



Heli Ahola

Ammoniumin analysointi talousve- destä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

25.8.2022

Tiivistelmä

Tekijä: Heli Ahola
Otsikko: Ammoniumin analysointi talousvedestä
Sivumäärä: 28 sivua + 3 liitettä
Aika: 25.8.2022

Tutkinto: Laboratorioanalytiikka (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Laboratorioanalytiikka
Ammatillinen pääaine: Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat: Kemisti Jirka Burman
Lehtori Mia Ruismäki

Opinnäytetyössä verrattiin kahta ammoniumtypen määrittämisen menetelmää, HSY:n vedenpuhdistuksen käyttölaboratoriossa Pitkälkoskella jo käytössä olevaa menetelmää Hach LCK304 Ammoniumia sekä Hach Method 10200:aa. Haluttiin selvittää, voitaisiinko käytössä olevan menetelmän sijaan siirtyä käyttämään uutta menetelmää. Method 10200 on yhdistelmätekniikka monoklooriamiinin ja ammoniumin määrittämiselle ja on monoklooriamiinin osalta käytössä Pitkälkosken käyttölaboratoriossa. Erilaisia talousvesinäytteitä analysoitiin 20 kappaletta kummallakin menetelmällä sekä kymmenen ammoniumtypen standardia pitoisuudella 0,05 mg/l ja kymmenen standardia pitoisuudella 0,10 mg/l. Jokaisesta näytteestä ja standardista mitattiin myös rinnakkaisnäyte.

Parittaisen t-testin mukaan menetelmien välillä on tilastollisesti merkitsevästi eroa luottamustasolla 95 %. Standardiliuosten tulosten mukaan menetelmällä 10200 on vaikeuksia mitata pienempien pitoisuuksien tuloksia luotettavasti verrattuna menetelmään LCK304. Mittausepävarmuustulokset vahvistavat tätä. Ilman kontrollinäytteitä, joiden pitoisuus on 0,05 mg/l menetelmien laajennetut mittausepävarmuudet ovat lähes samat, 13 % menetelmä LCK304:lle ja 14 % menetelmälle 10200. Kontrollien 0,05 mg/l kanssa laajennettu epävarmuus nousee menetelmä 10200:lle 47 %:iin, mutta pysyy menetelmä LCK304:llä 24 %:issa.

Tulosten perusteella voidaan sanoa menetelmän LCK304 olevan parempi pienten pitoisuuksien näytteille.

Avainsanat: vedenpuhdistus, ammonium, monoklooriamiini

Abstract

Author: Heli Ahola
Title: Ammonium Analysis from Drinking Water
Number of Pages: 28 pages + 3 appendices
Date: 25 August 2022

Degree: Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme: Laboratory Sciences
Professional Major: Laboratory Sciences
Supervisors: Jirka Burman, Chemist
Mia Ruismäki, Senior Lecturer

The thesis study compares two methods of determining ammonium concentration: a method already in use at HSY Pitkääkoski laboratory, Hach LCK304 Ammonia, and Hach Method 10200. The purpose was to find out if it would be possible to start using the new method instead of the old one. Method 10200 is a combination technique for the determination of monochloramine and ammonium concentrations in water and is already in use for monochloramine at Pitkääkoski laboratory. For the thesis study, twenty samples were measured, as well as ten standard solutions with the ammonium concentration of 0.05 mg/l and ten standard solutions with the concentration of 0.10 mg/l. A replicate sample was also measured for each sample and standard.

According to a t-test for paired two samples, there is a statistically notable difference between the two methods at a confidence level of 95 %. When comparing the results of the standard solutions, it can be seen that method 10200 has difficulties in reliability with lower concentrations compared to LCK304. The measurement uncertainty results confirm this. Without the control samples of 0.05 mg/l, the expanded uncertainties for the methods were nearly the same, 13 % for LCK304 and 14 % for method 10200. With the controls of 0.05 mg/l, the expanded uncertainty of method 10200 rose to 47 %, but stayed at 24 % for LCK304.

Based on the results, it can be established that LCK304 is a better method for samples with small concentrations of ammonium.

Keywords: Water Treatment, Ammonium, Monochloramine

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Vedenpuhdistus	2
2.1	Säteilytys ultraviolettilla	3
2.2	Otsonointi	4
2.3	Klooraus	5
2.4	Monoklooraus	5
3	Typen eri muodot vedessä	6
4	Ammoniumtypen määrittämisen menetelmiä	9
4.1	LCK304 Ammonium -menetelmä	10
4.2	Method 10200 -menetelmä	11
4.3	Muita ammoniumtypen määrittämisen menetelmiä	12
5	Reagenssit ja mittaväline	13
6	Toteutus	14
6.1	LCK304 Ammonium -menetelmä	15
6.2	Method 10200 -menetelmä	16
6.3	Tulosten muuntaminen samaan muotoon	18
7	Tulokset	19
7.1	Poikkeavien tulosten eliminointi datasta	19
7.2	Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille	21
7.3	Standardiliuosten tarkastelua	22
7.4	Mittausepävarmuus	24
7.5	Käyttökokemus	25
8	Päätelmät	26
	Lähteet	29

Liitteet

Liite 1: Ammoniumtyppimäärityksen tulokset

Liite 2: Menetelmien väliset erotukset

Liite 3: Mittausepävarmuuksien Mukit-raportit

Lyhenteet

- CDC: Centers for Disease Control and Prevention. Yhdysvaltain tautikeskus.
- CFA: Continuous Flow Analysis. Jatkuvan virtauksen analyysi.
- EFSA: European Food Safety Authority. Euroopan elintarviketurvallisuusviranomainen.
- FIA: Flow Injection Analysis. Virtausinjektioanalyysi.
- HSY: Helsingin seudun ympäristöpalvelut. Kuntayhtymä, joka tarjoaa pääkaupunkiseudun vesi- ja jätehuollon palveluita.
- MUKit: Measurement Uncertainty Kit, tietokoneohjelma mittausepävarmuuden arviointiin.
- WHO: World Health Organization. Maailman terveysjärjestö.

1 Johdanto

Vedenpuhdistus on monivaiheinen tapahtuma, jonka tarkoituksena on tehdä raakavedestä eli pinta- tai pohjavesilähteestä saadusta vedestä talousvettä, joka on juomakelpoista ja turvallista käyttäjälle. Pääkaupunkiseudun talousvesi puhdistetaan Päijänteestä sekä Kuninkaanlähteen pohjavedestä. Vesi puhdistetaan Helsingin seudun ympäristöpalveluiden (HSY) vedenpuhdistuslaitoksilla, jotka ovat Pitkäkoscella, Vanhassakaupungissa sekä Kuninkaanlähteellä.

Osana vedenpuhdistusprosessia HSY, kuten monet muutkin vedenpuhdistuslaitokset käyttävät monoklooriamiinia, kemikaalia, jolla pyritään vähentämään mikrobikasvua talousvedessä sen lähtiessä kiertoon jakeluverkkoon [1]. Koska veteen lisätään monoklooriamiinia, ammoniumtypen ja kloorin yhdistettä, on myös tarpeen seurata aktiivisesti talousveden ammoniumtyypipitoisuuksia, jotta ne vastaavat talousvesiasetuksen laatutavoitteita. [2, s. 58.]

Typeä voi esiintyä vedessä monissa muodoissa, mutta tämän opinnäytetyön kannalta kiinnostavinta ovat ammoniumin, NH_4^+ :n pitoisuudet. HSY:n Pitkäkosen käyttölaboratoriossa mitataan sekä monoklooriamiinin että ammoniumin pitoisuuksia talousvedestä päivittäin. Käyttölaboratoriossa on käytössä kaksi eri menetelmää ja laitetta ammoniumtypen ja monoklooriamiinin määrittelykselle. Monoklooriamiinia määritetään Hachin menetelmällä Chloramine (Mono) and Nitrogen, Free Ammonia, Method 10200 ja käytetään Hachin DR 3900 spektrofotometriä. Ammoniumtyppi taas määritetään käyttämällä Hachin LCK304 Ammonium -menetelmää ja DR 2800 -spektrofotometriä. Menetelmä 10200 tarjoaa kuitenkin mahdollisuuden mitata myös ammoniumtyppi, joten toiveena olisi siirtyä käyttämään tätä menetelmää ja laitetta DR 3900 kumpaankin määrittelykseen.

Opinnäytetyö tehtiin HSY:n vedenpuhdistuksen käyttölaboratoriossa Pitkäkoscella. Työssä verrataan kahta edellä mainittua ammoniumtyypimäärittelyksen menetelmää. Haluttiin selvittää, voisiko menetelmä 10200 soveltua laboratorion

käyttöön halutulla tavalla. Tätä varten verrattiin mitattuja tuloksia toisiinsa käyttäen parittaista t-testiä, tarkasteltiin metodien oikeellisuutta vertaamalla standardiliuosten tuloksia sekä arvioitiin mittausepävarmuutta käyttäen Measurement Uncertainty Kit (Mukit) -ohjelmaa.

2 Vedenpuhdistus

Pääkaupungin talousvesi tuotetaan Päijänteestä ja Kuninkaanlähteen pohjavedestä. Raakavesi ei kuitenkaan sellaisenaan ole vielä tarpeeksi laadukasta talousvesikäyttöön. Ennen kuin vesi voidaan pumpata vesijohtoverkoston, se on puhdistettava huolellisesti.

Sosiaali- ja terveysministeriö on määrännyt asetuksen talousveden laatuvaatimuksilla ja valvontatutkimuksille. Asetuksen 1352/2015 mukaan talousveden on oltava käyttötarkoitukseen sopivaa. Siinä ei saa olla pieneliöitä tai loisia, eikä mitään aineita sellaisina pitoisuuksina tai määrinä, että siitä voisi aiheutua terveyshaittoja sitä käyttäville ihmisille. Talousvesi ei saa myöskään aiheuttaa vesijohdoissa tai vedenkäyttölaitteissa haitallista syöpymistä tai saostumaa. [3.] HSY on vastuussa vedenpuhdistuksesta pääkaupunkiseudulla. Järviveden puhdistus talousvedeksi tapahtuu Pitkälänkosken ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksilla. Puhdistusprosessin toimivuutta tarkkaillaan seuraamalla veden laatua vedenpuhdistuksen käyttölaboratoriossa.

Talousveden laatua on seurattava säännöllisesti. Näin pidetään huoli, että laatu vastaa talousvesiasetuksen vaatimuksia. Tarpeen vaatiessa tehdään lisätutkimuksia, jos on syytä epäillä veden laadun heikkenemistä ja siitä mahdollisesti seuraavia terveyshaittoja. Periaatteena käyttäjälle turvallisen talousveden laadulle on se, että veden käytön tavallisissa määrissä ei tulisi aiheuttaa terveydelle haittaa. Päätettäessä talousvedessä esiintyvien, haitallisten aineiden enimmäisarvoja otetaan huomioon yksilöitten väliset herkkyserot sekä vaihtelut vedenkulutuksessa. [2, s. 21, 24.] Aktiivisella tarkkailulla pyritään pitämään huoli siitä, että jakeluverkkoon lähtevä vesi on juomakelpoista ja että laitteistot ja putkistot pysyvät kestävinä ja pitkäikäisinä.

HSY kuvailee lyhyesti vedenpuhdistusprosessiaan nettisivuillaan. Raakaveden saapuessa laitokselle siihen lisätään ensin saostuskemikaalia, joka saostaa orgaanisia aineita sakaksi. Kun sakkaa sekoitetaan, kemikaalien avulla saostuneet orgaaniset hiutaleet kulkevat toistensa ohi ja tarttuvat osuessa toisiinsa. Näin muodostuu kookkaampia partikkeleita, jotka tarpeeksi suuriksi kasvettuaan laskeutuvat vaakaselkeytysaltaan pohjaan. Pienemmät sakkahiutaleet jatkavat veden mukana hiekkakalkkikivisuodatukseen, jossa ne jäävät suodattimeen. Mikrobit pyritään tuhoamaan otsonilla, joka parantaa myös veden hajua ja makua. Hiilidioksidia lisätään, jotta veden alkaliteetti saadaan kasvamaan, ja näin pyritään vähentämään putkiston korroosiota. Aikaisemmista saostuksista ja suodatuksista jäljelle jääneet orgaaniset aineet poistetaan aktiivihiihluosutuksessa, jonka jälkeen vesi desinfioidaan vielä UV-säteilyllä. Klooria ja klooriamiinia lisätään veteen, jotta mikrobikasvua saataisiin rajoitettua veden lähtiessä kiertoon jakeluverkossa. [1.]

