



# Monokloramiinin turvallinen käyttö mikrobien torjunnassa

Maria Seurujärvi

OPINNÄYTETYÖ  
Kesäkuu 2024

Biotuotetekniikan tutkinto-ohjelma

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Biotuotetekniikan tutkinto-ohjelma

SEURUJÄRVI, MARIA:  
Monokloramiinin turvallinen käyttö mikrobien torjunnassa

Opinnäytetyö 47 sivua, joista liitteitä 0 sivua  
Kesäkuu 2024

---

Opinnäytetyön toimeksiantaja oli BIM Finland. Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää, mitä vaaratilanteita tai vaarallisia kaasuja monokloramiinin valmistuksessa voi syntyä. Kokeellisessa osuudessa tarkoituksena oli tutkia, soveltuvatko nykyiset käytössä olevat henkilökaasumittarit monokloramiinin valmistuksessa syntyvien kaasujen mittaamiseen. Kokeellisessa osuudessa tutkittiin myös monokloramiinin mittausmenetelmien toimivuutta, kun monokloramiinipitoisuutta mitataan prosessinäytteistä. Nykyistä kokonais- ja vapaaklooria mittaavaa laitetta verrattiin uuteen suoraan monokloramiinia mittaavaan laitteeseen. Samalla tutkittiin lämpötilan ja näytteen koostumuksen vaikutusta mittauksiin sekä redox-potentiaalin toimivuutta monokloramiinin mittarina.

Monokloramiinin valmistuksessa käytetään ammoniumsulfaattia ja natriumhypokloriittia. Näiden kemikaalien hallitsematon sekoittuminen voi johtaa vaarallisten kloori- ja kloramiinikaasujen sekä trikloramiinin syntymiseen. Trikloramiini hajoaa kylläisenä vesiliuoksena räjähtäen. Monokloramiinin valmistamiseen liittyvät riskit oli tunnistettu BIMillä hyvin, jo ennen opinnäytetyön tekemistä. Suurin vaara liittyy kemikaalien tankkaamiseen, jossa on riski aineiden sekoittumiseen.

Kaasumittarit reagoivat laboratoriotestissä syntyviin kaasuihin hyvin. Kloorikaasu- ja klooridioksidimittarit reagoivat syntyviin kaasuihin lähes yhtä herkästi. Nämä mittarit ovat herkkiä tunnistamaan toistensa kaasut ristiherkkyksiensä vuoksi. Monokloramiinin pitoisuuden määrittäminen prosessinäytteistä uudella suoran monokloramiinin mittausmenetelmällä ei sovellu käyttöön, koska huomattava osuus näytteistä osuu sen havaitsemisrajojen ulkopuolelle. Nykyinen mittari on testatuista paras, mutta se ei anna kovin hyvää toistettavuutta mittaukselle. Lämpötilalla ei huomattu olevan vaikutusta mittausten tuloksiin, mutta suodatus antaa mittauksista todennäköisesti oikeamman tuloksen. Redox-potentiaalin avulla saadaan desinfiointitehosta suuntaa antava tulos, mutta sitä ei voida käyttää tarkkana monokloramiinipitoisuuden mittarina. Osa opinnäytetyön tuloksista on salaisia, minkä vuoksi niitä ei sisällytetty julkiseen raporttiin.

---

Avainsanat: mikrobien torjunta, monokloramiini, biosidi

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Bioproduct and Process Engineering

SEURUJÄRVI, MARIA:  
safe use of monochloramine in microbial control

Bachelor's thesis 47 pages, appendices 0 pages  
June 2024

---

The thesis was commissioned by BIM Finland. The objective of the thesis was to investigate the hazardous gases produced during the manufacturing of monochloramine and to test the effectiveness of the current gas detectors. Additionally, the study examined methods for determining the monochloramine concentration in process samples. The comparison of measurement methods was conducted between the current device for measuring total and free chlorine and a new device designed for direct measurement of monochloramine.

Monochloramine production uses ammonium sulfate and sodium hypochlorite. Uncontrolled mixing of these substances results in the formation of chlorine and chloramine gases. Mixing ammonium sulfate with a large amount of chlorine can lead to the formation of trichloramine, which can decompose explosively.

In laboratory tests, both chlorine gas and chlorine dioxide detectors responded well to the generated gases. The new direct monochloramine measurement method is not suitable for use because many samples fall outside its detection limits. Temperature was found to have no effect on the measurement results, but filtration likely had a positive effect. Redox potential provides a rough estimate of monochloramine residue but cannot be used as an accurate measure of monochloramine concentration.

---

Key words: microbial control, bioside, monochloramine

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	7
2	MIKROBIENTORJUNTA PAPERINVALMISTUKSESSA .....	8
	2.1 Mikrobin kasvu paperikoneella .....	8
	2.2 Mikrobin kasvun ja biofilmiin aiheuttamat haitat .....	9
	2.3 Biosidit .....	10
3	KLORAMIINIT .....	12
	3.1 Kloramiinien fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet .....	12
	3.2 Monokloramiini desinfiointiaineena .....	13
	3.3 Kloramiinien muodostuminen .....	14
4	MONOKLORAMIININ VALMISTAMINEN .....	17
	4.1 Valmistus BimTwin2-laitteella .....	17
	4.2 Valmistuksessa käytettävät kemikaalit .....	18
	4.3 Poikkeustilanteissa syntyvät yhdisteet .....	19
	4.4 Kaasuuntuvien yhdisteiden vaarallisuus .....	20
5	MITTAUKSET .....	23
	5.1 Kaasujen mittaus .....	23
	5.1.1 Henkilömittarit .....	23
	5.1.2 kaasumittausten suoritus .....	25
	5.2 Monokloramiinin mittaus prosessinäytteistä .....	26
	5.2.1 Monokloramiinia mittaavat laitteet .....	26
	5.2.2 Monokloramiinin mittausten suoritus .....	27
	5.3 Redox mittaus .....	27
	5.3.1 Redox-anturin toiminta .....	28
	5.3.2 Redox-potentiaali monokloramiinin mittarina .....	28
6	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU .....	30
	6.1 Kaasumittausten tulokset .....	30
	6.2 Monokloramiinimittausten tulokset .....	35
	6.2.1 Mittausmenetelmien vertailu .....	35
	6.2.2 Suodatuksen vaikutus .....	36
	6.2.3 lämpötilan vaikutus .....	38
	6.2.4 Toistettavuus .....	39
	6.3 Redox mittausten tulokset .....	40
7	POHDINTA .....	41
	7.1 Turvallisuus .....	41
	7.2 Henkilömittarit .....	42
	7.3 Monokloramiinin mittaustapojen menetelmävertailu .....	43

7.4 Redox mittaukset .....	44
LÄHTEET .....	45

**LYHENTEET JA TERMIT**

MCA	Monokloramiini
ppm	Parts per million
IBC	Intermediate bulk container
cfu	Colony forming units
Biofilmi	Mikrobien muodostama yhteisö, joka kiinnittyy pintoihin
ORP	oxidation reduction potential: suure, joka mittaa aineen taipumusta vastaanottaa elektroneja ja siten pelkistyä

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tavoitteena on lisätä tietoa monokloramiinin käytön turvallisuudesta ja sen mittausmenetelmistä. Monokloramiini on biosidi, jota käytetään estämään bakteerien kasvua paperiteollisuudessa (Paulus 2005, 389). Paperikoneen ympäristö antaa ihanteelliset olot mikrobien kasvulle, mikä lisää paperin laatu- ja ajettavuusongelmia koneelle (Flemming 2013, 686).

