaisähkönjohtavuus lasketaan kaavalla 1

$$C_{25} = \frac{C_T}{1+n*(T-25)} \quad (1)$$

jossa C_T on sähkönjohtavuus lämpötilassa T , n on lämpötilakerroin ja T mitattavan näytteen lämpötila. Puhtaan veden lämpötilakerroin on noin 2 %/°C. [41.] Kenttämittarissa on lämpötilakompensointi, eli se laskee ominaisähkönjohtavuuden automaattisesti sähkönjohtavuuden, asetuksissa määritetyn lämpötilakertoimen ja näytteen lämpötilan avulla.

4.2 Kenttämittarin käyttöönotto

Näytteen sähkönjohtavuuden mittaamiseksi mittausanturi upotetaan kokonaan näytteeseen. Anturia ravistetaan kevyesti, jotta siihen ei jää ilmakuplia, ja lämpötila- ja sähkönjohtavuuslukeman annetaan tasaantua. Mittarin Auto Stable -asetuksen ollessa käytössä mittari ilmoittaa, kun lukema on tasainen.

Kenttämittarilla saatuja tuloksia vertailtiin laboratorion akkreditoidun menetelmän antamiin tuloksiin (liite 2). Vertailussa käytettiin standardiliuoksia sekä prosessi-, raaka- ja verkostovesinäytteitä. Mittauksia tehtiin yhteensä 32 kappaletta, niistä kuudesta ei saatu kenttämittarilla tasaista lukemaa. Tasaisia lukemia saatiin sen jälkeen, kun mittarin Auto Stable -ominaisuus kytkettiin päälle. Mittaustulokset kenttämittarin ja laboratorion mittarin välillä poikkesivat toisistaan keskimäärin hieman alle 2 %. Kuudessa mittauksessa ero oli yli kolme prosenttia. Laboratorion menetelmän laskettu mittauserpävarmuus on 4 %.

4.3 Kalibrointi ja laadunvarmistus

Mittarin kalibrointi on hyvin yksinkertainen toimenpide. Mittarin kalibrointinäppäintä painamalla aukeaa kalibrointivalikko, josta valitaan kalibrointisuure ja sen yksikkö sekä kalibrointiliuoksen sähkönjohtavuus. Valintojen jälkeen mittausanturi upotetaan kokonaan

kalibroitiliuokseen, varmistetaan, ettei anturiin jää ilmakuplia ja painetaan enter-näppäintä. Mittari ilmoittaa kalibroinnin onnistuneen tai antaa virheilmoituksen epäonnistumisesta.

Sähkönjohtavuusmittarien kalibroinnissa kannattaa käyttää kalibroitiliuosta, jonka sähkönjohtavuus on lähellä mitattavien näytteiden oletettua sähkönjohtavuutta [42, s. 7]. Mittarin kalibrointiin käytetään standardiliuosta, jonka sähkönjohtavuus on 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Kalibroinnin tarkastamiseksi mitataan sisäisen kontrolliliuoksen (147,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$) sähkönjohtavuus. Liuokset valmistetaan jokaisena näytteenottopäivänä, koska niiden säilyvyysaika on rajallinen. Kenttämittausten laadunvarmistukseksi mittauspäivinä tehdään näytepaikalla yhdestä näytteestä rinnakkaismittaus. Sisäisen kontrolliliuoksen mittaustulokset ja rinnakkaismittausten tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Kontrolliliuoksen ja rinnakkaismittausten tulokset.

Pvm	Kontrolliliuos $\mu\text{S}/\text{cm}$	Näyte	Mittaus 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Mittaus 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Erotus $\mu\text{S}/\text{cm}$	Suht. erotus %
28.7.2020	149,2	P66A	153,7	154,1	0,4	0,26
29.7.2020	147,6	P46	156,8	157,0	0,2	0,13
4.8.2020	149,2	E36	156,9	156,8	0,1	0,06
6.8.2020	149,9	T35	155,8	156,0	0,2	0,13
11.8.2020	148,5	T17	153,8	154,4	0,6	0,39
13.8.2020	150,2	V87A	161,9	161,8	0,1	0,06
17.8.2020	150,9	V59A	163,6	163,8	0,2	0,12
18.8.2020	149,5	V56	161,5	162,0	0,5	0,31
20.7.2020	149,7	T50	154,0	154,3	0,3	0,19
25.8.2020	148,8	E10	155,1	155,1	0,0	0,00
31.8.2020	148,6	E05	154,4	154,3	0,1	0,06
1.9.2020	149,0	E24	154,9	154,9	0,0	0,00
2.9.2020	147,4	P42	152,0	152,2	0,2	0,13

4.4 Mittaaminen näytepaikalla

Näytepaikalla mittaamista kokeiltiin useilla eri tavoilla. Parhaaksi mittaustavaksi osoitautui mittaaminen vedellä täytetystä ämpäristä, jolloin lämpötila pysyi tasaisena ja sähkönjohtavuuslukema tasaantui nopeasti. Näytepaikalla mittaamista testattiin ensin

muovisista puolen litran näytepulloista. Näytepulloista mittaaminen oli haastavaa, koska pienen tilavuuden takia lämpötilan nousu vaikutti sähkönjohtavuuslukemaan. Mittaamista kokeiltiin myös virtauskammion avulla ja suoraan palopostista. Kummallakin tavalla lämpötila pysyi tasaisena, mutta sähkönjohtavuudelle oli vaikeaa saada tasaista lukemaa virtaavasta vedestä.