Veden desinfioinnilla halutaan pitää huoli, ettei talousvedessä esiinny haitallisia bakteereita, viruksia tai pieneliöitä. Tähän on käytössä maailmalla viisi yleistä menetelmää. Vettä voidaan käsitellä vapaalla kloorilla, klooriamiineilla, klooridioksidilla, otsonilla ja UV- eli ultraviolettisäteilyllä. Ensimmäiset neljä menetelmää käyttävät kemiallisia hapettajia. UV-säteilyn käyttö perustuu sähkömagneettiseen säteilyyn. [4, s. 527–528.]

2.1 Säteilytys ultraviolettilla

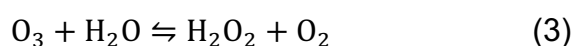
UV-säteilyn käyttö on toimiva keino bakteerien, virusten ja muiden vaarallisten organismien tappamiseen vedessä. UV-säteilyn aallonpituusalue on 100–400 nm. Veden desinfiointissa voidaan käyttää hyödyksi niin sanottua germicidal range -aallonpituusalueetta, jolla UV-säteily tappaa tehokkaasti bakteereja. Matalammassa päässä UV-säteilyn aallonpituusalueetta säteilyn kyky tappaa bakteereja rajoittuu veden UV-absorptiokykyyn. Aallonpituuksien lyhentyessä alle 200 nm:n valon on vaikeampi päästä veden läpi. Toisaalta taas liian suuri aallonpituus ei enää kykene vaikuttamaan bakteereihin toivotulla tavalla. UV-säteilyn toiminta bakteerien tappajana perustuu säteilyn vaikutukseen DNA:han. Valon

fotonit reagoivat suoraan kohteen nukleiinihappojen kanssa, vahingoittaen niitä ja estäen solujen transkriptiota. Kun transkriptio on estetty, eivät bakteerit voi jakautua. Tätä ei voi kuitenkaan tapahtua, jos aallonpituus nousee yli 300 nm:n. Näin ollen germicidal range on 200–300 nm. [4, s. 545, 547.]

2.2 Otsonointi

Otsoni syötetään kaasuna veteen. Se reagoi veden kanssa, synnyttäen hydroksyyli- ja hydroperoksidiradikaaleja. Otsoni voi joko reagoida mikrobien kanssa suoraan tai syntyneiden radikaalien kautta. [4, s. 539.]

Otsoni hajoaa helposti happimolekyyliksi ja -atomiksi, kuten kaavassa 1 on esitetty. Kaavassa 2 on esitetty happiatomin reaktio veden kanssa, jonka reaktiotuotteena syntyy happiradikaaleja. Kaavassa 3 taas on esitetty otsonin reaktio veden kanssa, jonka lopputuloksena syntyy vetyperoksidia. [5.]



Syntyneet happituotteet reagoivat toistensa kanssa, tuottaen muitakin radikaaleja, kuten superoksidia (O_2^-) ja hydroperoksyylia (HO_2), jotka osaltaan auttavat mikrobien tuhoamista [5].

UV-säteily ja otsoni eivät tehokkuudestaan huolimatta suojaa vettä infektioilta sen siirtyessä vedenpuhdistuslaitokselta putkistoon. Tätä varten veteen on lisättävä kemikaaleja, jotka pääsevät kulkemaan vapaasti ja vaarattomasti talousveden mukana. Tällaisia kemikaaleja ovat kloori ja monoklooriamiini. [6.]

2.3 Klooraus

Kloori on yleisessä käytössä veden desinfiointissa Suomessa ja maailmalla. Samoin kuin UV-valo ja otsoni, se on tehokas tappamaan bakteereita, viruksia ja pieneliöitä vedestä. Se voi kuitenkin muodostaa vaarallisia sivutuotteita reagoissaan orgaanisten materiaalien kanssa. [6.]

Kloorin käytössä vedenpuhdistuksessa on myös toinen suuri ongelma. Kloori haihtuu nopeasti vedestä sen lähtiessä kiertoon käyttäjille. Käyttäjän onneksi tämä tarkoittaa, ettei käyttövedessä tulisi olla havaittavaa kloorin hajua tai makua. Nopea haihtuminen tarkoittaa kuitenkin myös, että sen toimintakyky heikkenee puhdistusprosessin edetessä. [6.] Monoklooriamiinin käyttö ratkaisee tämän ongelman.

2.4 Monoklooraus

Monoklooriamiinia pidetään vaihtoehtona kloorille. Veteen lisätään tällöin kloorin lisäksi myös ammoniumtyyppiä, joka sitoo klooria itseensä. Monoklooriamiini ei ole yhtä tehokas kuin kloori sellaisenaan, mutta sen vaikutus on pitkäkestoisempaa. [7.] Monoklooriamiinia lisätään veteen tarpeeksi, jotta se tappaa haitalliset bakteerit, virukset ja pieneliöt, mutta kuitenkin sellaisissa määrissä, jotka ovat turvallisia juoda [8].

Monoklooriamiinia tehdään lisäämällä ammoniumtyyppiä klooriin [7]. Monoklooriamiinien lisäksi syntyy myös muita klooriamiinin muotoja, kuten dikloori- ja triklooriamiineja sekä orgaanisia klooriamiineja. Näiden pitoisuudet talousvedessä ovat kuitenkin huomattavasti monoklooriamiinimääriä pienemmät. [9.]

Tutkimusten mukaan klooriamiinit eivät ole terveydelle haitallisia, jos niiden pitoisuudet talousvedessä ovat alle 50 mg/l. Suurina määrinä monoklooriamiini ja kloori ovat kuitenkin myrkyllisiä vesistöille ja niiden eläimistöille. Yhdysvaltain tautikeskus CDC pitää tavallisena ja turvallisena juomaveden monoklooriamiini-

nipitoisuutena 1,0–4,0 mg/l. Näissä määrissä on epätodennäköistä, että haitta-vaikutuksia ilmenisi käyttäjälle. Jos vedessä on havaittavaa kloorin hajua tai makua, kloorin voi haihduttaa antamalla veden seistä muutaman päivän ajan. On kuitenkin huomattava, että sama ei toimi monoklooriamiinin kanssa. [7, 8.]

HSY:n Pitkäkosken käyttölaboratorio määrittää talousveden kloori- ja monoklooriamiinipitoisuuksia päivittäin. Aikavälillä 19.7.2021–19.7.2022 käyttölaboratoriossa on mitattu monoklooriamiini laitoksella puhdistetusta talousvedestä 250 kertaa, laskematta mukaan rinnakkaismääryksiä. Näiden näytteiden keskiarvo vuoden ajalta on 0,479 mg/l Cl₂. Keskihajonta näytteiden välillä on 0,066 mg/l. Pienin tässä ajassa mitattu arvo on ollut 0,30 mg/l ja suurin 0,70 mg/l.

3 Typen eri muodot vedessä

Typeä päätyy vesistöihin ja näin myös talousveteen monissa muodoissa ja monista lähteistä. Suomessa on voimassa laatuvaatimuksia ja tavoitearvoja erinäisille typen muodoille talousvedessä. Juomavesidirektiivin listaamien kemiallisten aineiden enimmäispitoisuudet on määritetty terveysperusteiden mukaan ja ne seuraavat Maailman terveysjärjestö WHO:n enimmäissuosituspitoisuuksia juomavedelle. [10, s. 13.]

Veden desinfiointi on tärkeä osa vedenpuhdistusta ja käyttäjien terveyttä. Jotta desinfioinnin taso ja näin talousveden laatu ei laskisi, on desinfioinnin sivutuotteiden, kuten ammoniumin kohdalla päätetty tähdätä riskitasojen enimmäispitoisuuksiin. [10, s. 13.]

Yleisimmät ja määritysten kannalta tärkeimmät typen muodot vedessä ovat amoniakki (NH₃), ammonium (NH₄⁺), typpikaasu (N₂), nitriitti (NO₂⁻) ja nitraatti (NO₃⁻). Typeä voi esiintyä myös muissa muodoissa, kuten urean kaltaisina orgaanisina yhdisteinä, aminohappoina ja niiden hajoamistuotteina sekä hydroksyyliamiineina. [11, s. 46.]

Typpikaasua on luonnostaan suuri määrä ilmassa, joten typpeä voidaan olettaa löytyvän näin kaikista vesistä, jotka ovat kosketuksissa ilmakehän kanssa, samaan tapaan kuin vedestä löytyy hiilidioksidia ja happeakin. Typpikaasun pitoisuuksia vedestä ei ole tavallisesti tarpeen seurata. [11, s. 63.]

Ammoniumin pitoisuuksia talousvedessä on tarpeen määrittää, jos veden desinfiointiin käytetään monoklooriamiinia [2, s. 58]. Veteen ammoniumtyppeä tulee desinfiointiin lisäksi lähinnä vesistön ympäristön hajoavasta orgaanisesta materiaalista. Sitä on kiinni elävissä soluissa sekä erinäisten kuolleitten solujen kappaleissa. [11, s. 32.] Ammoniumtyppeä saattaa valua vesistöihin lannoitteiden ja teollisuuden ja asutusten jätevesistä. Sitä esiintyy myös luonnostaan joillain pohjavesialueilla. Vedenpuhdistuksessa ammoniumtyppeä kuitenkin lisätään veteen, jotta siihen desinfiointitarkoituksessa lisätty kloori saataisiin sidottua monoklooriamiiniksi. Tämä heikentää, mutta pidentää desinfiointitehoa. Ammonium ja sen tuottamat suolat eivät kuitenkaan ole kovin myrkyllisiä, ja käyttäjät saavat huomattavasti suuremman määrän ammoniumtyppeä ruuastaan verrattuna talousveteen. Suurina pitoisuuksina ammoniumtyyppi voi antaa talousvedelle pistävän hajun ja maun. Ammoniumtyypin vaarana on myös se, että se voi hapettua joko käsittelyn aikana tai vesijohtoverkoston päästessään haitallisemmiksi nitriitiksi ja nitraatiksi. [10, s. 27.]

Valvira on vuoden 2020 Talousvesiasetuksen soveltamisohjeen osassa II, Säännöskohtaiset soveltamisohjeet, antanut ammoniumtyypin laatutavoitteeksi alle 0,50 mg/l muodossa NH_4^+ tai 0,40 mg/l, jos se on ilmoitettu pitoisuutena $\text{NH}_4\text{-N}$. Valvira on listannut tämän muuttujaksi, johon vedenkäsittely vaikuttaa merkittävästi. Ammoniumtyppeä voidaan Valviran ohjeiden mukaan tutkia suoraan vedenkäsittelylaitokselta lähtevästä vedestä tai vedenjakeluverkosta. [2 s. 42–43.] HSY:llä vesinäytteiden ammoniumtyyppi tutkitaan suoraan laitokselta otetuista näytteistä, tosin tätä opinnäytetyötä varten näytteitä otettiin myös verkostovedestä, jotta näytteiden arvoja saatiin monipuolistettua.

Aikavälillä 19.7.2021–19.7.2022 Pitkälän käyttölaboratoriolla on mitattu ammoniumtyyppiä talousvedestä 250 kertaa. Keskiarvo näille talousvesinäytteille

tältä ajalta on 0,136 mg/l muodossa NH_4^+ ja keskihajonta arvoille on 0,02 mg/l. Keskihajonta on suurta tällä ajalla, sillä Pitkäkoscella oli remontin takia aktiivihii-
lilaitoksen ohitus aikavälillä maaliskuu 2021 ja tammikuu 2022. Pienin mitattu
arvo aikavälillä on ollut 0,10 mg/l, ja suurin 0,21 mg/l. Kun tarkastellaan nor-
maalitasoa aikavälillä 1.3.2022–19.7.2022, tuloksia on 116, keskiarvo on 0,112
mg/l ja keskihajonta on laskenut 0,007 mg/l:aan. Suurin arvo tältä ajalta on 0,16
mg/l ja pienin 0,10 mg/l.