Opinnäytetyön toimeksiantajana toimi BIM Finland Oy. BIM Finland on paperi- ja selluteollisuuden erikoiskemikaaleja toimittava yritys, joka kuuluu ruotsalaiseen BIM Kemi -konserniin. BIM käyttää monokloramiinia mikrobientorjunnassa usealla asiakastehtaallaan.

Monokloramiinin valmistuksessa ja käytössä esiintyy turvallisuusriskejä. Monokloramiini valmistetaan ammoniumsulfaatista ja natriumhypokloriitista, joiden vääränlaisesta sekoittumisesta voi syntyä vaarallisia reaktioita. Opinnäytetyössä selvitetään mitä yhdisteitä ja kaasuja monokloramiinin valmistamisessa voi pahimmassa tapauksessa syntyä.

BIMin henkilökunnalla on käytössään usean eri valmistaja henkilömittareita työkennellessään monokloramiinia valmistavan laitteen parissa. Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa selvitetään ovatko nykyiset henkilömittarit riittäviä tunnistamaan monokloramiinin käytön poikkeustilanteissa syntyviä kaasuja.

Monokloramiinin pitoisuutta mitataan säännöllisesti prosessinäytteistä asiakastehtailla, jotta varmistutaan oikeasta kemikaalin annostelumäärästä. Kokeellisessa osuudessa selvitetään monokloramiinin mittaustapojen toimivuutta, kun monokloramiinipitoisuutta mitataan prosessinäytteistä. Työssä verrataan kahden kronoamperometrisen mittausmenetelmän toimivuutta kahdella eri asiakastehtaalla. Tarkoituksena on selvittää, onko uusi suora monokloramiinia mittaava menetelmä nykyistä kokonais- ja vapaaklooria mittaavaa menetelmää parempi. Työssä tutkittiin myös redox-potentiaalin toimivuutta monokloramiinijäämän luotettavana mittarina, nykyisen mittausmenetelmän toistettavuutta ja lämpötilan sekä näytteen koostumuksen vaikutusta mittaukseen.

## 2 MIKROBIENTORJUNTA PAPERINVALMISTUKSESSA

### 2.1 Mikrobin kasvu paperikoneella

Mikrobit ovat pieneliöitä, joita ei näe paljaalla silmällä. Paperikoneen mikrobiologien saostumien aiheuttajia ovat bakteerit, levät ja sienet eli homeet ja hiivat. Bakteerit ovat yksisoluisia mikrobeja, jotka voivat lisääntyä nopeasti ja viihtyvät kosteassa tai märässä ympäristöissä, kuten prosessivesissä. Bakteerit jaetaan kahteen pääryhmään, Gram-negatiivisiin ja Gram-positiivisiin, niiden soluseinärakenteen perusteella. Homeet ovat sieniä, jotka kasvavat kosteassa, mutta eivät märässä ympäristössä ja muodostavat rihmastoja. Hiivat ovat yksisoluisia sieniä, joita löytyy usein kosteilta pinnoilta ja vesistöistä, ja ne esiintyvät usein yhdessä bakteerien ja homeiden kanssa. (KnowPap versio 24.0, 2023a.)

Bakteerit, sienet ja hiivat menestyvät erityisen hyvin ravinteikkaassa, kosteassa ja lämpimässä ympäristössä. Paperikoneen ympäristö antaa ihanteelliset olosuhteet mikrobien kasvulle sopivan lämpötilan ja pH:n takia. Paperikoneen märässä päässä on mikrobien kasvulle suotuisat olosuhteet, kun taas kuivausosan korkeat lämpötilat useammin tuhoavat mikrobit, eikä siellä siten esiinny suuria mikrobi-  
toisuuksia. Kartonki- ja pehmopaperikoneilla käytetään usein alhaisempia lämpötiloja, mikä myös mahdollistaa paremman mikrobikasvun. Aikakausi- ja hienopaperikoneiden märkään prosessilämpötila on usein riittävän korkea hillitsemään mikrobien kasvua. (KnowPap versio 25.0, 2024a.) Neutraali paperikoneympäristö antaa optimaalisen kasvualustan suurimmalle osalle mikrobeista. Neutraaleissa ja alkalisissa olosuhteissa bakteerit ovat vallitsevia ja sienet ovat yleisempiä happamissa olosuhteissa. (Väisänen 1994, 641.)

Paperinvalmistuksen raaka-aineet kuten selluloosa, hemiselluloosa ja tärkkelys ovat hyviä ravinnon lähteitä mikrobeille. Mikrobit saavat ihanteellisen kasvupaikan prosessivesistä ja massasäilöistä, joissa massaa seisoo pitkään. Varastotornien koko, viipymäaika torneissa ja säiliöissä, lämpötila sekä sekoituksen tehokkuus vaikuttavat merkittävästi mikrobien esiintymiseen. (Flemming 2013, 686.)



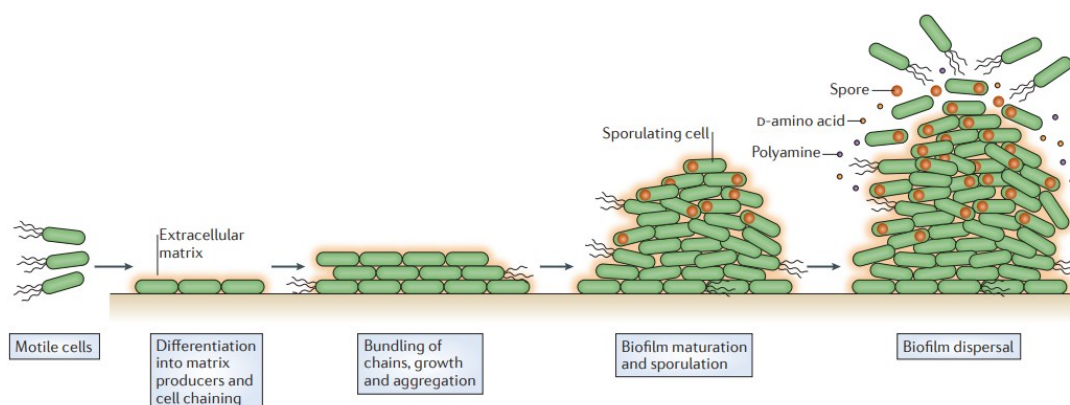
Raakavesi on yksi merkittävä lähde, josta prosessiin kulkeutuu mikrobeja. Massasäiliöistä erityisesti uusiomassan ja hylyn pitkä viipymäaika ja runsas ravinteisuus antavat ihanteelliset olosuhteet mikrobiologiselle kasvulle ja bakteeripitoisuudet ovat siellä usein korkeita. (Väisänen 1994, 641.) Uusiomassan mikrobiologinen puhtaus vaihtelee alkuperän ja kierrätysmateriaalin varastointiajan mukaan, mutta se sisältää usein korkeita bakteeripitoisuuksia (KnowPap versio 24.0, 2023a)

## **2.2 Mikrobien kasvun ja biofilmien aiheuttamat haitat**

Mikrobien kasvu prosessissa johtaa eri ongelmiin, kuten paperin laadun heikkenemiseen, katkoihin ja haasteisiin paperikoneen ajettavuudessa. Prosessissa vapaana kasvavat bakteerit eivät aiheuta yhtä isoja ongelmia kuin biofilmit. Biofilmikasvustot eli limat syntyvät paperikoneen, säiliöiden tai putkistojen pinnoille. Kun biofilmikasvustot irtoavat rakenteista, ne aiheuttavat tahroja ja reikiä paperiin. Biofilmikasvustot aiheuttavat huovan ja putkistojen tukkeutumista ja nopeampaa osien kulumista. (Flemming 2013, 686.)