4.5 Kenttämittausten vertailu laboratoriomittauksiin

Kenttämittausten tuloksia vertailtiin laboratorion mittaustuloksiin (liite 3). Vertailumittauksia tehtiin 33 kappaletta. Mittaustulokset erosivat toisistaan keskimäärin alle yhden prosentin ja suurin poikkeama mittaustulosten välillä oli noin 2,6 prosenttia.

Mittausten perusteella laadittiin mittausepävarmuusraportti Nordtest TR 537 -raporttiin perustuvalla Suomen ympäristökeskuksen kehittämällä MUKit (Measurement Uncertainty Kit) -ohjelmalla. MUKit-raportti on esitetty liitteessä 4. Mittausepävarmuuden avulla määritetään rajat, joiden sisällä todellisen arvon voidaan olettaa olevan.

Mittausepävarmuus lasketaan ohjelmalla kaavojen 2–6 mukaisesti. Laboratorion sisäinen uusittavuus $u(R_w)$, joka vastaa satunnaisvirhettä, lasketaan kontrollinäytteiden ja rinnakkaismittausten avulla kaavasta 2

$$u(R_w) = \sqrt{S_{RW}^2 + S_r^2} \quad (2)$$

jossa S_{RW} on kontrollinäytteiden suhteellinen keskihajonta ja S_r rinnakkaisnäytteiden keskihajonta.

Menetelmän ja laboratorion poikkeama $u(bias)$ tarkoittaa systemaattista virhettä, joka lasketaan varmennetun vertailumateriaalin avulla kaavalla 3

$$u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} \quad (3)$$

jossa S_{bias} on mitatun pitoisuuden keskihajonta, n mittausten lukumäärä ja $u(c_{ref})$ varmennetun pitoisuuden ilmoitettu tai laskettu standardiepävarmuus. Kaavan 3 $bias$ lasketaan kaavalla 4

$$bias = \frac{c_{mitattu} - c_{ref}}{c_{ref}} * 100 \quad (4)$$

jossa $c_{mitattu}$ on referenssiaineen mitattu arvo ja c_{ref} referenssiaineen ilmoitettu arvo.

Yhdistetty standardiepävarmuus u_c lasketaan kaavasta 4

$$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} \quad (5)$$

Laajennettu epävarmuus U lasketaan kaavalla 6.

$$U = 2 * u_c \quad (6)$$

Laajennettu epävarmuus kattavuuskertoimella 2 kertoo, että 95 %:n todennäköisyydellä tulos on lasketun epävarmuuden hajontavälillä. [43]. Mittausepävarmuudeksi laskettiin ohjelmalla (\pm) 9 %.

5 Ajan vaikutus verkostonäytteisiin

Näytteenoton ja näytteiden analysoinnin välissä voi kulua useita tunteja. Tässä työssä haluttiin selvittää, miten näytteenoton ja analysoinnin välillä kulunut aika vaikuttaa näytteiden määritystuloksiin. Ajan vaikutusta verkostonäytteisiin tutkittiin mittaamalla veden sähkönjohtavuus, klooripitoisuus ja pH-arvo näytepaikoilta otetuista rinnakkaisnäytteistä kolme ja viisi tuntia näytteenoton jälkeen ja vertaamalla tuloksia kenttämittausten tuloksiin. Kaikki mittaukset tehtiin kenttämittareilla ja näytteet kuljetettiin kylmälaukussa kylmävaraajien kanssa, jotta lämpötilan nousu ei vaikuttaisi näytteisiin.

Mittauksia varten otettiin ylimääräisiä näytteitä kahteen puolen litran muoviseen näytepulloon, joista toisesta mitattiin pH-arvo ja klooripitoisuus ja toisesta sähkönjohtavuus.

Ylimääräisiä näytteitä otettiin yhteensä neljä, jos mittaukset tehtiin sekä kolmen että viiden tunnin kuluttua näytteenotosta. Mittausten tulokset on esitetty liitteessä 5.

5.1 Mittaustulokset kolme tuntia näytteenoton jälkeen

Kolmen tunnin jälkeen näytteenotosta tehtiin pH-mittauksia 32 kappaletta ja sähkönjohtavuus- sekä kloorimittauksia 33 kappaletta. Kolmen tunnin jälkeen mitatuissa pH-arvoissa tulos poikkesi kenttämittauksesta keskimäärin alle 0,1 yksikköä ja kenttämittausta suurempi tulos mitattiin 14 näytteestä ja pienempi tulos 17 näytteestä. Sähkönjohtavuuden mittaustulokset poikkesivat kenttämittauksesta keskimäärin noin 0,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Kenttämittausta suurempi tulos mitattiin 23 näytteestä ja pienempi 7 näytteestä. Klooripitoisuus poikkesi keskimäärin 0,02 mg/l. Kenttämittaukseen verrattuna mitattu klooripitoisuus oli pienempi 19 näytteessä ja suurempi 9 näytteessä.