Aikavälillä 19.7.2021–19.7.2022 on mitattu näytteitä myös Vanhankaupungin ja
Kuninkaanlähteen vedenpuhdistuslaitoksilta saapuneista talousvesinäytteistä.
Vanhaltakaupungilta näytteitä on samalta aikaväliltä mitattu 241 kertaa. Näyttei-
den keskiarvo on 0,118 mg/l muodossa NH_4^+ ja keskihajonta on 0,005 mg/l.
Pienin mitattu arvo näytteille on ollut 0,10 mg/l ja suurin 0,13 mg/l.

Kuninkaanlähteen vedenpuhdistuslaitoksen ammoniumtyppi on mitattu samalta
aikaväliltä 51 kertaa. Ammoniumtyppipitoisuus on ollut talousvesistä pienin.
Keskiarvo näytteille on 0,10 mg/l. Keskihajonta on 0,009 mg/l, pienin arvo 0,09
mg/l ja suurin 0,13 mg/l.

Nämä arvot antavat suuntaa sille, miltä pitoisuusväliltä näytteitä halutaan mää-
rittää HSY:llä. Aikavälillä 19.7.2021–19.7.2022 suurin mitattu arvo ammoniumty-
pelle on ollut 0,21 mg/l ja pienin 0,09 mg/l muodossa NH_4^+ tai 0,068–0,163 mg/l
muodossa $\text{NH}_3\text{-N}$. Pitkäkosen käyttölaboratorio tarvitsee siis määrittämenetel-
män, jolla se voi helposti ja luotettavasti määrittää ammoniumpitoisuuksia tältä
alueelta.

Nitraattia voi esiintyä järvivesissä, kun vesi on kosketuksissa tiettyjen mineraa-
lien kanssa. Sitä voi olla sitoutuneena saveen, lietteeseen ja hiekkaan sekä
muunlaisiin epäorgaanisiin maa-aineksiin. [11 s. 32.] Raakaveden nitraattia voi
joutua myös lannoitteiden mukana. Sitä voi myös syntyä, kun tyyppiä sisältävät
aineet hajoavat ja hapettuvat. Nitraatin enimmäisarvo Valviran listaamien laatu-
vaatimusten mukaan on 50 mg/l muodossa NO_3^- . Jos arvo ilmoitetaan muo-
dossa $\text{NO}_3\text{-N}$, on se 11,0 mg/l. [10 s. 21.] Korkeat nitraattitasot ovat terveydelle

haitallisia erityisesti siitä syystä, että nitraatti voi muuttua nitriitiksi sen päästyä kehoon ja nitriitillä on todettu olevan terveydelle haitallisia vaikutuksia. [10 s. 21.]

Nitriittiä syntyy typpiyhdisteiden, kuten nitraatin tai ammoniumin epätäydellisestä hapettumisesta. Talousvedessä se on usein merkki bakteerien toiminnasta joko vesijohdoissa tai itse vedentuotannossa. Vesilaitoksen jakamasta vedestä sitä kuitenkin harvoin löydetään. [10 s. 21.] Suurimman vaaran yli enimmäisarvon oleva nitriittitypen määrä vedessä aiheuttaa alle kolmen kuukauden ikäisille lapsille. Nitriitin on todettu reagoivan veren hemoglobiinin kanssa ja aiheuttavan anemiaa imeväisikäisissä lapsissa. Tästä syystä vettä, jonka epäillään sisältävän korkean määrän nitriittiä ei pitäisi käyttää äidinmaidonkorvikkeen valmistamiseen. [12, s. 304.] On myös epäilty, että ruuansulatuselimistössä pelkistyvä nitriitti voisi muodostaa niin kutsuttuja N-nitroso-yhdisteitä, joiden uskotaan tämänhetkisten tietojen mukaan aiheuttavan virtsarakon ja mahalaukun syöpiä. Nitriitin saanti talousvedestä on kuitenkin huomattavasti pienempi kuin elintarvikkeista. Nitriitin enimmäisarvoksi hanavedestä tulevalle talousvedelle Valvira on ilmoittanut 50 mg/l NO_2^- tai 0,15 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$. [10, s. 21.]

Valvira mainitsee vielä soveltamisohjeissaan akryyliamidin. Akryyliamidi ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) on helposti veteen liukeneva orgaaninen yhdiste, jota voi esiintyä epäpuhtautena flokkaukseen käytetyissä apuaineissa. [10, s. 14.] Ruokaviraston mukaan sitä voi muodostua helposti myös elintarvikkeisiin, kun niitä käsitellään yli 120 °C:n lämpötiloissa. On vielä epäselvää, onko ravinnon kautta saadulla akryyliamidilla karsinogeenisiä vaikutuksia ihmisiin, mutta Euroopan elintarviketurvallisuusviranomaisen EFSA:n mukaan altistumista olisi hyvä vähentää. [13.] Akryyliamidin enimmäismääräksi on ilmoitettu talousvedelle 0,10 µg/l [10, s. 14].

4 Ammoniumin määrittämisen menetelmiä

Veden ammoniumtyyppiä voi määrittää useilla eri tavoilla. Tässä opinnäytetyössä verrattavina on kaksi menetelmää, Hach LCK304 Ammonium ja Hach

Method 10200. Kumpikin menetelmistä perustuu ammoniumtypen reaktioon väriä tuottavan indofenolisäyksen kanssa, jota tarkastellaan spektrofotometrillä.

Hachin omien menetelmien lisäksi Suomen standardisoimisliiton standardeista löytyy useita metodeja ammoniumin määrittämiseksi. Vaikka tähän opinnäytetyöhön esimerkeiksi kerätyt menetelmät eroavat hieman toisistaan, jokainen niistä lopulta määrittää typen pitoisuutta spektrofotometrisesti.

4.1 LCK304 Ammonium -menetelmä

HSY:n Pitkälkosken käyttölaboratoriossa on ammoniumpitoisuuden määrittämiseksi käytössä menetelmä, joka perustuu standardiin ISO 7150-1:1984 Water Quality – Determination of ammonium – Part 1: Manual spectrometric method. Käytössä ovat Hachin mittakyvetit, joiden mukana tulevat valmiiksi tarvittavat reagenssit. Menetelmä soveltuu pitoisuusalueelle 0,02–2,5 mg/l NH_4^+ tai 0,015–2,0 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$. [14.]

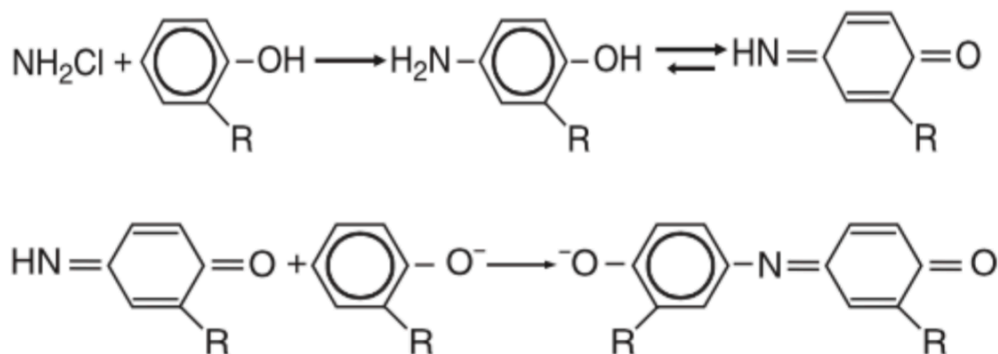
Metodissa käytetään indofenolisäyksen reaktion tuottamaa väriä, joka mitataan spektrofotometrillä aallonpituudella 655 nm. Reaktiossa ammoniumionit reagoivat natriumsalisäyksen ja hypokloriitti-ionien kanssa, kun liuoksessa on natriumnitroprussidia. Syntyvän sinertävän värin intensiteetin avulla voidaan määrittää kvantitatiivisesti ammoniumin määrä. [15.]

Käyttölaboratorion päivittäisessä seurannassa määritetään Pitkälkosken ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitosten talousvesinäytteiden ammoniumtyppipitoisuuksia. Laadunvarmuksen seuranta varten mitataan näiden lisäksi päivittäin myös kaksi kontrollinäytettä, joiden ammoniumpitoisuudet ovat 0,1 ja 0,2 mg/l. Viikoittain mitataan myös ammoniumpitoisuus Kuninkaanlähden vedenpuhdistamolta tuodusta näytteestä sekä vedenpuhdistusprosessin jälkikemikaalidusta vedestä.

4.2 Method 10200 -menetelmä

Pitkäkosken käyttölaboratoriossa mitataan päivittäin talousveden monoklooriamiinipitoisuuksia käyttäen HSY:n menetelmäohjeita, jotka perustuvat Hachin monoklooriamiinin ja vapaan ammoniumtyypen määrittämisen menetelmään 10200, Chloramine(mono) and Nitrogen, Free Ammonia [16]. Ohje sisältää sekä monoklooriamiinin että ammoniumtyypen määrittämisen, ja vaikka menetelmä on tällä hetkellä käytössä ainoastaan monoklooriamiinin osalta, haluttaisiin HSY:llä siirtyä käyttämään myös ammoniumtyypimäärittämisen osuutta, jos menetelmä osoittautuu luotettavaksi.

Menetelmässä monoklooriamiini reagoi substituoidun fenaatin kanssa. Reaktiosta syntyy väliaineena kinomi-imiiniä. Tämä taas kiinnittyy ylijääneeseen fenaattiin, kun lisätään liuokseen syanoferraattia. Syntyvä tuote on väriltään vihreää indofenoliyhdistettä, ja sen määrä on verrannollinen näytteen monoklooriamiinipitoisuuteen. Reaktioiden vaiheet on esitetty kuvassa 1. Näytteiden mittausaallonpituutena on 665 nm ja mittaamiseen käytetään Hachin DR3900-spektrofotometriä. [16.]



Kuva 1. Bentsokinoni monomiinin muodostuminen monoklooriamiinin ja fenaatin reagoissa. Tätä seuraa reaktio ylijäämäfenaatin kanssa, jolloin syntyy indofenolia, jonka väri voidaan mitata spektrofotometrillä. [16.]

Näin voidaan määrittää talousvesinäytteestä sen monoklooriamiinipitoisuus. Jos näytteestä kuitenkin halutaan määrittää sen sijaan sen ammoniumpitoisuus, on

talousvesinäytteeseen ensin lisättävä vapaata ammoniumtyyppiä klooraavaa liuosta.

4.3 Muita ammoniumtyypin määrittämisen menetelmiä

Vuonna 1976 vahvistettu SFS 3032 -standardi veden ammoniumtyypin määrittämiseksi soveltuu ammoniumtyypimittauksiin luonnonvesistä sekä vesistä, joiden likaantuminen on vähäistä. Menetelmällä voi määrittää pitoisuuksia alueelta 1–1200 µg/l. Tätä suurempia pitoisuuksia on laimennettava määrittämistä varten. Toiminnaltaan menetelmä hyvin samanlainen kuin Hachin menetelmät, jotka perustuvat ISO 7150-1:1984:ään. Samoin kuin Hachin menetelmät, SFS 3032 -standardi tukeutuu indofenolisäyksen värinvaihdoksen mittaamiseen sen reagoitua ammoniumtyypin kanssa. Siinä, missä LCK304 -menetelmä mittaa värin aallonpituudella 655 nm ja Method 10200 aallonpituudella 665 nm, SFS 3032 neuvoo mittaamaan aallonpituudella 630 nm. [17.]

SFS-EN ISO 11732, Water quality. Determination of ammonium nitrogen. Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection -standardi käyttää myös spektrometrillä mittausta. Standardin mukaan metodi on toimiva ammoniumtyypille erilaisissa vesityypeissä, joiden ammoniumtyypipitoisuus on alueelta 0,1–10 mg/l. Tätä suuremmat pitoisuudet ovat laimennettavissa mitta-alueelle. [18.]