Mikrobikasvulla voi olla myös haitallista vaikutusta työntekijöiden terveyteen. Paperikoneen märänpään alueen ilmasta on löydetty mittaamalla jopa 50-kertainen määrä bakteereja ulkoilmaan verrattuna. (Flemming 2013, 685.) Työperäisten ammattitautien ja infektioiden määrä paperinvalmistusympäristössä on kuitenkin melko pieni (KnowPap versio 24.0, 2023a).

Biofilmit kestävät paremmin biosidien vaikutuksen, kuin vapaana elävät mikrobit (Väisänen 1994, 641). Biofilmit syntyvät, kun mikrobit kiinnittyvät pinnalle, jossa ne alkavat suojata itseään prosessiveden virtaukselta rakentamalla polymeerikerroksen (kuva 1). Mikrobit kykenevät lisääntymään tämän kerroksen sisällä, mikä johtaa biofilmin kasvuun ja kerrostumiseen. Biofilmin kerrostuminen lisää korroosiota paperikoneiden pinnoilla. Biofilmin vahvistuessa biofilmi hajoaa ajan myötä, kun sen alimmassa kerroksessa olevat mikrobit eivät saa enää ravinteita ja kuolevat. Biofilmin alimpien kerroksen lujuus heikkenee, ja sen pintaosista alkaa irrota kappaleita prosessivesiin. (Vlamakis, Chai, Beauregard & Losick ym. 2013, 158)



KUVA 1. Biofilmin muodostuminen ja hajoaminen (Vlamakis ym. 2013, 158)

## 2.3 Biosidit

Biosideja käytetään paperinvalmistuksessa tuhoamaan mikrobeja tai estämään niiden kasvua. Paperikoneen biosidiohjelma valitaan vallitsevan tilanteen ja halutun lopputuloksen mukaan. Biosidiohjelma voidaan valita sen mukaan, tarvitseeko mikrobien lisääntyminen estää vai tuhota kanta lähes olemattomaksi. Tieto prosessin mikrobilajeista mahdollistaa tietylle mikrobityypille räätälöidyn biosidin käytön, jolloin mikrobientorjunta voidaan suorittaa huomattavasti pienemmällä annosmäärällä. Biosidien lisäksi mikrobikuormaa voidaan vähentää pesemällä paperikonetta, säiliöitä ja putkistoja säännöllisesti. (KnowPap versio 24.0, 2023b.)

Biosidit voidaan jakaa hapettaviin ja ei-hapettaviin luokkiin. Hapettavat biosidit ovat yleisesti ei-hapettavia biosideja halvempi vaihtoehto. Hapettavat biosidit ovat nopeasti hajoavia ja melko nopeasti mikrobeja tappavia. Hapettava vaikutus tappaa mikrobit tai heikentää niiden soluseinämiä. Riittävän korkeilla pitoisuuksilla ja kosketusajoilla hapettimet tehoavat laajalla kirjolla kaikentyyppisiin mikrobeihin. Hapettavat biosidit ovat kuitenkin ongelmallisia niiden korroosiovaikutuksen takia. Yleisimmät paperinvalmistuksen hapettavat biosidit ovat natriumhypokloriitti, natriumhypobromiitti, BCDMH, klooridioksidi, peretikkahappo, ja kloramiinit. (Paulus 2005, 389.)

Ei-hapettavat biosidit eivät perustu hapettavaan toimintaan torjuakseen mikro-  
beja, vaan ne vaikuttavat mikrobien elintoimintoihin muilla mekanismeilla. Ne voi-  
vat pysäyttää soluprosessit ja aineenvaihduntareaktiot tai tuhota soluseinää. Ei-  
hapettavat biosidit ovat yleensä vähemmän reaktiivisia kuin hapettavat. Paperi-  
teollisuudessa käytettäviä ei-hapettavia biosidejä ovat mm. Isotiatsoliinit, gluta-  
raldehydi ja DBNPA. (Paulus 2005, 388.)

### 3 Kloramiinit

#### 3.1 Kloramiinien fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

Kloramiineja syntyy, kun ammoniakki reagoi kloorin kanssa. Kloori-ammoniakki-suhteen mukaan reaktiossa voi syntyä kolmea eri epäorgaanista kloramiinia monokloramiini ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), dikloramiini ( $\text{NHCl}_2$ ) ja trikloramiini ( $\text{NCl}_3$ ). (Wastensson & Eriksson 2020, 221)

Taulukossa 1 on esitetty kloramiinien fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Monokloramiini on väritön ja vesiliukoinen neste, jonka sulamispiste on  $-66\text{ }^\circ\text{C}$ . Monokloramiini on vähemmän tehokas desinfiointiaineena kuin vapaa kloori, mutta se on pysyvämpi ja säilyttää jäännöspitoisuuksia pidempään. (Wastensson & Eriksson 2020, 222.)

TAULUKKO 1. Kloramiinien ominaisuudet (Wastensson & Eriksson 2020, 222.)

Parameter	Monochloramine	Dichloramine (unstable)	Trichloramine
Boiling point at 101.3 kPa	$-50\text{ }^\circ\text{C}$ , dec.	–	$71\text{ }^\circ\text{C}$
Melting point at 101.3 kPa	$-66\text{ }^\circ\text{C}$	–	$-40\text{ }^\circ\text{C}$
Vapor pressure at $25\text{ }^\circ\text{C}$	–	–	150 mmHg (20.0 kPa)
Density, gas at $20\text{ }^\circ\text{C}$ and 101.3 kPa	–	–	1.72 g/ml
Density, liquid	–	–	1.65 g/ml
Auto ignition temperature	–	–	$93\text{ }^\circ\text{C}$
Solubility in water	Miscible	Soluble	Immiscible
Stability in water	Stable	Dec.	Dec. slowly
Partition coefficient (air:water) at $20\text{ }^\circ\text{C}$	0.45	1.52	435
Odor threshold in water as chlorine gas	0.65 mg/l	0.15 mg/l	0.02 mg/l
Conversion factors at $20\text{ }^\circ\text{C}$ : $1\text{ mg/m}^3 = 1\text{ ppm}$	0.469 ppm	0.280 ppm	0.200 ppm
	$2.13\text{ mg/m}^3$	$3.57\text{ mg/m}^3$	$4.99\text{ mg/m}^3$

Diklooriamiini esiintyy keltaista kaasua huoneenlämpötilassa. Se on epävaka ja reagoi monien aineiden kanssa. Dikloramiini ei ole yhtä pysyvää kuin monokloramiini vaan hajoaa sitä nopeammin, mikä tekee siitä vähemmän tehokkaan desinfiointiaineen. (Wastensson & Eriksson 2020, 222.)

Triklooriamiini on keltainen neste huoneenlämpötilassa. Se hajoaa nopeammin kuin muut kloramiinit. Trikloramiini ei sekoitu veteen, mutta liukenee bentseeniin, kloroformiin, hiilitetrakloridiin, hiilidisulfidiin ja fosforitrikloridiin. Trikloramiini haihtuu suhteellisen nopeasti vedestä ja räjähtää kuumennettaessa yli  $93\text{ }^\circ\text{C}$ :een tai

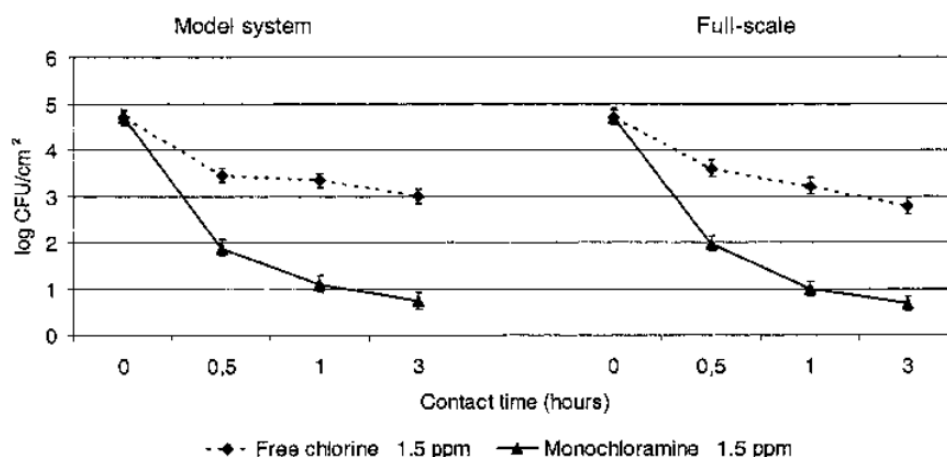
kun neste altistetaan auringonvalolle. Trikloramiinin hajukynnys on alhainen verrattuna muihin kloramiineihin. (Wastensson & Eriksson 2020, 222.)