Sähkönjohtavuuden ja pH-arvon mittauksissa ei ilmennyt merkittäviä eroja eri aikoina mitattujen näytteiden välillä. Kloorimittauksissa poikkeavuutta ilmeni huomattavasti. Klooripitoisuuden voidaan olettaa laskevan jonkin verran ajan kuluessa. Koska kloori on vedessä sidotussa muodossa, sen ei pitäisi kuitenkaan hävitä suurissa määrin kovin helposti. Merkittävästi suuremmat klooripitoisuudet rinnakkaisnäytteiden mittaustuloksissa johtuivat todennäköisesti mittauksessa tapahtuneesta virheestä, kuten näytekyvetin huurtumisesta.

Mittauksista laadittiin MUKit-ohjelmalla mittausepävarmuusraportit, jotka on esitetty liitteessä 6. Kenttämittausten ja kolmen tunnin jälkeen tehtyjen mittausten perusteella lasketut epävarmuudet olivat pH-mittauksille 2 %, sähkönjohtavuusmittauksille 9 % ja kloorimittauksille 139 %. Käyttölaboratorion menetelmärekisteriin on laadittu eri menetelmille mittausepävarmuudet, jotka ovat pH-mittauksille 5 %, sähkönjohtavuusmittauksille 4 % ja kloorimittauksille 15 %. Suureen mittausepävarmuuteen vaikuttaa rinnakkaismittausten ja kontrollimittausten pieni lukumäärä. Laboratoriossa rinnakkaismittaukset uusitaan, jos niiden ero on määritettyä rajaa suurempi, eikä hylättyjä rinnakkais tuloksia käytetä mittausepävarmuuden laskemisessa. Työssä lasketussa mittausepävarmuudessa rinnakkaismittausten tulokset saattoivat erota huomattavasti toisistaan, mikä näkyy etenkin kloorimittausten korkeana mittausepävarmuutena.

5.2 Mittaustulokset viisi tuntia näytteenoton jälkeen

Mittauksia viiden tunnin kuluttua näytteenotosta tehtiin melko vähän, minkä takia tuloksia kannattaa pitää lähinnä suuntaa antavina. pH-mittauksia tehtiin seitsemän, sähkönjohtavuusmittauksia yhdeksän ja kloorimittauksia kahdeksan kappaletta. Tuloksista ilmenee, että veden pH-arvon ja sähkönjohtavuuden poikkeavuus kenttämittausten tuloksiin oli viiden tunnin jälkeen mitattuna suunnilleen samaa tasoa, kuin muutos kolmen tunnin jälkeen, eli melko vähäistä. Kloorimittauksista viidessä pitoisuus viiden tunnin jälkeen oli hieman pienempi tai lähes sama, kuin kenttämittauksessa. Kolmessa mittauksessa klooripitoisuus oli rinnakkaisnäytteessä 0,05–0,07 mg/l pienempi, kuin kenttämittauksessa.

6 Yhteenveto

Työssä haluttiin selvittää kenttämittarin soveltuvuutta verkostoveden sähkönjohtavuuden mittaamiseen näytepaikalla. Lisäksi haluttiin selvittää, miten näytteenoton ja näytteen analysoinnin välillä kulunut aika vaikuttaa verkostonäytteiden pH-, klooripitoisuuden ja sähkönjohtavuuden määrittäisiin.

Mittaustulosten perusteella sähkönjohtavuuskenttämittarilla päästiin lähelle samoja mittaustuloksia kuin laboratoriomittauksilla. Mittari osoittautui hyvin helppokäyttöiseksi ja toimivaksi, kun osattiin ottaa huomioon mittaukseen vaikuttavat tekijät ja valita sopiva mittaustapa näytepaikalla. Mittarin käytössä työmäärältään suurin vaihe on kalibrointi- ja tarkistusliuoksen valmistaminen. Työn aikana johtokyky mittari kalibroitiin uudelleen jokaisena mittauspäivänä laitevalmistajan käyttöohjeen mukaisesti ja tuoret liuokset piti valmistaa erikseen jokaisena mittauspäivänä. Työmäärän vähentämiseksi kannattaisi selvittää valmiin kaupallisen kalibrointiliuoksen käyttömahdollisuutta. Toisaalta voitaisiin selvittää, tarvitseeko mittaria kalibroida jokaisena mittauspäivänä luotettavien mittaustulosten saavuttamiseksi.

Ajan vaikutuksen tutkimiseksi näytepaikoilta otettiin ylimääräisiä näytteitä, joita säilytettiin kylmälaukussa kolme tai viisi tuntia ennen mittaamista. Mittauksia viiden tunnin kuluttua näytteenotosta tehtiin melko pieni määrä, joten pääpaino tulosten arvioinnissa oli kolmen tunnin jälkeisissä mittaustuloksissa. Näytteiden sähkönjohtavuus- ja pH-

mittausten tuloksia vertaamalla kenttämittausten tuloksiin voidaan todeta, että arvot eivät merkittävästi muuttuneet. Klooripitoisuuden muuttumisesta on vaikea työn mittausten perusteella tehdä johtopäätöksiä, sillä mittauksissa oli epä johdonmukaisuutta. Klooripitoisuuden voidaan kuitenkin olettaa pienenevän jonkin verran ajan kuluessa. Tulosten perusteella näytteitä voidaan säilyttää asianmukaisissa säilytysolosuhteissa ainakin kolmen tunnin ajan ennen analysointia.