FIA:ssa, flow injection analysis eli virtausinjektioanalyysissä näyte syötetään jatkuvana kulkevaan kantajavirtaan ja sekoitetaan virtaavaan, emäksiseen liuokseen. Nitraattityppi erotetaan diffuusiokammiossa liuoksesta hydrofobisen puoliläpäisevän kalvon avulla, minkä jälkeen se siirtyy virtaavaan vastaanottajaan, joka sisältää pH-indikaattoria. pH:n muutoksen ansiosta indikaattoriliuoksen väri muuttuu ja tämä muutos voidaan mitata. Näytteet on analysoitava heti näytteenkeruun jälkeen tai kestäväitävä, jotta ne olisivat mitattavissa vielä 24 tuntia näytteenoton jälkeen. [18.]

CFA:ssa, continuous flow analysis, eli jatkuvan virtauksen analyysissä näyte syötetään segmentoituneeseen kantokaasuun. Näytteen nitraattityppi reagoi emäksisessä hypokloriittiliuoksessa. Syntyvä klooriamiini reagoi nitroprussidin katalysoimana salisylaatin kanssa 37–50 °C:n lämpötilassa ja muodostaa sini-vihreää indofenolia, joka voidaan mitata kvantitatiivisesti virtausfotometrin avulla aallonpituusalueella 640–660 nm. [18.]

Standardissa SFS-EN ISO 11905-1, Veden laatu, typen määrittäminen, osa 1: Perokso-disulfaattihapetus kuvataan vedessä esiintyvien tyyppiyhdisteiden hapettamisesta nitraatiksi käyttäen perokso-disulfaattia. Emäksistä liuosta keitetään korkeassa paineessa, jotta tyyppiyhdisteet saadaan hapettumaan. Tämän jälkeen nitraatti pelkistetään nitriitiksi. Tämä tapahtuu johtamalla keitetty näyte läpi sekoituskelan, joka sisältää kuparointua kadmiumia. Pelkistetty nitriitti reagoi 4-aminobentseenisulfoamidin ja N-(1-naftyyli)-1,2-diaminoetaanohydrokloridin kanssa. Tämä saa liuoksen värin muuttumaan vaaleanpunaiseksi ja väri voidaan mitata fotometrillä 540 nm:n aallonpituudella. Standardi sopii makean veden, meri-, juoma-, pintaveden ja puhdistuslaitoksilla puhdistetun jäteveden analysointiin. [19.]

5 Reagenssit ja mittaväline

Reagensseina opinnäytetyössä käytettiin

- Free Ammonia Chlorinating Solution -liuosta, Hach, Cat. 2877436, Lot A1333
- Monochlor F™ Reagent -reagenssia, Hach, Cat. 2802299, Lot A1308
- LCK304 Ammonium -mittakyvettä, Hach, Lot 22041.

Mittavälineenä opinnäytetyössä käytettiin Hach DR 3900 -spektrofotometriä.

6 Toteutus

Opinnäytetyötä varten verrattiin kahta ammoniumtyypen määrittämisen menetelmää, Pitkälakosken käyttölaboratoriossa vuosia käytössä ollutta Hachin LCK304 Ammonium -menetelmää sekä Hachin Method 10200:aa. Pitkälakoskella tähän on ollut käytössä Hachin DR 2800 -spektrofotometri, mutta opinnäytetyötä varten määrittäykset tehtiin kaikki käyttäen spektrofotometriä DR 3900, joka on päivitteisessä käytössä monoklooriamiinimittauksille.

Opinnäytetyötä varten mitattiin rinnakkaisista näytteistä ammoniumtyyppipitoisuudet käyttäen kumpaakin menetelmää. Tuloksia verrattiin toisiinsa, jotta saatiin selville, eroavatko ne tilastollisesti merkitsevästi toisistaan.

Osana Pitkälakosken käyttölaboratorion viikoittaista käyttötarkkailua, Pitkälakosken ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitosten talousvesien ammoniumpitoisuudet mitataan joka arkipäivä ja Kuninkaanlähteen vedenpuhdistuslaitoksen pitoisuudet kerran viikossa. Ammoniumpitoisuudet ovat kuitenkin paljolti samaa tasoa toisiinsa verrattuna. Tästä syystä näytteiden tulosten monipuolistamiseksi mitattiin myös verkostonäytteitä, joista ei tavallisesti ammoniumpitoisuuksia mitattaisi, sekä laimennettiin Pitkälakosken talousvesinäytteitä 1:2 ja 1:4. Näiden lisäksi määritettiin kontrollinäytteitä pitoisuuksilla 0,10 ja 0,05 mg/l NH_4^+ .

Kontrollit valmistettiin kuivattamalla ammoniumkloridia NH_4Cl lämpökaapissa kahden tunnin ajan 105 °C:ssa. Eksikaattorissa jäädyttämisen jälkeen punnittiin ammoniumkloridia $[0,2967 \pm 0,0004]$ g. Tämä liuotettiin ja laimennettiin litran tilavuuteen ultrapuhtaalla vedellä. Tämän perusliuoksen pitoisuus on 100 mg/l NH_4^+ . Tämän lisäksi tehtiin myös 2 mg/l ammoniumstandardi käyttämällä valmiita Buffer Powder -reagenssityynyjä. 100 ml:n mittapullo täytettiin noin puolilleen ultrapuhtaalla vedellä. Reagenssityyny leikattiin auki ja huuhdeltiin sen sisältö ultrapuhtaalla vedellä mittapulloon. Tyyny huuhdeltiin kolmesti ja huuhdelvedet kaadettiin mittapulloon. Sekoitettiin, kunnes reagenssityynyn jauhe oli liuennut kokonaan. Lisättiin 2 ml ammoniakkin perusliuosta ja laimen-

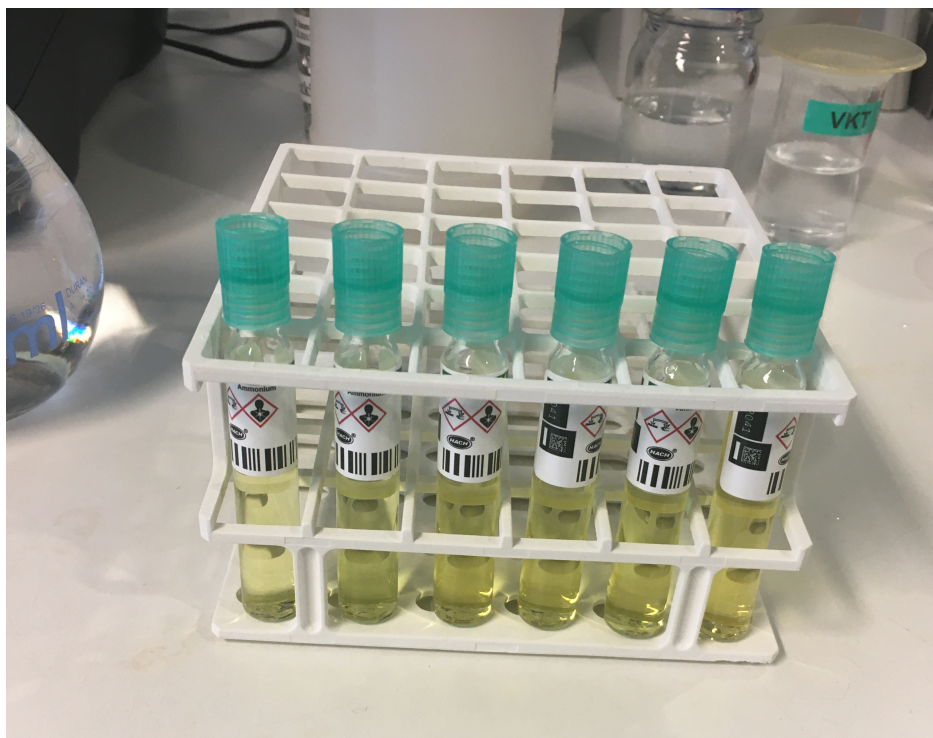
nettiin ultrapuhtaalla vedellä merkkiin. Valmiin ammoniumstandardiliuoksen pitoisuus oli 2 mg/l. 0,10 mg/l ammoniakkistandardia varten pipetoitiin 10 ml tätä liuosta 200 ml:n mittapulloon ja pipetoitiin 1,218 ml klooristandardiliuosta. 0,05 mg/l kontrolliliuosta varten liuosta pipetoitiin 5 ml ammoniumstandardiliuosta ja klooristandardia 0,609 ml ja lisättiin ultrapuhdasta vettä merkkiin asti.

Näytteitä kerättiin opinnäytetyötä varten yhteensä 40. Näistä kymmenen oli kontrollinäytteitä pitoisuudella 0,10 mg/l ja kymmenen kontrollinäytettä pitoisuudella 0,05 mg/l. Kustakin näytteestä ja standardista mitattiin samalla rinnakkaisnäytteet kummallakin menetelmällä. Mittaustulokset on esitetty liitteessä 1: Ammoniummäärityksen tulokset.

6.1 LCK304 Ammonium -menetelmä

LCK304-menetelmässä näyte syötetään valmiiseen kyvetiin, johon valmistaja on lisännyt valmiiksi tarvittavat kemikaalit oikeissa määrissä. Näytteiden sekä kyvettien tulee olla huoneenlämpöisiä putkimääritystä varten, joten niiden annetaan lämmetä ennen mittausta. Mittakyvetiin pipetoidaan 5 ml näytettä ja reagenssit ja näyte sekoitetaan ravistelemalla kyvetiä voimakkaasti. Tämän jälkeen kyvetin annetaan seistä 15 minuutin ajan reagenssien reagoiessa näytteen ammoniumin kanssa, minkä jälkeen näyte on valmis mitattavaksi. [19.]

Lopputuloksena näyte saa vaaleankeltaisen tai vihertävän sävyn, jonka intensiteetti riippuu näytteen ammoniumpitoisuudesta. Kuvasta 2 voi nähdä mittakyvetit reagenssien ja näytteen sekoittamisen jälkeen, kun värireaktio on jo alkanut tapahtua, muttei ole vielä täysin saavuttanut lopullista intensiteettiään.



Kuva 2. LCK304 Ammonium -menetelmän kyvetit muutama minuutti ravistelun jälkeen.

DR 3900 -spektrofotometri lukee kyvetin kyljessä olevan viivakoodin ja tunnistaa vaadittavat mittaasetukset automaattisesti. Laite antaa tulokset muodossa mg/l NH_4^+ , kolmella desimaalilla.

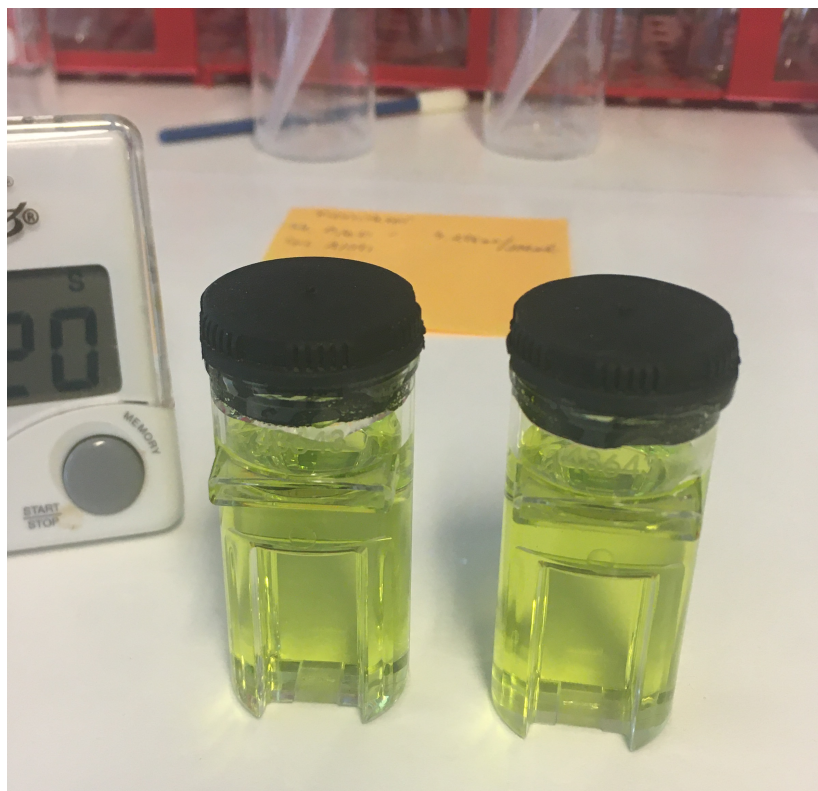
6.2 Mehtod 10200 -menetelmä

Menetelmässä näytettä pipetoidaan 10 ml DR 3900 -spektrofotometriin sopivaan kyvetiin. Samoin kuin menetelmässä LCK304, näytteen tulee olla huoneenlämpöistä, joten sitä on usein temperoitava vesihauteessa ennen määrittystä. Monoklooriamiini on määritettävä näytteestä tunnin sisällä näytteenotosta, joten jos halutaan mitata samaan aikaan sekä monoklooriamiini että ammoniumtyppi, on oltava tarkka temperointiin kuluvan ajan kanssa. [16.]