### 3.2 Monokloramiini desinfiointiaineena

Monokloramiinia käytetään vesien käsittelyssä juomaveden ja uima-altaiden desinfioinneissa sekä paperiteollisuuden mikrobiologisen puhtauden ylläpitämiseksi. Monoklooramiinin valmistaminen on hyvin riippuvaista pH:sta ja kloori-ammoniakki-suhteesta. (Monochloramine: the Science Behind n.d. 5, 13.)

Monokloramiini on hapettava biosidi, joka molekyylin kemiallisten sidosten luonteen ansiosta on vapaata klooria heikompi hapetin ja stabiilimpi aine muihin klooripohjaisiin desinfiointiaineisiin verrattuna. Monokloramiini ei ole yhtä reaktiivinen eikä hajoa yhtä nopeasti kuin vapaa kloori. Alhainen reaktiivisuus ja stabiilisuus eivät anna monokloramiinille yhtä nopeaa desinfiointitehoa kuin vapaa kloori, mutta ne tekevät monokloramiinista pidempikestoisen desinfiointiaineen. (Monochloramine: the Science Behind n.d. 16, 33.)

Monokloramiinin tunkeutuu biofilmiin vapaata klooria paremmin, sen stabiilisuuden ja reaktiivisuuden takia (Monochloramine: the Science Behind n.d., 16). Eräässä tutkimuksessa Turengen (2004) vertaa monoklooramiinin ja vapaan jäännöskloorin desinfiointitehokkuutta muodostuneita biofilmejä vastaan. Kuviossa 1 on esitetty tutkimuksen tulos, jossa monoklooramiinin tunkeutuminen biofilmimatriisiin on parempi kuin vapaan kloorin. Kuviosta nähdään monoklooramiinin ja vapaan kloorin desinfiointitehokkuuden vertailu biofilmin heterotrofisiin bakteereihin jäähdytystorneissa laboratorio- ja tehdasmittakaavassa, missä maljalaskennan tulokset on muutettu logaritmisiksi. (Turengen 2004, 83.)



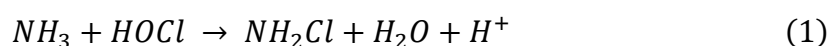
KUVIO 1. Monokloramiinin ja vapaan kloorin vertailu heterotrofisia biofilmbakteereja vastaan (Turengen 2004, 83).

Hapettimia käytettäessä korroosio on yleinen huolenaihe. Kloori on voimakas hapetin ja voi siten hyökätä putkimateriaaleja vastaan aiheuttaen korroosio-ongelmia. Monokloramiini on vähemmän hapettavaa muihin hapettimiin verrattuna, joten sillä ole kuitenkin yhtä aggressiivinen korroosiovaikutus. (Monochloramine: the Science Behind n.d., 14.)

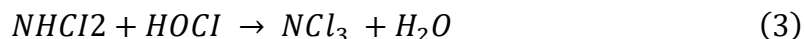
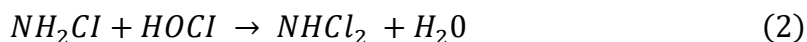
Monokloramiinin käyttö vähentää vapaaseen klooriin verrattuna desinfioinnin sivutuotteita, kuten trihalometaaneja, joita pidetään syöpää aiheuttavina. Ammoniakki sitoo vapaan kloorin klooriamiineiksi, jotka eivät reagoi orgaanisen aineksen kanssa. (Turengen 2004, 82.)

### 3.3 Kloramiinien muodostuminen

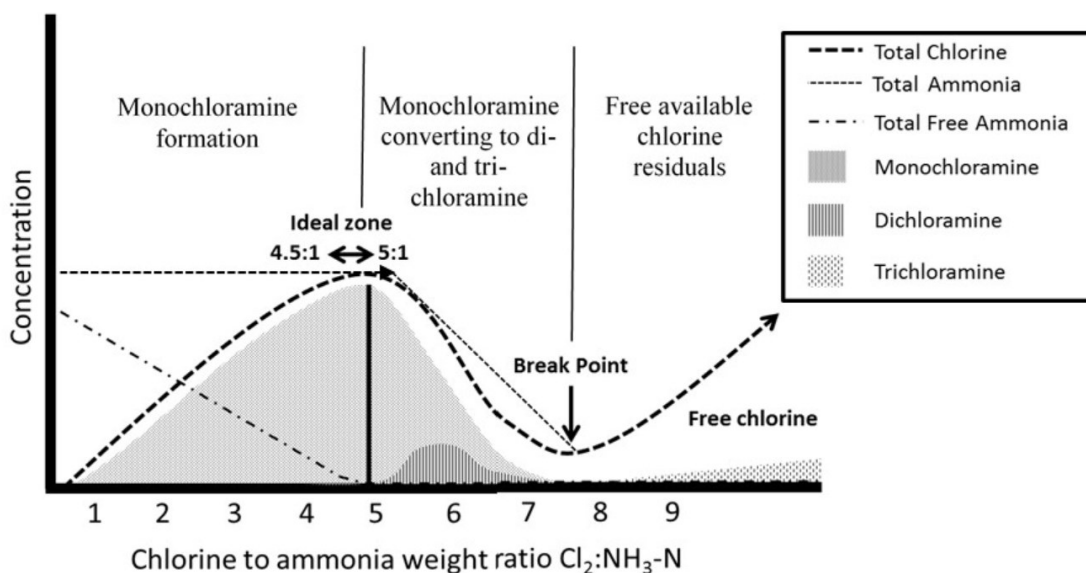
Kloramiineja syntyy, kun hypokloorihapoke ( $\text{HOCl}$ ) reagoi ammoniakin ( $\text{NH}_3$ ) kanssa. Kloramiinien muodostuminen riippuu ammoniakin ja kloorin suhteesta sekä reaktion pH-arvosta (Bitton 2014.) Kun ammoniakin sekaan lisätään klooria, kaikki ammoniakki reagoi monoklooriamiiniksi ja reaktio on melkein välitön (kaava 1).



Kun klooria lisätään yhä enemmän, diklooriamiinia alkaa muodostua (kaava 2). Jos klooria lisätään riittävästi, diklooriamiini reagoi vapaan kloorin kanssa muodostaen triklooriamiinia (kaava 3). (Bitton 2014.)