Lähteet

- 1 Strategia ja vastuullisuus. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/hsy/strategia-toimintapolitiikka-ja-vastuullisuus/>> Luettu 28.8.2020
- 2 Organisaatio. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/hsy/organisaatio/>> Luettu 28.8.2020
- 3 Näin vesihuolto toimii. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/nain-vesihuolto-toimii/>> Luettu 20.9.2020
- 4 Henkilöstökertomus 2019. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://julkaisu.hsy.fi/henkilostokertomus-2019.pdf>> Luettu 29.8.2020
- 5 Vedenpuhdistusprosessi. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/vedenpuhdistusprosessi/>> Luettu 20.9.2020
- 6 Pääkaupunkiseudun Vesi ja Päijännetunneli. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/paakaupunkiseudun-vesi-oy/>> Luettu 20.9.2020
- 7 Juomaveden laatu. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/juomaveden-laatu/>> Luettu 3.10.2020
- 8 Blominmäen puhdistamo. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/Blominmaki/>> Luettu 21.9.2020
- 9 Vesihuollon kehittämissuunnitelma 2017-2026. 2017. Verkkoaineisto. <https://vanha.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/kehittamissuunnitelmat/Documents/HSYn_alue_suunnitelma.pdf> Luettu 21.9.2020
- 10 Verkostojen rakentaminen, kunnossapito ja saneeraus. 2019. Verkkoaineisto. HSY. <<https://vanha.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/vesiverkostot/Sivut/default.aspx>> Luettu 24.9.2020
- 11 Vesihuollon kehittämissuunnitelma 2017-2026. 2018. Verkkoaineisto. Helsingin kaupunki, kaupunkiympäristön toimiala < <https://www.hel.fi/static/liitteet/kaupunkiymparisto/julkaisut/julkaisut/julkaisu-04-18.pdf>> Luettu 24.9.2020
- 12 Pääkaupunkiseudun ja Kirkkonummen jätehuoltomääräykset. 2019. Verkkoaineisto. HSY. <<https://julkaisu.hsy.fi/paakaupunkiseudun-ja-kirkkonummen-jatehuoltomaaraykset.pdf>> Luettu 28.9.2020

- 13 Jätehuollon järjestäminen. 2019. Verkkoaineisto. HSY <<https://vanha.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/jatehuolto/Sivut/default.aspx>> Luettu 28.9.2020
- 14 Jätteet ja kierrätys. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/jatteet-ja-kier-ratys/>> Luettu 28.9.2020
- 15 Ämmässuon ekoteollisuuskeskus. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/jatteet-ja-kierratys/ammassuon-ekoteollisuuskeskus/>> Luettu 29.9.2020
- 16 Ympäristötieto. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/ymparistotieto/>> Luettu 1.10.2020
- 17 Ilmanlaadun mittausasemat pääkaupunkiseudulla. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/ilmanlaatu-ja-ilmasto/ilmanlaatu-nyt/ilmanlaadun-mittausase-mat-paakaupunkiseudulla/>> Luettu 1.10.2020
- 18 Miten ilmanlaatua mitataan. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/il-manlaatu-ja-ilmasto/miten-ilmanlaatua-mitataan/>> Luettu 1.10.2020
- 19 Mistä saat ilmanlaatatietoja. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/il-manlaatu-ja-ilmasto/mista-saat-ilmanlaatatietoja/>> Luettu 1.10.2020
- 20 Arviointikertomus 2013. 2014. Verkkoaineisto. HSY:n tarkastuslautakunta. <<https://vanha.hsy.fi/fi/tietoa-hsy/paatoksenteko/Documents/Arviointikertomus-2013.pdf>> Luettu 28.9.2020
- 21 Johannes Lounasheimo. HSY:n energiatase ja kasvihuonekaasupäästöt 2013. 2014. Verkkoaineisto <https://vanha.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/Julkaisusarja/HSY_Energiatase_ja_kasvihuonekaasupaastot_2013.pdf> Luettu 7.9.2020
- 22 Pitkäkoski ja Vanhakaupunki. 2015. Verkkoaineisto. HSY. <<https://vanha.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/vedenpuhdistuslaitokset/Sivut/Pitkakoski-ja-Vanhakaupunki.aspx>> Luettu 28.9.2020
- 23 Hiekkaharjun uusi vesitorni. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/hiekkaharjun-uusi-vesitorni/>> Luettu 28.9.2020
- 24 Vesitornit. 2020. Verkkoaineisto. HSY. <<https://vanha.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesi-huolto/vesitornit/Sivut/default.aspx>> Luettu 28.9.2020
- 25 Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvonta-tutkimuksista. 2015, päivitetty 2017. Verkkoaineisto. Finlex. <<https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2015/20151352>> Luettu 5.10.2020