Jos näytteestä halutaan samaan aikaan mitata sekä monoklooriamiini että ammoniumtyppi, on valmisteltava kaksi kyvetiä. Kun näytteet on siirretty kyvetteihin, lisätään ammoniumtyppimääritykseen tarkoitettuun kyvetiin pisara Hachin

Free Ammonia Chlorinating Solution -liuosta, käännellään kyvettä 15 sekunnin ajan ja annetaan liuoksen tasaantua minuutin. Laitteesta valitaan ohjelma monoklooriamiin määrittelykselle ja se nollataan käyttäen nollaliuosta, johon ei missään vaiheessa lisätä näytteen jälkeen reagensseja. Tämän jälkeen sekä monoklooriamiinin että ammoniumtyypen määrittelyksessä kyvetteihin lisätään kuhunkin Hachin Monochlor F Reagent Powder Pillow -pussin sisältö, ravistellaan voimakkaasti noin 20 sekunnin ajan ja annetaan liuoksen tasaantua kolme minuuttia. [16.]

Reaktion aikana kyvettien sisäpinnalle mitä luultavimmin ilmestyy kaasukuplia, jotka on poistettava kallistelemalla kyvettä varovasti puolelta toiselle juuri ennen mittausta. Suuremmat kuplat saattavat vaatia terävämmän kopautuksen, mutta on oltava varovainen, ettei ravistelu lisää kuplien määrää. [16.] Kuvassa 3 näkyy kyvetit juuri kuplien poiston jälkeen. Näyte on saanut voimakkaan vihreän ja kellertävän sävyn ja on valmis mitattavaksi.



Kuva 3. Method 10200 -analyysin kyvetit ja värjätyt näytteet.

Kun kuplat on poistettu ja kyvetit pyyhitty puhtaksi, monoklooriamiinipitoisuus voidaan mitata käyttäen spektrofotometriä. Vapaan ammoniumtyypen mittaukseen on laitteella oma ohjelmansa. Laite on taas nollattava nollanäytteellä, ennen kuin ammoniumtyypinäyte voidaan mitata samaan tapaan kuin monoklooriamiiniakin. Laite ilmoittaa ammoniumtyypen pitoisuutena mg/l muodossa NH₃-N, kahdella desimaalilla. [21.]

6.3 Tulosten muuntaminen samaan muotoon

Mittaustuloksia tarkastellaan ja tulkitaan muutamalla eri menetelmällä, jotta saadaan selvitettyä niiden eroavaisuuksia keskenään. Tätä varten tuloksia on ensin käsiteltävä hieman.

LCK304 Ammonium -menetelmä antaa tulokset suoraan muodossa mg/l NH₄⁺, muodossa, joka on HSY:llä käytössä tulosten seurannassa. Method 10200 sen sijaan antaa tulokset muodossa NH₃-N. Tulokset on siis muunnettava muotoon, jossa ne ovat vertailukelpoisia. Ammoniumin tarkastelumuodoksi valittiin NH₄⁺.

Hach neuvoo sivustoillaan, kuinka typpituotteiden tuloksia voidaan käsitellä. Tämä on esitetty kaavoissa 4 ja 5.

$$\text{NH}_3 = \text{NH}_3 - \text{N} \times 1,2158 \quad (4)$$

$$\text{NH}_3 = \text{NH}_4 \times 0,9441 \quad (5)$$

[22; 23].

Kun nämä yhdistetään, saadaan halutun pitoisuusmuodon laskentakaavaksi 6, joka voidaan yksinkertaistaa muotoon kaavassa 7.

$$\text{NH}_4 = \frac{\text{NH}_3 - \text{N} \times 1,21589}{0,9441} \quad (6)$$

$$\text{NH}_4 = \text{NH}_3 - \text{N} \times 1,287 \quad (7)$$

7 Tulokset

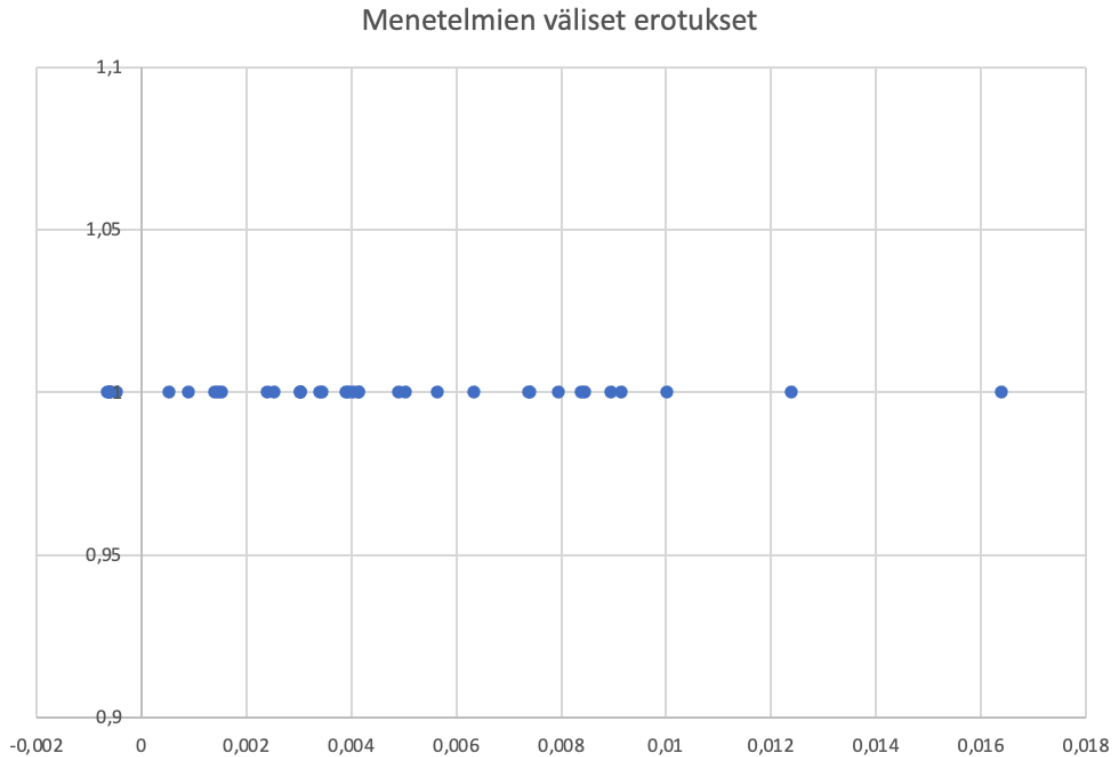
Mittaukset tehtiin kesä- ja heinäkuussa 2022 HSY vedenpuhdistuksen käyttölaboratoriossa Pitkäkoskella. Kullakin analyysimenetelmällä määritettiin 40 vesinäytettä, joista kustakin tehtiin myös rinnakkaisnäytteet, tarkoittaen että lopulta kummallakin analyysimenetelmällä mitattiin veden ammoniumtyppipitoisuus 80 kertaa. Mittaustulokset on kerätty liitteeseen 1: Ammoniumtyppimäärityksen tulokset, jossa ovat sekä laitteen ilmoittamat tulokset että Method 10200:n antamien tulosten arvot laskettuna pitoisuusmuotoon mg/l NH_4^+ .

Neljän näytteen kohdalla spektrofotometri ilmoitti niiden pitoisuuksien jäävän menetelmän määrittämissä alarajien alapuolelle, kun niitä mitattiin käyttämällä menetelmää LCK304. Method 10200 ei antanut samaa ilmoitusta näytteistä mittauksen aikana, mutta siitä huolimatta näytteet numeroilla 15, 16, 18 ja 20 on jätetty pois laskuista kummallakin menetelmällä.

7.1 Poikkeavien tulosten eliminointi datasta

Grubbsin testillä voidaan havaita yksittäinen poikkeava havainto datasetistä, joka on tilastollisesti riippumatonta [24]. Grubbsin testissä verrataan tuloksista laskettavaa laskettua arvoa näytemäärän määräämään kriittiseen arvoon.

Testiä varten liitteen 2 erotustaulukosta tehtiin kuvaaja, jossa kukin erotusarvo on samassa tasossa. Tämä on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Menetelmien väliset erotukset samassa tasossa.

Kuvan perusteella näyttäisi, että yksi tuloksista, näyte 25 erotusarvolla 0,0164 mg/l on huomattavasti muista erillään. Tarkistetaan Grubbsin testillä, onko arvo tilastollisesti poikkeava muista havainnoista.

Liitteen 2 erotustuloksista lasketaan kaikkien erotustulosten keskiarvot ja keskihajonta. Keskiarvoksi saadaan 0,00451 mg/l ja keskihajonnaksi 0,00394 mg/l.

Hypoteeseina ovat H_0 : Havaintojen joukossa ei ole poikkeavia arvoja sekä H_1 : Havaintojen joukossa on tismalleen yksi poikkeava arvo. Jotta voidaan päätellä hylättävä hypoteesi, lasketaan tulosten testisuure ja verrataan sitä kriittiseen arvoon, joka näytemäärälle 36 on 2,83 [25].

Testisuure lasketaan kaavassa 8 esitetyllä tavalla.

$$\text{Testisuure} = \frac{|\text{poikkeava arvo} - \text{keskiarvo}|}{\text{otoskeskihajonta}} \quad (8)$$

$$\text{Testisuure} = \frac{|0,0164 - 0,00451|}{0,00394} = 3,014 \quad (9)$$

Kuten kaavasta 9 nähdään, laskettu testisuureen arvo näytteelle 25 on 3,014, ja kriittinen arvo on 2,83. Laskettu arvo on siis suurempi kuin kriittinen arvo, joten hypoteesi H_0 hylätään. Näytteen 25 erotus on siis tilastollisesti poikkeava muista tuloksista ja jätetään pois tarkastelusta.

7.2 Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

Parittainen t-testi on statistinen menetelmä, jota voidaan käyttää päättelemään, onko keskimääräinen ero kahden havaintosarjan välillä nolla. Parittaisessa t-testissä jokainen tarkastelun kohde tai kokonaisuus mitataan kahdesti, jotta saadaan parittainen määrä havaintoja. Parittaisen t-testin yleisiä sovelluksia ovat tapauskontrollitutkimukset ja toistuvien mittausten suunnittelu. Sitä voidaan myös käyttää vertaamaan kahden analyysin tulosten välisiä eroja, kuten tässä tapauksessa. [26.]

Jäljellejääneistä 35 näytteestä ja niiden rinnakkaisnäytteistä tehtiin parittainen kahden otoksen t-testi, jonka avulla haluttiin selvittää, eroavatko menetelmät toisistaan tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95 %.

Rinnakkaisnäytteistä laskettiin niiden keskiarvo, jonka jälkeen menetelmällä 10200 saatujen tulosten keskiarvosta vähennettiin menetelmällä LCK304 saadut tulokset. Menetelmien väliset erotukset ovat nähtävillä liitteessä 2.