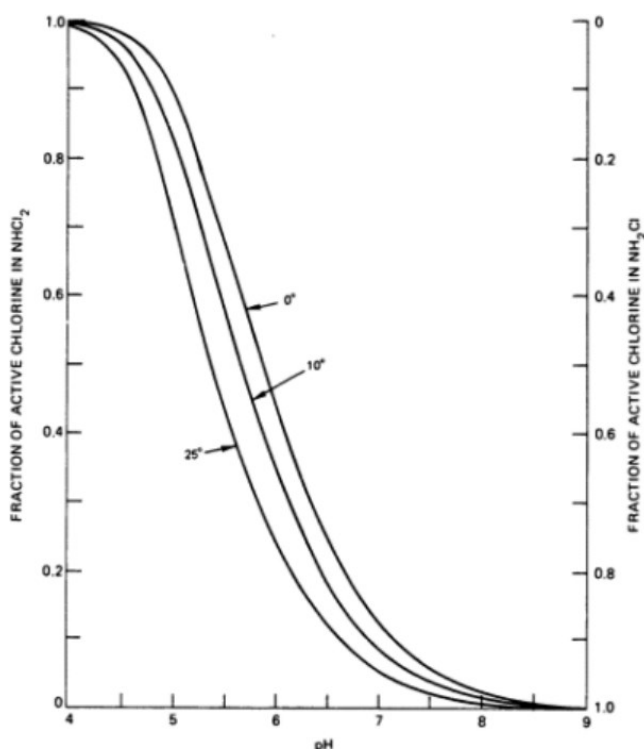
Kuviossa 2 esiintyvällä käyrällä on esitetty kloramiinien synty eri kloorin ja ammoniakin suhteilla. Kuviossa on esitetty painosuhteet, jossa kloori on muodossa  $Cl_2$  ja ammoniakki  $NH_3-N$ , joka tarkoittaa ammoniakin määrää typpiatomeina. Monokloramiinin muodostuminen alkaa, kun klooria lisätään ammoniakkiin. Monokloramiinia syntyy pH-arvossa 6,5–8,5 kloorin ja ammoniakin painosuhteeseen ollessa ideaalisimmillaan 4,5:1–5:1. Tässä painosuhteessa kaikki vapaa ammoniakki on reagoinut, eikä vapaata ammoniakkia enää esiinny. Pitoisuuden kasvaessa muodostuneet kloramiinit alkavat hapettua typpioksiduuliksi ( $N_2O$ ), typpitrikloridiksi ( $NCl_3$ ) ja typeksi ( $N_2$ ). Tämä johtaa siihen, että klooriyhdisteiden mitattava jäännös alkaa pienentyä. (Bitton 2014.)



KUVIO 2. Kloori-ammonniakki suhteen vaikutus kloramiinien muodostumiseen (Guidelines for Canadian Drinking Water Quality 2020.)

Kun klooria lisätään edelleen diklooriamiinin ja triklooriamiinin muodostuminen alkaa. Klooria lisätessä monokloramiini reagoi vapaan kloorin kanssa muodostaen ensin diklooriamiinia. Kun vapaata klooria lisätään edelleen, kloori jatkaa reagoimista diklooriamiinin kanssa, kunnes kaikki diklooriamiini on muuttunut triklooriamiiniksi. Klooriamiinien muodostuminen jatkuu, kunnes saavutetaan kloorauksen breakpoint-piste, jossa kloori-ammoniakki-painosuhde on 7,5:1. Tämän jälkeen lisätty kloori on pääasiassa vapaata klooria, koska ammoniakki on reagoinut kloramiineiksi. (National Research Council 1980,172).

Kloramiinien muodostumiseen vaikuttaa painosuhteiden lisäksi pH. Kuviossa 3 nähdään pH:n vaikutus kloramiinien muodostumiseen. Diklooriamiinia muodostuu matalissa pH-arvoissa, vaikka kloori-ammoniakki-painosuhde olisi 5:1. Korkeammalla pH:lla tämä painosuhde tarkoittaa monoklooriamiinin esiintymistä. PH:n ollessa 9, monokloramiini on vallitseva kloramiini, kun taas pH-arvossa 5 ja sen alle, dikloramiini on hallitsevampi. (National Research Council 1980, 170.)



KUVIO 3. pH:n vaikutus mono- ja dikloramiinin muodostumiseen (National Research Council 1980, 170.)



## 4 MONOKLORAMIININ VALMISTAMINEN

### 4.1 Valmistus BimTwin2-laitteella

Bim käyttää mikrobientorjuntamenetelmänä monokloramiinia usealla asiakastehtaallaan. sen valmistuksessa käytetään natriumhypokloriittia ja ammoniumsulfaa-tin vesiliuosta. Monokloramiinin valmistuksessa käytettävät kemikaalit toimitetaan asiakastehtaille, joissa monokloramiini valmistetaan. Monokloramiini valmistetaan BimTwin2 -laitteen sisällä, jossa kemikaalit sekoittuvat keskenään laimennusvedeen. Valmis monokloramiini pumpataan laitteelta runkolinjoja pitkin jakokaapeille, joista se jaetaan useampiin prosessiin kulkeutuviin annostelulinjoihin.

Laitteiston sisällä on vuotoaltaat ja vuotoanturit, joten tieto mahdollisesta vuodosta saadaan nopeasti. Laitteen sivussa on kloorikaasumittari, joka mittaa laitteistosta mahdollisesti haihtuvaa kloorikaasua. Laitteistossa on myös paine ja virtausmittaus, joille pystytään asettamaan hälytysrajat. Vika- ja poikkeustilanteissa laite ajaa itsensä automaattisesti alas ja tekee hälytyksen etävalvontajärjestelmään. Laite pysähtyy esimerkiksi laimennusveden puuttumisen, liian korkean paineen, kemikaalivuodon tai kloorikaasun havaitsemisen takia. Laitteen aiheuttamat hälytykset tulevat etävalvontajärjestelmään ja lisäksi laite lähettää erillisen tekstiviestihälytyksen BIMin henkilökunnalle. Laitteen pysäytysraja kloorikaasua havaitessa on 0,5 ppm. Laite suorittaa hälytykseen pysähtyessä linjojen huuhtelun ja jää odotustilaan annosteluventtiilit kiinni asennossa. BT2-laitetta hallitseminen tapahtuu laitteen kyljessä olevasta näyttöpaneelistä tai etäpaneelistä. Laite saadaan pysäytettyä näyttöpaneelistä, etäjärjestelmästä ja hätätapauksissa laitteen kyljestä löytyvästä hätäseispainikkeesta.

Laitteen vierellä on molemmille kemikaaleille omat annostelusäiliöt ja vuotoaltaat. Monokloramiinin valmistuksessa käytettävät kemikaalit toimitetaan tehtaalte säiliöautoissa tai IBC-pakkauksissa, joista kemikaalit tankataan annostelusäiliöihin. Annostelusäiliöitä täytetään tankkaamalla BIMin koulutetun henkilöstön toimesta. Monokloramiinin valmistuksen suurimmat vaaratilanteet liittyvät kemikaalien tankkaamiseen, sillä kemikaalien väärinpäin tankkaus synnyttää hyvin vaarallisia reaktioita. Natriumhypokloriitille ja ammoniumsulfaatille on molemmille omat

pumput sekä tankkausletkunsä, jotta aineiden sekoittautumiselta vältetään. Tankkauspumput-, letkut ja kemikaalikontit ovat nimetty ja värikoodattu, ja niitä säilytetään eri paikoissa.

Aineiden sekoittuminen voi tapahtua myös, jos kemikaalit on nimetty väärin tehtaalle tullessaan. Tilanne on hyvin epätodennäköinen, mutta tästä syystä tankkaajan tulee olla hyvin perehdytetty ja tuntea kyseiset kemikaalit. Kemikaalit ovat eri värisiä, mikä helpottaa niiden tunnistusta. Natriumhypokloriitti myös tuoksuu kevyesti kloorille.