- 26 Keskimääräinen veden laatu Pitkälkosken ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksilla 1.1. – 30.9.2020. 2020. Verkkoaineisto. HSY. < https://www.hsy.fi/globalassets/vesi-ja-viemarit/tiedostot/veden-laatu--3_2020.pdf > Luettu 5.10.2020
- 27 Laatumäsikirja, LK1 Käyttölaboratorion tehtävät. 2019. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 28 Toimintaohje, TO23 Näytteenotto jakeluverkostosta. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 29 Toimintaohje, TO28 Näytteenoton laadunvarmistus. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 30 Menetelmäohje, ME29 pH. 2019. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 31 Menetelmäohje, ME38 Kokonaiskloori. 2018. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 32 Menetelmäohje, ME23 Sähkönjohtavuus. 2019. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 33 Menetelmäohje, ME35 Sameus. 2019. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 34 Menetelmäohje, ME20 TOC, orgaanisen kokonaishiilen määrittys. 2019. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 35 Menetelmäohje, ME36 Raudan määrittys, fotometrinen menetelmä. 2019. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 36 Menetelmäohje, ME27 UV-absorptio. 2019. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 37 Menetelmäohje, ME31 Kolimuotoiset bakteerit ja *Escherichia coli*, Colilert Quanti-Tray -menetelmä. 2018. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 38 Menetelmäohje, ME32 Heterotrofinen pesäkeluku 22 °C. 2018. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 39 Menetelmäohje, ME33 Kokonaismikrobit R2A-alustalla. 2018. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 40 Menetelmäohje, ME41 Haju- ja makuanalyysi. 2014. Sisäinen dokumentti. HSY.
- 41 YSI Pro30 User Manual. Käyttöohje. Verkkoaineisto. <<https://www.ysi.com/File%20Library/Documents/Manuals/606082A-YSI-Pro30-Manual-English.pdf>> Luettu 26.9.2020

- 42 User's Guide Conductivity Meter Model EC100. Käyttöohje. Verkkoaineisto. Ex-tech Instruments. <http://www.extech.com/products/resources/EC100_UM-en.pdf> Luettu 26.9.2020
- 43 Toimintaohje, TO19 Verifiointi kemia. 2019. Sisäinen dokumentti. HSY.

Vedenlaatu HSY:n vesilaitoksilla ja laatuvaatimukset



HSY
Vedenpuhdistus
Käyttölaboratorio



Keskimääräinen veden laatu Pitkälkosken ja Vanhankaupungin
vedenpuhdistuslaitoksilla 1.1. - 31.3.2020

Analyysi	Yksikkö	Menetelmä	Puhdistettu vesi		Laatutavoite/ vaatimus ²⁾ enimmäisarvo
			Pitkälkoski	Vanha- kaupunki	
Lämpötila	°C	Sis. menetelmä	2,9	2,5	
Alkaliteetti	* mmol/l	SFS-EN ISO 9963-1:1996	0,72	0,74	
Ammoniumtyppi, NH ₄ -N	* mg/l	ISO 7150-1:1984, muunn.	0,09	0,09	0,5
Kokonaiskloori	mg/l	Sis. menetelmä	0,43	0,44	
Kokonaiskovuus	* °dH	SFS 3003:1987	2,9	3,0	
Org. kokonaishiili, TOC	* mg/l	SFS-EN 1484:1997	1,8	2,2	b)
Permanganaattiluku	* mg/l	SFS 3036:1981	3,2	4,2	
pH	*	SFS 3021:1979	8,4	8,4	6,5–9,5
Sameus	* FTU	SFS-EN ISO 7027:2016	0,05	0,04	a)
Sähkönjohtavuus	* µS/cm	SFS-EN 27888:1994	150	153	2500
Kloridi	* # mg/l	Sis. menetelmä DA	4,9	5,1	250
Sulfaattirikki	# mg/l	Sis. menetelmä DA	6,9	6,1	
Fluoridi	* # mg/l	Sis. menetelmä DA	<0,1	<0,1	1,5
Kalsium, Ca	* # mg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	19	17	
Magnesium, Mg	* # mg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	1,5	1,5	
Natrium, Na	* # mg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	6,3	5,6	200
Kalium, K	* # mg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	1,3	1,1	
Rauta, Fe	* µg/l	SFS 3028:1976	32	<20	200
Mangaani, Mn	* # µg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	<3	<3	50
Alumiini, Al	* # µg/l	SFS-EN ISO 17294-2:2016	4	<3	200
Kadmium, Cd	* # µg/l	SFS-EN ISO 17294-2:2016	<0,02	<0,02	5,0
Kromi, Cr	* # µg/l	SFS-EN ISO 17294-2:2016	<0,05	<0,05	50
Kupari, Cu	* # µg/l	SFS-EN ISO 17294-2:2016	0,3	0,5	2000
Lyijy, Pb	* # µg/l	SFS-EN ISO 17294-2:2016	<0,1	<0,1	10
Sinkki, Zn	* # µg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	<5	<5	
Heterotrofinen pes.luku 22°C	* pmy/ml	SFS-EN ISO 6222:1999	<1	<1	
<i>Escherichia coli</i>	* mpn/100 ml	SFS-EN ISO 9308-2:2014	<1	<1	0
Kolimuotoiset bakteerit	* mpn/100 ml	SFS-EN ISO 9308-2:2014	<1	<1	0
Haju, laim.luku 25°C		Sis. menetelmä	0,5	0,0	a)
Maku, laim.luku		Sis. menetelmä	0,1	0,1	a)

* Näyte tutkittu akkreditoidulla menetelmällä, mittausepävarmuudet saa pyydettyessä

Analyysi teetetty alihankintana MetropoliaLab-laboratoriossa.