Erotuksista laskettiin niiden keskiarvoksi 0,004 mg/l ja keskihajonnaksi 0,00342 mg/l. Kaavassa 10 on esitetty, kuinka parittaista t-testiä vasten lasketaan sen testisuure. Kriittinen arvo 35 näytteen setille on 2,035.

$$\text{Testisuure} = \frac{|\text{keskiarvo}|}{\text{keskihajonta}/\sqrt{\text{näytteiden lukumäärä}}} \quad (10)$$

$$\text{Testisuure} = \frac{|0,004|}{0,00342/\sqrt{35}} \approx 7,209 \quad (11)$$

Koska testisuureksi saatiin 7,209, joka suurempi kuin kriittinen arvo, 2,035, ovat menetelmien antamat tulokset tilastollisesti merkitsevästi toisistaan eroavia luottamustasolla 95 %. Analyysit eivät siis täysin vastaa toisiaan.

Myöhemmässä vaiheessa opinnäytetyötä selvisi, ettei menetelmä 10200 antanut luotettavia tuloksia 0,05 mg/l standardiliuoksille, mutta että liuosten pitoisuuksien ollessa 0,10 mg/l tulokset olivat luotettavampia. Tämä on nähtävissä luvussa 7.3 ja 7.4. Tästä syystä haluttiin tarkastaa, antaako parittainen t-testi toisen tuloksen, jos laskuista jätetään kaikki ne näytteet, joiden arvo on alle 0,10 mg/l.

Kun tarkastelussa olivat ainoastaan näytteet, joiden pitoisuus on suurempi tai yhtä suuri kuin 0,10 mg/l, putosi tarkasteltavien näytteiden määrä 19 kappaleeseen. Erotusten keskiarvoksi saatiin 0,002 mg/l ja keskihajonnaksi 0,00242 mg/l. Kriittinen arvo 19 näytteen setille on 2,101.

$$\text{Testisuure} = \frac{|0,002|}{0,00242/\sqrt{19}} \approx 4,193 \quad (12)$$

Kuten kaavasta 12 nähdään, t-testin testisuureksi saatiin 4,193, joka on suurempi kuin kriittinen arvo, 2,101. Suureitten välinen ero oli pienempi kuin aiemmin, mutta siitä huolimatta tulos oli yhä sama. Menetelmien antamien tulosten välillä on tilastollisesti merkittävä ero luottamustasolla 95 %.

Testit eivät kuitenkaan paljasta, kumpi analyysimenetelmistä on lähempänä näytteiden todellisia arvoja. Tätä varten tarkastellaan standardiliuosten antamia tuloksia sekä menetelmien mittausepävarmuutta.

7.3 Standardiliuosten tarkastelua

Kummallakin menetelmällä mitattiin kontrollinäytteitä. Standardit tehtiin luvun 6 mukaisesti, pitoisuuksilla 0,10 mg/l ja 0,05 mg/l NH_4^+ . Kullakin menetelmällä mitattiin kymmenen kumpaakin standardia, rinnakkaisten näytteiden kera. Numerolla 25 merkitty standardinäyte on kuitenkin jätetty pois tarkastelusta, sillä sen

todettiin luvussa 7.1 Grubbsin testillä poikkeavan muista tuloksista. Standardin 25 pitoisuus oli 0,05 mg/l. Taulukkoihin 1 ja 2 on kerätty kummallakin menetelmällä mitatut standardit tarkasteluun.

Taulukko 1. Menetelmällä LCK304 määritetyt standardiliuokset.

LCK304	SK 0,05	SK 0,10
Näytteiden määrä	18	20
Keskiarvo (mg/l)	0,053	0,102
Keskihajonta (mg/l)	0,003	0,005
RSD%	6,36	5,22
Virhe-%	-6,33	-2,15

Taulukosta 1 nähdään menetelmän LCK304 standardiliuosten tulosten keskiarvojen olevan lähellä haluttuja pitoisuuksia. Keskihajonta ei ole suurta tulosten välillä, ja suhteelliset keskiarvot (RSD%) ovat lähellä toisiaan. Virheprosentit ovat kummallekin pitoisuudelle pieniä. Menetelmä on ollut käytössä Pitkälän käyttölaboratoriolla, ja sen toimivuus näkyy myös tuloksista.

Taulukko 2. Menetelmällä 10200 määritetyt standardiliuokset.

10200	SK 0,05	SK 0,10
Näytteiden määrä	18	20
Keskiarvo (mg/l)	0,060	0,104
Keskihajonta (mg/l)	0,006	0,004
RSD%	10,4	3,80
Virhe-%	-20,2	-4,31

Taulukosta 2 huomataan heti ongelma menetelmällä 10200 mitattujen 0,05 mg/l standardiliuosten kanssa. Pitoisuuksilla 0,10 mg/l valmistettujen standardiliuosten tulokset ovat lähes samaa tasoa kuin menetelmässä LCK304, keskihajonta on pientä, samoin kuin suhteellinen keskihajonta ja virheprosenttikin. Mutta standardiliuosten 0,05 mg/l pitoisuuksien keskiarvo on noussut 0,06 mg:aan/l. Suhteellinen keskiarvo on 10,4 mg/l ja virheprosentti jopa -20,2. Menetelmä ei näiden tulosten perusteella sovellu hyvin pieniin pitoisuuksiin.

Menetelmä 10200 lupaa soveltuvansa pitoisuusalueelle 0,01–0,50 mg/l NH₃-N eli 0,0129–0,644 mg/l NH₄⁺. Tästä huolimatta pienten pitoisuuksien standardiliuoksissa on nähtävillä selvä ero liuosten tavoitepitoisuuksien ja laitteen antaman tuloksen välillä. Täysin samat standardiliuokset mitattuna menetelmällä LCK304 ovat antaneet liuosten pitoisuuksien keskiarvoksi 0,05 mg/l.

7.4 Mittausepävarmuus

Measurment Uncertainty kit -ohjelman eli MUKitin avulla tarkasteltiin menetelmien mittausepävarmuutta. MUKitin raportit löytyvät liitteestä 3: Mittausepävarmuuksien MUKit-raportit. Mittausepävarmuutta tarkasteltiin kummallekin menetelmälle erikseen. Tämän lisäksi tehtiin kummallekin menetelmälle erikseen raportti käyttäen kontrollipitoisuuksia 0,05 mg/l ja 0,10 mg/l, sillä haluttiin nähdä, miten paljon mittausepävarmuuteen vaikuttavat menetelmän 10200 ongelmat pienten pitoisuuksien kanssa ja vaikuttavatko pienet pitoisuudet myös menetelmään LCK304.

Mittausepävarmuustulokset vahvistivat luvussa 7.3 havaitun ongelman menetelmän 10200 kanssa. Uusi menetelmä ei sovellu hyvin pienten, alle 0,10 mg/l:n ammoniumpitoisuuksien määrittäykseen. Ero määritettäessä mittausepävarmuutta käyttäen kontrollien pitoisuuksina 0,05 mg/l tai 0,10 mg/l oli huomattava.

Pienempien pitoisuuksien kontrollien MUKit-raportti menetelmälle 10200 antoi laajennetuksi mittausepävarmuudeksi 46,7 %. Standardiepävarmuus tälle oli 23,4 %, joka koostuu 10,0 %:n toistettavuudesta ja uusittavuudesta, $u(R_w)$, ja 21,1 %:n oikeellisuudesta, $u(\text{bias})$. Mittausepävarmuus on aivan liian suuri pienille pitoisuuksille.

Verrattain samalla menetelmällä laskettu mittausepävarmuus, kun kontrolleina käytettiin ainoastaan 0,10 mg/l standardikontrolleja, laajennettu mittausepävarmuus putoaa huomattavasti. Laajennettu mittausepävarmuus on tällöin 13,6 %. Standardiepävarmuus on vain 6,8 % ja koostuu 5,2 %:n toistettavuudesta ja uusittavuudesta sekä 4,4 %:n oikeellisuudesta.

Myös menetelmällä LCK304 on havaittavissa nousua mittausepävarmuudessa pienempien pitoisuuksien kanssa, mutta ero ei ole aivan yhtä huomattava. Kun käytössä ovat 0,05 mg/l pitoiset liuokset, laajennettu mittausepävarmuus on 24,0 % ja standardiepävarmuus 11,8 %. Toistettavuus ja uusittavuus on tästä 10,3 % ja oikeellisuus 5,9 %. Suurempien kontrollipitoisuuksien kanssa laajennettu mittausepävarmuus putoaa 12,6 %:iin, standardiepävarmuus 6,3 %:iin, josta toistettavuus ja uusittavuus on 5,4 % ja oikeellisuus 3,2 %.

Menetelmien LCK304 ja 10200 mittausepävarmuudet ovat lähes samat, kun kontrollit 0,05 mg/l jätetään pois tarkastelusta. Menetelmän 10200 yhdistetty standardiepävarmuus on määrityksen mukaan 6,8 %, ja LCK304:n 6,3 %. Laajennettu epävarmuus 10200:lle on 12,6 % ja LCK304:lle 13,6 %, eli hyvin lähellä toisiaan. Tulosten mukaan menetelmien välillä ei ole suurta eroa mittausepävarmuuksissa, kun näytteiden pitoisuudet eivät laske alle 0,10 mg/l:n. On kuitenkin huomattavissa, että vaikka pitoisuuksien lasku vaikuttaa kummankin menetelmän mittausepävarmuuteen, se vaikuttaa menetelmään 10200 huomattavasti enemmän.

7.5 Käyttökokemus

Vaikka kumpikin mittausmenetelmä käyttää samaa mittauslaitetta, menetelmien toteutukset eroavat toisistaan. Käyttökokemus ei ole helposti mitattavissa ja riippuu pitkälti tekijästä. Tämän opinnäytetyön aikana tutustuttiin kumpaankin menetelmään, ja kummallakin oli omat hyvät ja huonot puolensa.

Menetelmä 10200 on nopeampi. Reaktioiden odotusaika on huomattavasti lyhyempi, kolme minuuttia menetelmälle 10200 ja viisitoista menetelmälle LCK304. Menetelmä LCK304 on kuitenkin yksinkertaisempi. Se vaatii ainoastaan yhden pipetoinnin per näyte. Reagenssit ovat kyvetissä jo valmiina, eikä laitetta tarvitse nollata. Kun reaktio on valmis, kyvetti täytyy vain syöttää spektrofotometriin, joka tunnistaa viivakoodin niiden kyljestä ja tekee mittauksen. Menetelmän 10200 kanssa on näytteen pipetoinnin lisäksi valittava oikea ohjelma, laite on nollattava ennen kutakin mittausta ja on lisättävä reagenssit. Valmistelut eivät

ole vaativia, mutta LCK304 on yksinkertaisempi. Pitkä odotusaika menetelmän LCK304 kanssa antaa myös tilaisuuden tehdä muita laboratorion töitä sillä välin, kun näytteet valmistuvat. Menetelmän 10200 kolmen minuutin odotusaika on sen verran lyhyt, ettei sen aikana useinkaan ehdi tehdä mitään hyödyllistä. Tämä voi olla turhauttavaa kiireisenä päivänä.

Jätteiden hävitys on helpompaa menetelmän 10200 kanssa. Reagenssit tulevat pienissä pusseissa, jotka voi heittää roskeen määrityksen päätteeksi, ja itse näytteen voi kaataa runsaan veden kanssa viemäristä alas, kun mittaukset on tehty. Kyvetit huuhdellaan ultrapuhtaalla vedellä ja niitä voidaan käyttää uudestaan seuraavassa määrityksessä. Menetelmästä LCK304 syntyy enemmän jätettä. Kyvetit on kerättävä talteen ja vietävä erikseen jätteenkäsittelyyn. Käyttämättömiä kyvettejä säilytetään myös jääkaapissa ja ne vievät näin huomattavasti tilaa, kun taas menetelmän 10200 reagenssit säilyvät huoneenlämmössä, eivätkä vie juurikaan tilaa spektrofotometrin vieressä.

Kummallakin menetelmällä on siis hyvät ja huonot puolensa, kun niitä tarkastellaan käyttäjävälisyyden kannalta.

8 Päätelmät

Opinnäytetyössä oli tarkastelussa kaksi Hachin ammoniumin määrityksen menetelmää, menetelmät LCK304 ja 10200. Kumpikin menetelmä perustuu värireaktion intensiteetin tarkasteluun spektrofotometrin avulla. Haluttiin selvittää, vastaavatko menetelmien antamat tulokset toisiaan riittävästi, jotta voitaisiin siirtyä käyttämään menetelmää 10200 menetelmän LCK304 sijaan Pitkälän käyttölaboratoriolla.