## 4.2 Valmistuksessa käytettävät kemikaalit

Natriumhypokloriitti on vaaleankeltainen neste, joka on tehokas desinfiointiaine ja valkaisuaine. Natriumhypokloriittia käytetään laajasti vesienkäsittelyssä, uimahallien vesissä, kotitalouksissa ja paperinvalmistuksen biosidina. Se on syövyttävä emäksinen liuos, jonka väkevyys ilmoitetaan sen sisältävän aktiivikloorin pitoisuutena, joka on yleensä 10–15 %. Natriumhypokloriittia ei saa sekoittaa väkeviin happoihin, koska näiden reaktio synnyttää vaarallista kloorikaasua. Natriumhypokloriitti hajoaa lämpötilan ja valon vaikutuksesta. Korkeammat pitoisuudet hajoavat nopeammin ja hajoaminen kiihtyy lämmön vaikutuksesta. (Natriumhypokloriitti 2022.)

Natriumhypokloriittisumun hengittäminen voi ärsyttää nenää, kurkkua ja silmiä. Roiskeet voivat ärsyttää tai vahingoittaa silmiä ja ihoa. Yli 5-prosenttiset liuokset voivat aiheuttaa syöpymisvammoja, ellei altistunutta aluetta huuhdella välittömästi. (Natriumhypokloriitti 2022.)

Toinen monokloramiinin valmistuksessa käytettävä kemikaali on ammoniumsulfaatti. Ammoniumsulfaatti ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) on ammonium- ja sulfaatti-ionien muodostama epäorgaaninen yhdiste, jonka suurin käyttäjä on lannoiteteollisuus. Ammoniumsulfaatilla ei ole vaaralausekkeita tai vaaramerkkejä. Ammoniumsulfaatin vesiliuos on keltainen tai väritön ja lähes hajuton neste. (Inter-Chem n.d.)

### 4.3 Poikkeustilanteessa syntyvät yhdisteet

Monokloramiinin valmistuksessa käytettävien kemikaalien hallitsematon reaktio ilman laimennusvettä voi johtaa vaarallisten kaasujen syntymiseen. Ilmaan kaa-suuntuvat yhdisteet riippuvat kemikaalien sekoittumissuhteesta. Vaarallisin tilanne voi syntyä, jos monokloramiinin valmistuksessa käytettävät kemikaalit tankataan vahingossa väärin annostelusäiliöihin. Tällöin voi syntyä suuria määriä vaarallista kaasua tai räjähtäviä yhdisteitä. Mahdollisia vaarallisia ilmaan kaa-suuntuvia yhdisteitä natriumhypokloriitin ja ammoniumsulfaatin sekoittuessa on kloramiinikaasut, kloorikaasu ja hydratsiini. (Reisz 1986, 1; Lawrence 2004, 176.)

Jos ammoniumsulfaattia lisätään suureen määrään klooria, syntyy reaktiossa räjähtävää triklooriamiinia eli typpitrikloridia. Typpitrikloridi hajoaa räjähdysmäisesti, kun se erotetaan puhtaana faasina kondensoituessaan kaasusta tai kun se muuttuu kylläiseksi vesiliuokseksi. Typpitrikloridin liukoisuus vesiliuoksissa on 2 g/l. Aineiden sekoittuessa syntynyt typpitrikloridi faasierottuu ja painuu pohjaan. Tämä johtaa typpikloridin hajoamiseen räjähdysmäisesti. (Norval 2015, 92–95.)

Yksi Ammoniumsulfaatin ja natriumhypokloriitin sekoittumisesta koitunut onnettomuus tapahtui vedenkäsittelylaitoksessa Kitchenerissä, Ontariossa 2. huhtikuuta 2014. Vedenkäsittelylaitokselle kuljetettiin alihankkijan toimesta rekalla ammoniumsulfaattia, joka tankattiin kemikaalirekasta letkulla vahingossa natriumhypokloriitin varastosäiliöön. (Norval 2015, 92–95.) Kemikaalien sekoittuminen johti räjähdykseen, joka oli sen verran voimakas, että lähialueen asukkaat olivat kuulleet sen. Silminnäkijät ilmoittivat nähneensä kaasupilven ja havainneensa kloorin hajua. (CTV news 2014.) Vedenkäsittelylaitokseen syntyi kattovaurioita. Kunta vahvisti, että natriumhypokloriitin joukkoon lisättiin 200 l ammoniumsulfaattiliuosta, mutta natriumhypokloriitin varastosäiliön tilavuus tapahtumahetkellä ei ole tiedossa. (Norval 2015, 92–95.)

Ammoniumsulfaatin ja natriumhypokloriitin yhdistäminen johtaa myös vaarallisten kloori- ja kloramiinikaasujen syntymiseen. Näiden kemikaalien sekoittuminen on johtanut vakaviin onnettomuuksiin. Vaarallisia kaasuja syntyy jo pienistä mää-

ristä ammoniumsulfaatin ja natriumhypokloriitin reaktiota. Vakavia oireita on ilmennyt jo pelkästään kotona käytettävien siivouskemikaalin sekoittumisesta. (Reisz 1986, 49–51.)

Jos natriumhypokloriittia sekoittuu suureen määrään ammoniakkia, voi reaktiossa teoriassa syntyä hydrasiinia. Hydratsiini tarvitsee syntyäkseen kuitenkin suuren ylimäärän ammoniakkia, korkea reaktiolämpötilan ja paineen. Puhtaassa muodossaan hydratsiinit ovat kirkkaita, tuoksuvat hieman ammoniakille, ovat erittäin reaktiivisia, syttyvät helposti tuleen ja kaasuuntuvat ilmaan. (ATSDR 1997, 2.) Kun natriumhypokloriitin ja ammoniumsulfaatti ovat muodostaneet monoklooriamiinia ja ammoniumsulfaattia lisätään ylimäärin (kaava 4), voi monoklooriamiini reagoi ammoniakin kanssa muodostaen hydratsiinia. (Lawrence 2004, 176)



Syntynyt hydratsiini reagoi kuitenkin monoklooriamiinin kanssa (kaava 5), joten sitä hajoaa samalla kuin muodostuu. Hydratsiinin muodostumiseen tarvitaan siis suuri ylimäärä ammoniakkia, korkea reaktiolämpötila ja paine, jotta reaktionopeutta saadaan kasvatettua. (Lawrence 2004, 176.) Hydratsiinin valmistuksessa käytetään usein noin 30–60 bar painetta ja katalyyttiä, jolloin saadaan tuotteena laimea hydratsiinin vesiliuos. Kaupallinen 64 % hydratsiiniliuos saadaan väkevöittämällä tuotetta tislaamalla (Lawrence 2004, 176) Hydratsiinin syntyminen kemikaalien annostelusäiliöissä tai laitteistossa on siis epätodennäköistä.

#### 4.4 Kaasuuntuvien yhdisteiden vaarallisuus

Kloorikaasu erittäin vaarallinen keltaisen värinen kaasu, joka voi aiheuttaa vakavia terveysongelmia. Sen hengittäminen pienissä pitoisuuksissa voi aiheuttaa välittömiä oireita, kuten yskää, hengitysvaikeuksia ja kurkun ärsytystä. Lisäksi se

voi ärsyttää silmiä ja ihoa, mikä voi johtaa punoitukseen, kutinaan ja kemiallisiin palovammoihin. Pitkäaikainen altistuminen voi vahingoittaa keuhkoja ja lisätä riskiä hengityselinsairauksiin. Korkeissa pitoisuuksissa kloorikaasu on erittäin myrkyllinen ja voi aiheuttaa vakavia hengityselinvaurioita tai jopa kuoleman. (Kloori n.d.)