Se on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio T058,

akkreditointivaatimus on standardi SFS-EN ISO/IEC 17025.

a) Käyttäjien hyväksyttävissä eikä epätavallisia muutoksia

b) Ei epätavallisia muutoksia

c) Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 1352/2015 sekä muutos 683/2017

YSI Pro30 -mittarin käyttöönottomittaukset

Päivämäärä	Näyte	Laboratorio μS/cm	YSI Pro30 μS/cm
15.7.2020	STD B 1410	1409,0	1410,0
	STD C 147 *	147,2	146-149,5
	VKI *	450,0	446-450
	PKT *	153,5	151-156
	PKT *	153,6	151-156
	VKR *	76,3	74-77
	PKR *	75,0	73-77
	SK	148,7	147-150
	VKT	160,4	161,0
	PK TV L2	154,5	153,2
	V71C	160,4	161,7
	VK JK1	137,9	138,6
	16.7.2020	STD n. 705	717,0
STD n. 70,5		74,6	72,0
VKR		76,5	77,3
PKR		75,0	73,3
PKR		75,1	73,8
SK		148,3	145,4
PKT		153,9	152,5
VKT		160,2	158,4
T24		300,0	293,7
T45		154,7	152,3
T48		157,6	153,6
17.7.2020	STD n. 350	364,0	353,1
	STD n. 35,3	37,9	37,0
	PKT	154,4	149,8
	PKT	154,3	149,6
	SK	148,8	145,2
	PKR	74,8	73,0
	VKR	76,1	75,4
	PK JK1	115,4	111,1
	VKT	161,0	156,1

YSI Pro30 -mittarin ja laboratorion mittaustulokset

Pvm	Näytepaikka	Kenttä μS/cm	Laboratorio μS/cm
21.7.2020	P88A	153,4	156
	P87	153,6	156
	P86	154,0	157
23.7.2020	T39	153,4	154
	T33	153,4	155
	T40	153,0	154
28.7.2020	P66A	153,9	157
	P86D	153,3	155
29.7.2020	P46A	156,9	161
4.8.2020	E36	156,9	156
	E33	156,8	156
6.8.2020	T44	153,5	155
	T35	153,9	156
11.8.2020	T17	153,8	157
	T19	153,6	155
13.8.2020	V87A	161,9	162
	V94	162,3	162
	V97A	162,9	163
17.8.2020	V59A	163,7	164
	V67	166,0	166
	V65	164,4	164
18.8.2020	V56	161,8	162
	V72	162,0	162
20.8.2020	T50	154,2	155
	T26	154,8	155
25.8.2020	E10	155,1	153
	E07	155,1	153
31.8.2020	E05	154,4	156
	E17	155,9	158
1.9.2020	E24	154,9	156
	E08	155,4	156
2.9.2020	P42	152,1	154
	P46A	152,5	154

MUKit-raportti kenttämittausten ja laboratorion tuloksista

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Sähkönjohtavuus kenttämittaus	21.10.2020																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 10 - 1400 $\mu\text{S/cm}$ Additional information: Vertailu laboratorion mittaustuloksiin																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Period of measurements: 28.7.2020 - 2.9.2020 Number of control samples: 13 Average concentration: 149,11538 $\mu\text{S/cm}$ Standard deviation, s_{Rw} : 0,66 % B: Routine replicate samples : Period of measurements: 21.7.2020 - 2.9.2020 Number of routine replicate series: 33 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 153,05 - 166 $\mu\text{S/cm}$ Pooled standard deviation, s_r : 0,79 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 1,03 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, $N : 1$ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, c_{ref}:</td> <td>147,1 $\mu\text{S/cm}$</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref})$</td> <td>4,00 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_1</td> <td>149,11538 $\mu\text{S/cm}$</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td> <td>0,66 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_1</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$</td> <td>1,37 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>28.7.2020 - 2.9.2020</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 4,23 \%$		i	1	Certified concentration, c_{ref} :	147,1 $\mu\text{S/cm}$	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref})$	4,00 %	Measured concentration, c_1	149,11538 $\mu\text{S/cm}$	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,66 %	Number of Measurements, n_1	13	$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$	1,37 %	Period of measurements	28.7.2020 - 2.9.2020	Sample Type (Matrix)		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, c_{ref} :	147,1 $\mu\text{S/cm}$																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref})$	4,00 %																						
Measured concentration, c_1	149,11538 $\mu\text{S/cm}$																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,66 %																						
Number of Measurements, n_1	13																						
$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$	1,37 %																						
Period of measurements	28.7.2020 - 2.9.2020																						
Sample Type (Matrix)																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 1,03 \%$ $u(bias) = 4,23 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 4,35 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 9 \%$																					

Kenttämittausten ja rinnakkaisnäytteiden mittaustulokset

Pvm	Näytepaikka	Kenttä pH	3 tuntia pH
21.7.2020	P88A	8,08	8,01
	P87	7,96	7,95
	P86	8,16	8,08
23.7.2020	T39	8,18	8,02
28.7.2020	P66A	8,35	8,35
	P86D	7,89	7,98
29.7.2020	P46A	8,23	8,12
4.8.2020	E36	8,28	8,18
	E33	8,26	8,16
6.8.2020	T44	8,10	8,03
	T35	8,24	8,15
11.8.2020	T17	8,06	8,15
	T41	8,13	8,08
	T19	8,08	8,15
13.8.2020	V87A	8,14	8,2
	V94	8,20	8,15
	V97A	8,27	8,33
17.8.2020	V59A	7,83	8,14
	V67	8,38	8,44
	V65	8,22	8,15
18.8.2020	V56	7,98	8,00
	V72	8,13	8,12
20.8.2020	T50	7,85	7,86
	T26	8,12	8,10
25.8.2020	E10	8,10	8,12
	E07	8,07	8,08
31.8.2020	E05	8,07	8,20
	E17	8,30	8,27
1.9.2020	E24	8,23	8,22
	E08	8,14	8,17
2.9.2020	P42	8,05	8,02
	P46A	8,02	8,02