Määritystä varten kerättiin 20 näytettä sekä määritettiin 10 standardiliuosta pitoisuuksilla 0,05 mg/l ja 10 standardiliuosta pitoisuuksilla 0,10 mg/l NH_4^+ . Kustakin mitattiin myös rinnakkaismääritys ja tuloksia tarkasteltiin parittaisen t-testin ja mittausepävarmuusohjelma MUKITIN avulla.

Parittaisen t-testin avulla saatiin selvitettyä, että kahden menetelmän antamat tulokset eroavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %. Tämä päti myös silloin, kun laskuista jätettiin tulokset, joiden pitoisuudet olivat matalammat kuin standardiliuoksilla 0,10 mg/l. Tämän tuloksen perusteella voidaan sanoa, etteivät menetelmät vastaa täysin toisiaan.

Tarkastellessa standardiliuosten tuloksia huomattiin, että vaikka molemmat menetelmät antoivat luotettavia tuloksia standardiliuoksille pitoisuuksilla 0,10 mg/l, antoi menetelmä 10200 pitoisuuden 0,05 mg/l standardiliuoksille tuloksia, joiden keskiarvo oli 0,06 mg/l, siis suurempi kuin sen olisi kuulunut olla. Suhteellinen keskihajonta nousi 10 %:iin. Menetelmä ei siis toimi hyvin pienempien ammoniumpitoisuuksien liuosten kanssa.

Mittausepävarmuuksien määrittäminen vahvisti standardiliuosten tuloksia. Kun käytössä olivat kontrolliliuokset, joiden pitoisuudet olivat 0,05 mg/l, menetelmän 10200 laajennettu mittausepävarmuus oli 47 %. Mutta kun kontrolliliuosten pitoisuudet olivat 0,10 mg/l, menetelmien mittausepävarmuudet olivat lähes samat. Laajennettu mittausepävarmuus menetelmälle 10200 oli tällöin 14 % ja menetelmälle LCK304 13 %.

Tulosten perusteella vaikuttaisi siis siltä, että menetelmä LCK304 toimii paremmin Pitkälkosken laboratorion tarkoitukseen. On kuitenkin otettava huomioon, että DR 3900 -spektrofotometri antoi menetelmällä 10200 mitatut tulokset kahden desimaalin tarkkuudella, kun taas menetelmän LCK304 tulokset kolmen desimaalin tarkkuudella. Tämä on luultavasti vaikuttanut vertailutuloksiin, sillä menetelmän 10200 tulokset eivät ole olleet yhtä tarkat kuin menetelmän LCK304.

Vuoden aikana HSY:n Pitkälkosken käyttölaboratoriossa on mitattu ammoniumnäytteitä pitoisuusalueelta 0,09–0,21 mg/l. Voi siis hyvin olla, että menetelmä 10200 voisi sopia laboratorion käyttöön. Menetelmä on tämän opinnäytetyön määrittämisen aikana osoittanut toimivansa vielä pitoisuudessa 0,10 mg/l. Voisi olla tarpeen tarkastella tämän ja pitoisuuden 0,05 mg/l väliin jäävää aluetta, jotta saataisiin selville tarkemmin sopiva mittausalue menetelmälle 10200.

Jos menetelmä antaisi yhä hyväksyttäviä tuloksia pitoisuudella 0,09 mg/l, se voisi toimia laboratorion käytössä. Tämä kuitenkin vaatisi lisätutkimusta, johon opinnäytetyön aikana ei ollut tilaisuutta.

Lähteet

- 1 Vedenpuhdistusprosessi lyhyesti. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/vedenpuhdistusprosessi/>> Luettu 2.7.2022.
- 2 Talousvesiasetuksen soveltamisohje. 2020. Osa II, Säännöskohtaiset soveltamisohjeet. Valvira.
- 3 Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. 2015. 1352/2015.
- 4 Howe, K. J.; Crittenden, J. C.; Hand, D. W.; Crittenden John C.; Tchobanoglous George & Trussell R. Rhodes. 2012. Principles of Water Treatment. John Wiley & Sons, Incorporated.
- 5 Flanagan, Emma. Ozone In Water Purification And Bromate Formation. 2021. Verkkoaineisto. Water Online. <<https://www.wateronline.com/doc/ozone-in-water-purification-and-bromate-formation-000>> Luettu 24.8.2022.
- 6 Basic information about drinking water disinfection. 2009. Verkkoaineisto. US EPA <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/q4.pdf>> Luettu 2.7.2022.
- 7 Chloramines in Drinking Water. 2022. Verkkoaineisto. US EPA. <<https://www.epa.gov/dwreginfo/chloramines-drinking-water>> Päivitetty 18.4.2022. Luettu 2.7.2022.
- 8 Drinking Water. 2020. Verkkoaineisto. CDC. <https://www.cdc.gov/healthywater/drinking/public/water_disinfection.html> Päivitetty 17.11.2020. Luettu 2.7.2022.
- 9 Basic information about chloramines. 2009. Verkkoaineisto. US EPA. <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/q1.pdf>> Luettu 2.7.2022.
- 10 Talousvesiasetuksen soveltamisohje. 2020. Osa III, Enimmäisarvojen perusteet, Valvira.
- 11 Crittenden, J. C. T.; Hand David W.; Howe Kerry J.; Tchobanoglous George; Trussell R. Rhodes; Hand, i. W.; Trussell, R. 2012. MWH's Water Treatment: Principles and Design. John Wiley & Sons, Incorporated.

- 12 Shamas, N. K.; Wang, L. K. & Okun, D. A. 2015. Water Engineering. John Wiley & Sons, Incorporated.
- 13 Akryyliamidi. 2019. Verkkoaineisto. Ruokavirasto. <<https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/elintarvikeala/valmistus/yhteiset-koostumusvaatimukset/vierasaineet/akryyliamidi/>> Päivitetty 20.11.2019. Luettu 2.7.2022.
- 14 LCK304 Ammonium. 2019. HACH LANGE GMBH.
- 15 ISO 7150/1, 1984–06–01. 1984. Water quality – Determination of ammonium. International Organization for Standardization.
- 16 Menetelmäohje ME45 Monoklooriamiini. 2022. Yrityksen sisäinen dokumentti. HSY Vedenpuhdistus.
- 17 SFS 3032. Veden ammoniumtypen määrittäminen. 1976. Vesihallitus. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto.
- 18 SFS-EN ISO 11732. Water quality. Determination of ammonium nitrogen. Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection. 2005. Suomen ympäristökeskus. Suomen standardisoimisliitto.
- 19 SFS-EN ISO 11905-1. Veden laatu. Typen määrittäminen. Osa 1: Peroksidisulfaattihapetus. 1998. Suomen ympäristökeskus. Suomen standardisoimisliitto.
- 20 Menetelmäohje ME4 Ammonium. 2022. Yrityksen sisäinen dokumentti. HSY Vedenpuhdistus.
- 21 Chloramine (Mono) and Nitrogen, Free Ammonia. 2019. HACH LANGE GMBH.
- 22 What do the units NH₃-N mean? 2020. Verkkoaineisto. HACH. <https://support.hach.com/app/answers/answer_view/a_id/1000078/~what-do-the-units-nh3-n-mean%3F-> Luettu 16.7.2022.
- 23 How can I convert between NH₄ (ammonium) to NH₃ (ammonia)? 2020. Verkkoaineisto. HACH. <https://support.hach.com/app/answers/answer_view/a_id/1020001/~how-can-i-convert-between-nh4-%28ammonium%29-to-nh3-%28ammonia%29%3F-> Luettu 16.7.2022.
- 24 1.3.5.17.1. Grubbs' Test for Outliers. Verkkoaineisto. Engineering Statistics Handbook. <<https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda35h1.htm>> Luettu 16.7.2022.

- 25 Grubbs test. Verkkoaineisto. <<http://www.sediment.uni-goettingen.de/staff/dunkl/software/pep-grubbs.pdf>> Luettu 16.7.2022.
- 26 Paired T-test. 2022. Verkkoaineisto. Complete Dissertation by Statistic Solutions. <<https://www.statisticssolutions.com/free-resources/directory-of-statistical-analyses/paired-sample-t-test/>> 24.7.2022.

Liite 1: Ammoniumtyppimäärityksen tuloksetMenetelmän 10200 tulokset muodossa NH₃-N mg/l.

	pvm	N1	N2	Nimi
1	22.6.2022	0,09	0,09	PKT
2	23.6.2022	0,09	0,09	PKT
3	27.6.2022	0,09	0,09	PKT
4	27.6.2022	0,09	0,09	PK JK3 L1
5	27.6.2022	0,09	0,09	PK JK3 L2
6	28.6.2022	0,10	0,09	PKT
7	29.6.2022	0,09	0,09	PKT
8	30.6.2022	0,09	0,10	VKT
9	30.6.2022	0,09	0,09	PKT
10	1.7.2022	0,05	0,05	PKT 50%
11	1.7.2022	0,05	0,05	PKT 50%
12	1.7.2022	0,03	0,03	PKT 25 %
13	1.7.2022	0,03	0,03	PKT 25 %
14	1.7.2022	0,03	0,03	PKT 25 %
15	5.7.2022	0,02	0,02	E25
16	5.7.2022	0,01	0,01	E26
17	6.7.2022	0,03	0,03	V72
18	6.7.2022	0,01	0,02	P84
19	6.7.2022	0,04	0,04	P86
20	6.7.2022	0,02	0,02	P88
21	23.6.2022	0,04	0,05	SK 0,20 / 0,05
22	28.6.2022	0,04	0,05	SK 0,20 / 0,05
23	1.7.2022	0,05	0,05	SK 0,20 / 0,05
24	1.7.2022	0,04	0,05	SK 0,20 / 0,05
25	1.7.2022	0,05	0,05	SK 0,20 / 0,05
26	5.7.2022	0,04	0,05	SK 0,20 / 0,05
27	5.7.2022	0,04	0,05	SK 0,20 / 0,05
28	5.7.2022	0,05	0,04	SK 0,20 / 0,05
29	7.7.2022	0,05	0,05	SK 0,20 / 0,05
30	7.7.2022	0,05	0,05	SK 0,20 / 0,05
31	23.6.2022	0,09	0,09	SK 0,40 / 0,10
32	1.7.2022	0,08	0,08	SK 0,40 / 0,10
33	1.7.2022	0,08	0,08	SK 0,40 / 0,10
34	1.7.2022	0,08	0,08	SK 0,40 / 0,10
35	5.7.2022	0,08	0,08	SK 0,40 / 0,10
36	5.7.2022	0,08	0,08	SK 0,40 / 0,10

37	5.7.2022	0,08	0,08	SK 0,40 / 0,10
38	6.7.2022	0,08	0,08	SK 0,40 / 0,10
39	6.7.2022	0,08	0,08	SK 0,40 / 0,10
40	6.7.2022	0,08	0,08	SK 0,40 / 0,10

Menetelmän 10200 tulokset muodossa NH₄⁺ mg/l.

	pvm	N1	N2	Nimi
1	22.6.2022	0,116	0,116	PKT
2	23.6.2022	0,116	0,116	PKT
3	27.6.2022	0,116	0,116	PKT
4	27.6.2022	0,116	0,116	PK JK3 L1
5	27.6.2022	0,116	0,116	PK JK3 L2
6	28.6.2022	0,129	0,116	PKT
7	29.6.2022	0,116	0,116	PKT
8	30.6.2022	0,116	0,129	VKT
9	30.6.2022	0,116	0,116	PKT
10	1.7.2022	0,064	0,064	PKT 50%
11	1.7.2022	0,064	0,064	PKT 50%
12	1.7.2022	0,039	0,039	PKT 25 %
13	1.7.2022	0,039	0,039	PKT 25 %
14	1.7.2022	0,039	0,039	PKT 25 %
15	5.7.2022	0,026	0,026	E25
16	5.7.2022	0,013	0,013	E26
17	6.7.2022	0,039	0,039	V72
18	6.7.2022	0,013	0,026	P84
19	6.7.2022	0,052	0,052	P86
20	6.7.2022	0,026	0,026	P88
21	23.6.2022	0,052	0,064	SK 0,20 / 0,05
22	28.6.2022	0,052	0,064	SK 0,20 / 0,05
23	1.7.2022	0,064	0,064	SK 0,20 / 0,05
24	1.7.2022	0,052	0,064	SK 0,20 / 0,05
25	1.7.2022	0,064	0,064	SK 0,20 / 0,05
26	5.7.2022	0,052	0,064	SK 0,20 / 0,05
27	5.7.2022	0,052	0,064	SK 0,20 / 0,05
28	5.7.2022	0,064	0,052	SK 0,20 / 0,05
29	7.7.2022	0,064	0,064	SK 0,20 / 0,05
30	7.7.2022	0,064	0,064	SK 0,20 / 0,05