Taulukosta 2 nähdään kloorikaasun AEGL arvot, jotka kertovat akuutin altistumisen raja arvot 10 min ja 30 min altistuksissa. AEGL 1 kertoo arvon, joka aiheuttaa huomattavaa haittaa, ärsytystä tai tiettyjä sellaisia haittavaikutuksia, jotka eivät aiheuta oireita ja joita ei voi todeta aisteilla. Nämä vaikutukset kuitenkin lakkaavat altistumisen loppuessa, eivät ole palautumattomia eivätkä aiheuta vammoja. AEGL 2 tasolla saattaa kehittyä pysyvää tai muuten vakavaa ja pitkäaikaista terveyshaittaa tai oireita, jotka vähentävät kykyä suojautua altistumiselta. AEGL 3 taso aiheuttaa hengenvaaraa tai mahdollisen kuoleman. (OVA-ohjeet: Käyttäjän opas n.d.)

TAULUKKO 2. Kloorikaasun AEGL-arvot (OVA-ohjeet: Käyttäjän opas n.d.)

<b>AEGL 1</b>	0,50 ppm (1,5 mg/m <sup>3</sup> ) /10 min 0,50 ppm (1,5 mg/m <sup>3</sup> ) /30 min
<b>AEGL 2</b>	2,8 ppm (8,3 mg/m <sup>3</sup> ) /10 min 2,8 ppm (8,3 mg/m <sup>3</sup> ) /30 min
<b>AEGL 3</b>	50 ppm (150 mg/m <sup>3</sup> ) /10 min 28 ppm (83 mg/m <sup>3</sup> ) /30 min

Kloramiinikaasujen vaarallisuutta ei tunneta yhtä hyvin kuin kloorikaasu, eikä sille ole asetettu altistumisen raja-arvoja. Limakalvoilla kloramiinit hajoavat ammoniakiksi ja hypokloorihapoksi ja voivat kosteuden kanssa muodostaa suolahappoa. Tyypillisesti altistuminen alhaisille kloramiinipitoisuuksille aiheuttaa vain lievää hengitysteiden ärsytystä. Suuremmissa pitoisuuksissa kloramiinikaasujen hengittämällä on syövyttäviä vaikutuksia ja se voi aiheuttaa keuhkotulehduksen tai

kuolemaan. (Chloramines 1995, 2–3; Hazardous substance fact sheet 2003, 1-2.)

Kloramiinihöyryille altistumisia on raportoitu, kun ammoniakkia ja natriumhypokloriittia sisältäviä kodinpuhdistusaineita on sekoitettu keskenään. Siivostuskemikaaleille altistuminen on johtanut pahimmissa tapauksissa keuhkotulehduksen syntyyn ja sairaalahoitoon. (Tanen, Graeme, Raschke 1999, 848-849.)

## 5 MITTAUKSET

### 5.1 Kaasujen mittaus

BIMin edustajalla on tärkeää olla vaarallisten kaasujen varalta henkilömittari työskennellessään BimTwin2-laitteen parissa. BIMillä on käytössä tähän tarkoitukseen muutamien eri valmistajien kloorimittareita. Laboratoriossa suoritettiin kokeita, joiden tarkoituksena oli selvittää, ovatko nykyiset käytössä olevat mittarit riittäviä, kun kloorikaasun lisäksi muodostuu myös kloramiinikaasuja. Kokeessa selvitettiin kloorikaasumittareiden lisäksi myös klooridioksidimittareiden soveltuvuutta näiden kaasujen mittaamiseen.

#### 5.1.1 Henkilömittarit

Yksi käytössä olevista henkilömittareista Honeywellin henkilömittari (kuva 2), Valmistaja lupaa mittarille 0–50 ppm toiminta-alueen kloorikaasun havaitsemisessa. (Honeywell. n.d.)



Kuva 2. Honeywellin BW solo kloorikaasumittari (Honeywell n.d.)

Toinen käytössä oleva kaasumittari on MPower Electronicsin UNI MP100 (kuva 3). Tälle yhtä kaasua mittaavalle henkilömittarille on käytössä omat mittarit kloorikaasulle ja klooridioksidikaasulle. Valmistaja lupaa mittarille kloorikaasun havaitsemisessa mittausalueen 50 ppm asti 0,1 ppm tarkkuudella ja klooridioksidille

mittausalueen 1 ppm asti 0,01 tarkkuudella. (Sensor Technical Data Summaries 2024.)



KUVA 3. UNI MP100 single gas detector (UNI MP100 Single Gas Detectors 2024)

UNI MP100 mittarin valmistaja kertoo antureilla olevan ristikkäisherkkyyksiä, jolloin anturit reagoivat mitattavan kaasun lisäksi myös muihin kaasuihin (taulukko 3). Kloorikaasumittarille parhaimman ristiherkkyyden antaa typpidioksidi ja klooridioksidi. Kun kloorikaasumittari altistetaan 5 ppm klooridioksidipitoisuuksilla sen pitäisi antaa vasteeksi noin 3,9 ppm pitoisuusmittaus. Tiedoista ei kuitenkaan selviä kuinka, hyvin mittari tunnistaa muita klooriyhdisteitä, kuten kloramiineja.

TAULUKKO 3. UNI MP100 kloorikaasumittarin ristiherkkyydet (Sensor Technical Data Summaries 2024)

Cross-Sensitivity	Test Conc.	Response
ClO <sub>2</sub>	5.0 ppm	3.9 ppm
O <sub>3</sub>	0.5 ppm	0 ppm
CO	100 ppm	0 ppm
H <sub>2</sub>	1000 ppm	0 ppm
NO	50 ppm	0 ppm
NO <sub>2</sub>	10 ppm	10 ppm
SO <sub>2</sub>	20 ppm	0 ppm
H <sub>2</sub> S	25 ppm	-3 ppm
Isobutylene	100 ppm	0 ppm



Klooridioksidimittarille parhaimman ristiherkkyyden antaa kloorikaasu ja typpidioksidi (taulukko 4). Kun klooridioksidimittarin altistaa kloorikaasulle, sen pitäisi antaa noin 1,1 ppm vaste 1 ppm klooripitoisuuksille.

TAULUKKO 4. UNI MP100 klooridioksidikaasumittarin ristiherkkyydet (Sensor Technical Data Summaries 2024)

Cross-Sensitivity	Test Conc.	Response
Cl <sub>2</sub>	1 ppm	1.1 ppm
O <sub>3</sub>	0.6 ppm	0.1 ppm
NO <sub>2</sub>	10 ppm	6 ppm
CO	100	0 ppm
CO <sub>2</sub>	5000 ppm	0 ppm
H <sub>2</sub>	1000 ppm	0 ppm
H <sub>2</sub> S	20 ppm	-15 ppm
SO <sub>2</sub>	5 ppm	0 ppm
HF	5.3 ppm	0 ppm
Isobutylene	100 ppm	0 ppm

### 5.1.2 kaasumittausten suoritus

Testit suoritettiin Honeywellin ja Mpower electronicsin mittareilla eri ajankohtina ja testien suoritus poikkesi toisistaan hieman. Honeywellin mittaria testatessa mittari asetettiin noin 10 cm päähän dekantterilasista, johon aineet lisättiin. Testi suoritettiin kolmella eri seossuhteella. Ensin 1 ml:aan natriumhypokloriittia lisättiin ammoniumsulfaattia pisara kerrallaan, kunnes aineet reagoivat ja kaasua alkoi muodostua. Toisessa testissä aineiden lisäys tehtiin päinvastaisesti, eli 1 ml:aan ammoniumsulfaattia lisättiin natriumhypokloriittia pisara kerrallaan. Viimeisessä testissä aineet lisättiin nopeasti suhteessa, jota käytetään monokloramiinin valmistamiseen.

Mpower electronicsin kloorikaasu ja klooridioksidikaasumittareita testattiin samaan aikaan. Edellisistä testeistä poiketen, mittarit asetettiin hyvin lähelle, dekantterilasin yläpuolelle. Nämä testit suoritettiin myös isommilla ainemäärillä. Testeissä käytettiin 2 ml ainemääriä, joihin lisättiin toista ainetta pisara kerrallaan. Viimeinen testi suoritettiin samoilla ainemäärillä kuin Honeywellin mittarilla, eli käytettiin suhdetta, jolla monokloramiini valmistetaan.