Pvm	Näytepaikka	Kenttä pH	5 tuntia pH
28.7.2020	P66A	8,35	8,33
29.7.2020	P46A	8,23	8,06
4.8.2020	E36	8,28	8,21
6.8.2020	T44	8,10	8,02
11.8.2020	T17	8,06	8,20
17.8.2020	V59A	7,83	8,15
2.9.2020	P42	8,05	8,00

Kuva 1. pH-mittausten tulokset

Pvm	Näytepaikka	Kenttä μS/cm	3 tuntia μS/cm
21.7.2020	P88A	153,4	154,4
	P87	153,6	152,1
	P86	154,0	154,5
23.7.2020	T39	153,4	152,5
	T33	153,4	153,2
	T40	153,0	152,5
28.7.2020	P66A	153,9	154
	P86D	153,3	152,5
29.7.2020	P46A	156,9	157,5
4.8.2020	E36	156,9	158,1
	E33	156,8	157,7
6.8.2020	T44	153,5	154,5
	T35	153,9	156,1
11.8.2020	T17	153,8	155
	T19	153,6	154,2
13.8.2020	V87A	161,9	162,2
	V94	162,3	162,4
	V97A	162,9	163,3
17.8.2020	V59A	163,7	164,1
	V67	166,0	166,7
	V65	164,4	164,9
18.8.2020	V56	161,8	161,5
	V72	162,0	162,2
20.8.2020	T50	154,2	154,8
	T26	154,8	154,7
25.8.2020	E10	155,1	155,2
	E07	155,1	155,4
31.8.2020	E05	154,4	154,4
	E17	155,9	156,5
1.9.2020	E24	154,9	155
	E08	155,4	155,5
2.9.2020	P42	152,1	152,1
	P46A	152,5	152,6

Pvm	Näytepaikka	Kenttä μS/cm	5 tuntia μS/cm
21.7.2020	P88A	153,4	153
23.7.2020	T39	153,4	152,5
28.7.2020	P66A	153,9	153,8
29.7.2020	P46A	156,9	156,2
4.8.2020	E36	156,9	157,8
6.8.2020	T44	153,5	154,3
17.8.2020	V59A	163,7	164,4
20.8.2020	T50	154,2	154,8
2.9.2020	P42	152,1	152,2

Kuva 2. Sähkönjohtavuusmittausten tulokset

Pvm	Näytepaikka	Kenttä mg/l	3 tuntia mg/l
21.7.2020	P88A	0	0,05
	P87	0	0,01
	P86	0,09	0,13
23.7.2020	T39	0,34	0,33
	T33	0,07	0,06
28.7.2020	P66A	0,15	0,02
	P86D	0	0,02
29.7.2020	P46A	0,08	0,01
4.8.2020	E36	0,15	0,12
	E33	0,17	0,09
6.8.2020	T44	0	0,01
	T35	0,01	0
11.8.2020	T17	0,04	0,02
	T41	0,29	0,26
	T19	0,11	0,11
13.8.2020	V87A	0,14	0,13
	V94	0,08	0,07
	V97A	0,08	0,08
17.8.2020	V59A	0,08	0,08
	V67	0,11	0,08
	V65	0,14	0,13
18.8.2020	V56	0,33	0,33
	V72	0,21	0,2
20.8.2020	T50	0,05	0,07
	T26	0,38	0,37
25.8.2020	E10	0,04	0,09
	E07	0	0,01
31.8.2020	E05	0,3	0,29
	E17	0,1	0,09
1.9.2020	E24	0,03	0,06
	E08	0,02	0,01
2.9.2020	P42	0,22	0,18
	P46A	0,1	0,09

Pvm	Näytepaikka	Kenttä mg/l	5 tuntia mg/l
23.7.2020	T39	0,34	0,32
28.7.2020	P66A	0,15	0,09
29.7.2020	P46A	0,08	0,09
4.8.2020	E36	0,15	0,08
6.8.2020	T44	0	0
11.8.2020	T17	0,04	0,02
17.8.2020	V59A	0,08	0,08
2.9.2020	P42	0,22	0,17