31	23.6.2022	0,116	0,116	SK 0,40 / 0,10
32	1.7.2022	0,103	0,103	SK 0,40 / 0,10
33	1.7.2022	0,103	0,103	SK 0,40 / 0,10
34	1.7.2022	0,103	0,103	SK 0,40 / 0,10
35	5.7.2022	0,103	0,103	SK 0,40 / 0,10
36	5.7.2022	0,103	0,103	SK 0,40 / 0,10
37	5.7.2022	0,103	0,103	SK 0,40 / 0,10
38	6.7.2022	0,103	0,103	SK 0,40 / 0,10
39	6.7.2022	0,103	0,103	SK 0,40 / 0,10
40	6.7.2022	0,103	0,103	SK 0,40 / 0,10

Menetelmän LCK304 tulokset muodossa NH₄⁺ mg/l.

	pvm	N1	N2	Nimi
1	22.6.2022	0,114	0,111	PKT
2	23.6.2022	0,111	0,113	PKT
3	27.6.2022	0,115	0,118	PKT
4	27.6.2022	0,113	0,114	PK JK3 L1
5	27.6.2022	0,118	0,115	PK JK3 L2
6	28.6.2022	0,114	0,118	PKT
7	29.6.2022	0,116	0,114	PKT
8	30.6.2022	0,124	0,122	VKT
9	30.6.2022	0,109	0,108	PKT
10	1.7.2022	0,062	0,064	PKT 50 %
11	1.7.2022	0,057	0,062	PKT 50 %
12	1.7.2022	0,035	0,031	PKT 25 %
13	1.7.2022	0,034	0,035	PKT 25 %
14	1.7.2022	0,029	0,030	PKT 25 %
15	5.7.2022	0,014	0,015	E25
16	5.7.2022	0,006	-0,002	E26
17	6.7.2022	0,038	0,031	V72
18	6.7.2022	0,014	0,015	P84
19	6.7.2022	0,044	0,039	P86
20	6.7.2022	0,009	0,013	P88A
21	23.6.2022	0,053	0,047	SK 0,05
22	28.6.2022	0,048	0,051	SK 0,05
23	1.7.2022	0,054	0,050	SK 0,05
24	1.7.2022	0,048	0,050	SK 0,05

25	1.7.2022	0,050	0,046	SK 0,05
26	5.7.2022	0,057	0,056	SK 0,05
27	5.7.2022	0,054	0,055	SK 0,05
28	5.7.2022	0,053	0,055	SK 0,05
29	7.7.2022	0,057	0,055	SK 0,05
30	7.7.2022	0,057	0,057	SK 0,05
31	23.6.2022	0,115	0,118	SK 0,10
32	1.7.2022	0,100	0,098	SK 0,10
33	1.7.2022	0,098	0,102	SK 0,10
34	1.7.2022	0,100	0,096	SK 0,10
35	5.7.2022	0,101	0,099	SK 0,10
36	5.7.2022	0,099	0,101	SK 0,10
37	5.7.2022	0,099	0,102	SK 0,10
38	6.7.2022	0,102	0,101	SK 0,10
39	6.7.2022	0,104	0,103	SK 0,10
40	6.7.2022	0,104	0,101	SK 0,10

Liite 2: Menetelmien väliset erotukset

Näyte	10200	LCK304	Erotus
1	0,12	0,1125	0,0034
2	0,12	0,1120	0,0039
3	0,12	0,1165	-0,0006
4	0,12	0,1135	0,0024
5	0,12	0,1165	-0,0006
6	0,12	0,1160	0,0063
7	0,12	0,1150	0,0009
8	0,12	0,1230	-0,0007
9	0,12	0,1085	0,0074
10	0,06	0,0630	0,0014
11	0,06	0,0595	0,0049
12	0,04	0,0330	0,0056
13	0,04	0,0345	0,0041
14	0,04	0,0295	0,0091
17	0,04	0,0345	0,0041
19	0,05	0,0415	0,0100
21	0,06	0,0500	0,0080
22	0,06	0,0495	0,0085
23	0,06	0,0520	0,0124
24	0,06	0,0490	0,0090
25	0,06	0,0480	0,0164
26	0,06	0,0565	0,0015
27	0,06	0,0545	0,0035
28	0,06	0,0540	0,0040
29	0,06	0,0560	0,0084
30	0,06	0,0570	0,0074
31	0,12	0,1165	-0,0006
32	0,10	0,0990	0,0040
33	0,10	0,1000	0,0030
34	0,10	0,0980	0,0050
35	0,10	0,1000	0,0030
36	0,10	0,1000	0,0030
37	0,10	0,1005	0,0025
38	0,10	0,1015	0,0015
39	0,10	0,1035	-0,0005
40	0,10	0,1025	0,0005

Liite 3: Mittausepävarmuuksien MUKit-raportit

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	HACH LCK304 ammonium	23.8.2022																				
1	Specify Measurand	Measurand: Ammonium-pitoisuus Concentration range: 0,02 - 0,1 mg/l Sample Type (Matrix): vesi Analysis Principle (Analyzer etc.): Lange DR3900 Sample preparation: - Additional information: Heli Aholan oppari, putkimenetelmän ja monoklooriamiinimenetelmän vertailu.																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Number of control samples: 20 Average concentration: 0,05265 mg/l Standard deviation, S_{Rw} : 6,90 % B: Routine replicate samples : Number of routine replicate series: 7 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 0,0295 - 0,063 mg/l Pooled standard deviation, S_r : 7,58 % $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 10,25 \%$																					
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"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, c_{ref1}</td> <td>0,05 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref1})$</td> <td>2,00 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_1</td> <td>0,05265 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>6,90 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_1</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>5,30 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 5,87 \%$		i	1	Certified concentration, c_{ref1}	0,05 mg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref1})$	2,00 %	Measured concentration, c_1	0,05265 mg/l	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	6,90 %	Number of Measurements, n_1	20	$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	5,30 %	Period of measurements	-	Sample Type (Matrix)		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, c_{ref1}	0,05 mg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref1})$	2,00 %																						
Measured concentration, c_1	0,05265 mg/l																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	6,90 %																						
Number of Measurements, n_1	20																						
$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	5,30 %																						
Period of measurements	-																						
Sample Type (Matrix)																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 10,25 \%$ $u(bias) = 5,87 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 11,81 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 24 \%$ Mittausepävarmuus alle 0,10 mg/l tasolla.																					

Kuva 1. Mittausepävarmuusraportti menetelmälle LCK304, jonka standardipitoisuus on 0,05 mg/l.

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	HACH LCK304 ammonium	2.8.2022																				
1	Specify Measurand	Measurand: Ammonium-pitoisuus Concentration range: 0,1 - 0,5 mg/l Sample Type (Matrix): vesi Analysis Principle (Analyzer etc.): Lange DR3900 Sample preparation: - Additional information: Heli Aholan oppari, putkimenetelmän ja monoklooriamiinimenetelmän vertailu.																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Number of control samples: 20 Average concentration: 0,10215 mg/l Standard deviation, S_{Rw} : 5,2216 % B: Routine replicate samples : Number of routine replicate series: 9 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 0,1085 - 0,123 mg/l Pooled standard deviation, S_r : 1,5411 % $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 5,4442 \%$																					
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"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>0,1 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>2,0000 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0,10215 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>5,2216 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>2,1500 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 3,1600 \%$		i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,1 mg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	2,0000 %	Measured concentration, c_i	0,10215 mg/l	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	5,2216 %	Number of Measurements, n_i	20	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	2,1500 %	Period of measurements	-	Sample Type (Matrix)		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,1 mg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	2,0000 %																						
Measured concentration, c_i	0,10215 mg/l																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	5,2216 %																						
Number of Measurements, n_i	20																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	2,1500 %																						
Period of measurements	-																						
Sample Type (Matrix)																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 5,4442 \%$ $u(bias) = 3,1600 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 6,2949 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 12,59 \%$ Näytteet alueella 0,10 mg/l - 0,123 mg/l, kontrolli 0,10 mg/l.																					

Kuva 2. Mittausepävarmuusraportti menetelmälle LCK304, jonka standardipitoisuus on 0,10 mg/l.

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Ammonium HACH 10200 -menetelmä	2.8.2022																				
1	Specify Measurand	Measurand: Ammonium Concentration range: 0,013 - 0,064 mg/l Sample Type (Matrix): Vesi Analysis Principle (Analyzer etc.): DR3900, monoklooriamiini-menetelmä. Sample preparation: - Additional information: Ammonium-menetelmien vertailu LCK304 vs HACH 10200.																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Number of control samples: 20 Average concentration: 0,06049 mg/l Standard deviation, S_{Rw} : 10,0035 % B: Routine replicate samples : Number of routine replicate series: 10 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 0,01286 - 0,06429 mg/l Pooled standard deviation, S_r : 0,0000 % $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 10,0035 \%$																					
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"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, c_{ref1}</td> <td>0,05 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref1})$</td> <td>1,0000 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0,06049 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>10,0035 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>20,9800 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 21,1226 \%$		i	1	Certified concentration, c_{ref1}	0,05 mg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref1})$	1,0000 %	Measured concentration, c_i	0,06049 mg/l	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	10,0035 %	Number of Measurements, n_i	20	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	20,9800 %	Period of measurements	-	Sample Type (Matrix)		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, c_{ref1}	0,05 mg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref1})$	1,0000 %																						
Measured concentration, c_i	0,06049 mg/l																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	10,0035 %																						
Number of Measurements, n_i	20																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	20,9800 %																						
Period of measurements	-																						
Sample Type (Matrix)																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 10,0035 \%$ $u(bias) = 21,1226 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 23,3716 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 46,74 \%$ ME alle 0,10 mg/l tasolla liian suuri.																					

Kuva 3. Mittausepävarmuusraportti menetelmälle 10200, jonka standardipitoisuus on 0,05 mg/l.

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Ammonium HACH 10200 -menetelmä	2.8.2022																				
1	Specify Measurand	Measurand: Ammonium Concentration range: 0,1 - 0,5 mg/l Sample Type (Matrix): Vesi Analysis Principle (Analyzer etc.): DR3900, monoklooriamiini-menetelmä. Sample preparation: - Additional information: Ammonium-menetelmien vertailu LCK304 vs HACH 10200.																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Number of control samples: 20 Average concentration: 0,10425 mg/l Standard deviation, s_{Rw} : 3,7999 % B: Routine replicate samples : Number of routine replicate series: 9 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 0,11571 - 0,12214 mg/l Pooled standard deviation, s_r : 3,5088 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 5,1721 \%$																					
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"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>0,1 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>1,0000 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0,10425 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td> <td>3,7999 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>4,2500 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 4,4480 \%$	i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,1 mg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	1,0000 %	Measured concentration, c_i	0,10425 mg/l	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	3,7999 %	Number of Measurements, n_i	20	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	4,2500 %	Period of measurements	-	Sample Type (Matrix)		Additional information		
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,1 mg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	1,0000 %																						
Measured concentration, c_i	0,10425 mg/l																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	3,7999 %																						
Number of Measurements, n_i	20																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	4,2500 %																						
Period of measurements	-																						
Sample Type (Matrix)																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 5,1721 \%$ $u(bias) = 4,4480 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 6,8217 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 13,64 \%$ Laajennettu ME pyöristyisi suurinpiirtein samaan kuin käytössä olevalla putkimenetelmällä pitoisuuksilla >0,10 mg/l.																					

Kuva 4. Mittausepävarmuusraportti menetelmälle 10200, jonka standardipitoisuus on 0,10 mg/l.