Kuva 3. Kloorimittausten tulokset

MUKit-raportit kenttämittausten ja rinnakkaisnäytteiden tuloksista

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	pH kenttämittaus	10/22/2020																														
1	Specify Measurand	Concentration range: 0 - 14 Additional information: Vertailu mittaustuloksiin kolme tuntia näytteenoton jälkeen																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Period of measurements: 7/21/2020 - 9/2/2020 Number of control samples: 18 Average concentration: 7.95944 Standard deviation, S_{Rw} : 0.19 %</p> <p>B: Routine replicate samples : Period of measurements: 7/21/2020 - 9/2/2020 Number of routine replicate series: 32 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 7.855 - 8.41 Pooled standard deviation, S_r : 0.76 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 0.78 \%$																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 2</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td> <td>8</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td> <td>0.20 %</td> <td>0.20 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>7.95944</td> <td>5.00056</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>0.19 %</td> <td>0.27 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>18</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$</td> <td>-0.51 %</td> <td>0.01 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>7/21/2020 - 9/2/2020</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} = 0.20 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0.36 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0.41 \%$		i	1	2	Certified concentration, $c_{ref i}$	8	5	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0.20 %	0.20 %	Measured concentration, c_i	7.95944	5.00056	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0.19 %	0.27 %	Number of Measurements, n_i	18	18	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-0.51 %	0.01 %	Period of measurements	7/21/2020 - 9/2/2020	-	Sample Type (Matrix)			Additional information		
i	1	2																															
Certified concentration, $c_{ref i}$	8	5																															
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0.20 %	0.20 %																															
Measured concentration, c_i	7.95944	5.00056																															
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0.19 %	0.27 %																															
Number of Measurements, n_i	18	18																															
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-0.51 %	0.01 %																															
Period of measurements	7/21/2020 - 9/2/2020	-																															
Sample Type (Matrix)																																	
Additional information																																	
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0.78 \%$ $u(bias) = 0.41 \%$																															
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0.89 \%$																															
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 2 \%$																															

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Sähkönjohtavuus kenttämittaus	10/22/2020																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 10 - 1400 $\mu\text{S/cm}$ Additional information: Vertailu mittaustuloksiin kolme tuntia näytteenoton jälkeen																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Period of measurements: 7/28/2020 - 9/2/2020 Number of control samples: 13 Average concentration: 149.11538 $\mu\text{S/cm}$ Standard deviation, S_{Rw} : 0.66 %</p> <p>B: Routine replicate samples : Period of measurements: 7/21/2020 - 9/2/2020 Number of routine replicate series: 33 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 152.1 - 166.35 $\mu\text{S/cm}$ Pooled standard deviation, S_r : 0.33 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 0.74 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>147.1 $\mu\text{S/cm}$</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>4.00 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>149.11538 $\mu\text{S/cm}$</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>0.66 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>1.37 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>7/28/2020 - 9/2/2020</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 4.23 \%$		i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	147.1 $\mu\text{S/cm}$	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	4.00 %	Measured concentration, c_i	149.11538 $\mu\text{S/cm}$	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0.66 %	Number of Measurements, n_i	13	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	1.37 %	Period of measurements	7/28/2020 - 9/2/2020	Sample Type (Matrix)		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	147.1 $\mu\text{S/cm}$																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	4.00 %																						
Measured concentration, c_i	149.11538 $\mu\text{S/cm}$																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0.66 %																						
Number of Measurements, n_i	13																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	1.37 %																						
Period of measurements	7/28/2020 - 9/2/2020																						
Sample Type (Matrix)																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0.74 \%$ $u(bias) = 4.23 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 4.30 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 9 \%$																					

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Klooripitoisuus kenttämittaus	22.10.2020																																								
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,03 - 5 mg/l Additional information: Vertailu mittaustuloksiin kolme tuntia näytteenoton jälkeen																																									
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Period of measurements: 20.7.2020 - 31.8.2020 Number of control samples: 7 Average concentration: 0,21714 mg/l Standard deviation, s_{Rw} : 3,48 %</p> <p>B: Routine replicate samples : Period of measurements: 21.7.2020 - 2.9.2020 Number of routine replicate series: 33 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 0,005 - 0,375 mg/l Pooled standard deviation, s_r : 69,18 %</p> $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 69,27 \%$																																									
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 3</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td> <td>0,22 mg/l</td> <td>0,9 mg/l</td> <td>1,58 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td> <td>2,50 %</td> <td>2,50 %</td> <td>2,50 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0,21714 mg/l</td> <td>0,9 mg/l</td> <td>1,63143 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td> <td>3,48 %</td> <td>1,28 %</td> <td>0,74 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, N_i</td> <td>7</td> <td>7</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$</td> <td>-1,30 %</td> <td>0,00 %</td> <td>3,26 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>20.7.2020 - 31.8.2020</td> <td>20.7.2020 - 31.8.2020</td> <td>20.7.2020 - 31.8.2020</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} = 2,50 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 2,02 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 3,22 \%$		i	1	2	3	Certified concentration, $c_{ref i}$	0,22 mg/l	0,9 mg/l	1,58 mg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,50 %	2,50 %	2,50 %	Measured concentration, c_i	0,21714 mg/l	0,9 mg/l	1,63143 mg/l	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	3,48 %	1,28 %	0,74 %	Number of Measurements, N_i	7	7	7	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-1,30 %	0,00 %	3,26 %	Period of measurements	20.7.2020 - 31.8.2020	20.7.2020 - 31.8.2020	20.7.2020 - 31.8.2020	Sample Type (Matrix)				Additional information			
i	1	2	3																																								
Certified concentration, $c_{ref i}$	0,22 mg/l	0,9 mg/l	1,58 mg/l																																								
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,50 %	2,50 %	2,50 %																																								
Measured concentration, c_i	0,21714 mg/l	0,9 mg/l	1,63143 mg/l																																								
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	3,48 %	1,28 %	0,74 %																																								
Number of Measurements, N_i	7	7	7																																								
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-1,30 %	0,00 %	3,26 %																																								
Period of measurements	20.7.2020 - 31.8.2020	20.7.2020 - 31.8.2020	20.7.2020 - 31.8.2020																																								
Sample Type (Matrix)																																											
Additional information																																											
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 69,27 \%$ $u(bias) = 3,22 \%$																																									
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 69,34 \%$																																									
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 139 \%$																																									