## 5.2 Monokloramiinin mittaus prosessinäytteistä

Monokloramiinin käytössä on tärkeää seurata monokloramiinin pitoisuuksia prosessissa, jolloin voidaan varmistua, että ainetta kulkeutuu prosessiin oikeita määriä. Monokloramiinin pitoisuuksia mitataan tällä hetkellä Kemion Palintestin mittarilla. Työssä tutkittiin nykyisen Kemion palintest mittarin toimivuutta ja verrattiin sitä uuteen menetelmään, joka mittaa kronoamperometrisesti suoraa monokloramiinia. Uuden mittaustavan valmistajaa ei voi salassapitosopimuksen vuoksi kertoa. Tämän lisäksi tutkittiin myös nykyisen mittaustavan toistettavuutta, lämpötilan ja suodatuksen vaikutusta mittaustuloksiin.

### 5.2.1 Monokloramiinia mittaavat laitteet

Nopeita monokloramiinin määrityskeinoja on saatavilla melko vähän. Monokloramiinin pitoisuuksia mitataan tällä hetkellä Palintestin Kemio-mittarilla (kuva 4). Nykyisellä käytössä olevalla mittaamenetelmällä mitataan kronoamperometrisesti kokonaisklooria ja vapaata klooria (Palintest n.d.). Menetelmästä saadaan laskettua sitoutunut kloori vähentämällä kokonaiskloorista vapaa kloori. Sitoutunut kloori vastaa tässä tapauksessa monokloramiinin määrää. Uusi testattava mittaustapa mittaa kronoamperometrisesti suoraa monokloramiinia.



Kuva 4. Palintestin Kemio-mittari

Kronoamperometria on sähkökemiallinen mittaussuomenetelmä, jolla mitataan sähkövirtaa ajan funktiona. Elektrodeihin kohdistetaan kiinteä potentiaali ja sähkövirta mitataan. Sähkövirran arvo kertoo mitattavan pitoisuuden. Amperometriassa pidetään kahden elektrodin välistä potentiaalia vakiona ja virran vahvuus mitataan lisätyn reagenssin funktiona. Tähän mittaustekniikkaan ei pitäisi vaikuttaa näytteen sameus, väri tai kelluvat hiukkaset. (Palintest n.d.)

Kemion anturit koostuvat kolmesta erityyppisestä elektrodista: vastaelektroni, vertailuelektrodi ja kaksi työelektrodia. anturissa työelektrodi on silkkipainettua hiiltä, jolla on korkea sähkökemiallinen aktiivisuus. Työelektrodin ja vertailuelektrodin väliin syötetään potentiaali, jossa sähkökemiallinen reaktio tapahtuu. Vastaelektrodi varmistaa, että työelektrodiin kohdistettu potentiaali pysyy samana testin edetessä. (Palintest n.d.)

### **5.2.2 Monokloramiinin mittausten suoritus**

Mittauksia Tehtiin kahdella eri tehtaalla, joissa mikrobientorjuntaan käytetään monokloramiinia. Molemmilla tehtaalla A ja B mittauksia tehtiin kahdelta eri paperikoneelta. Mittauksia tehtiin paperikoneiden massa- ja vesinäytteistä. BIMin henkilökunta auttoi mittauksissa suorittamalla tehtaan A mittaukset.

Mittaukset suoritettiin nykyisellä mittaussuomenetelmällä ja uudella testattavalla mittaussuomenetelmällä aina samasta näytteestä. Massanäytteet mitattiin kahteen kertaan. Ensin normaalisti ja sen jälkeen suodatettuna. Suodatus tehtiin verkon läpi, jolloin suurin osa kuidusta suodautui pois. Lämpötilan vaikutusta testatessa näytteitten annettiin jäähtyä muutamalla asteella ja testattiin, onko sillä muutosta tehtyihin mittauksiin.

## **5.3 Redox mittaus**

Redox-mittausten tavoitteena oli selvittää, miten redox-mittaukset korreloivat monokloramiinin määrään näytteissä. Redox mittaus tehtiin samoista näytteistä, kun edellä mainitut monokloramiinipitoisuuden määritykset. Mittaukset suoritettiin

Schott Instrumentsin redox-anturilla. Redox mittausten yhteydessä näytteestä mitattiin myös lämpötila ja sähkönjohtokyky.

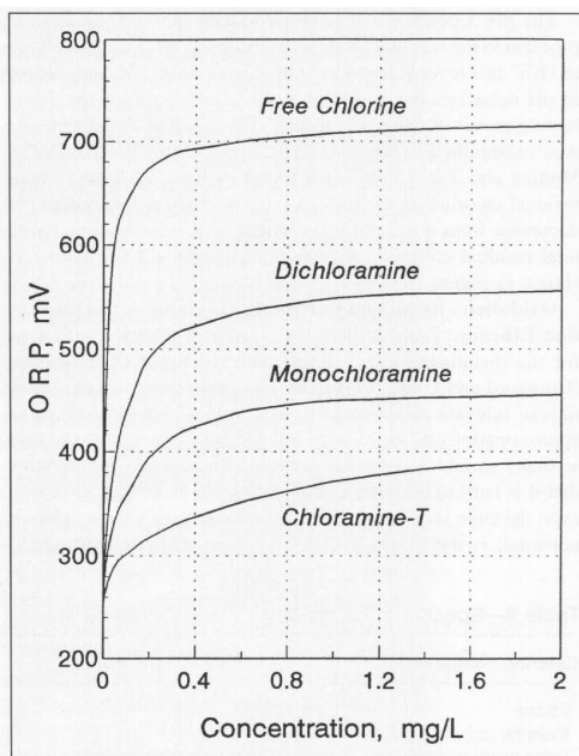
### **5.3.1 Redox-anturin toiminta**

Redox-mittaus koostuu kahdesta elektrodista: työelektrodista ja vertailuelektrodista. Työelektrodi on kosketuksissa mitattavaan liuokseen ja vertailuelektrodi väkevään suolaliuokseen. Näiden elektrodien välille muodostuu redox-reaktioista syntyvä potentiaaliero, joka voidaan mitata. Positiivinen lukema osoittaa hapettavaa ja negatiivinen pelkistävää liuosta. (Phionics n.d.)

Redox-mittausta käytetään yleisesti veden desinfiointikyvyn mittaamiseen. Redox ei mittaa tietyn kemikaalin jäännöspitoisuutta, vaan liuoksen hapetuskykyä ja siten desinfiointivoimakkuutta. Redox-potentiaali kertoo aineen hapetus-pelkistyskyvystä eli kyvystä vastaanottaa tai luovuttaa elektroneja. Redox-potentiaali riippuu voimakkaasti pH:sta ja lämpötilasta. pH:n tai lämpötilan lasku johtaa redox-potentiaalin nousuun. (Phionics n.d.)

### **5.3.2 Redox-potentiaali monokloramiinin mittarina**

Kuviossa 4 on esitetty erään tutkimuksen redox-tasot eri klooriyhdisteiden pitoisuuksien funktiona. Kuvasta käy ilmi, että sama pitoisuus eri klooriyhdistettä antaa eroavan redox-potentiaalin arvon. Kloorilla on suurempi hapetuskyky kuin monokloramiinilla, joten antaa se myös suuremman hapetuspotentiaalin. Tutkimuksessa osoitettiin myös redox-potentiaalilla olevan korkeampi korrelaatio mikrobien inaktivoitumiseen, kuin kokonaiskloorijäännökseen. (Victorin, Helström & Rylander 1970, Kimin & Hensleyn 1997, 1010 mukaan).



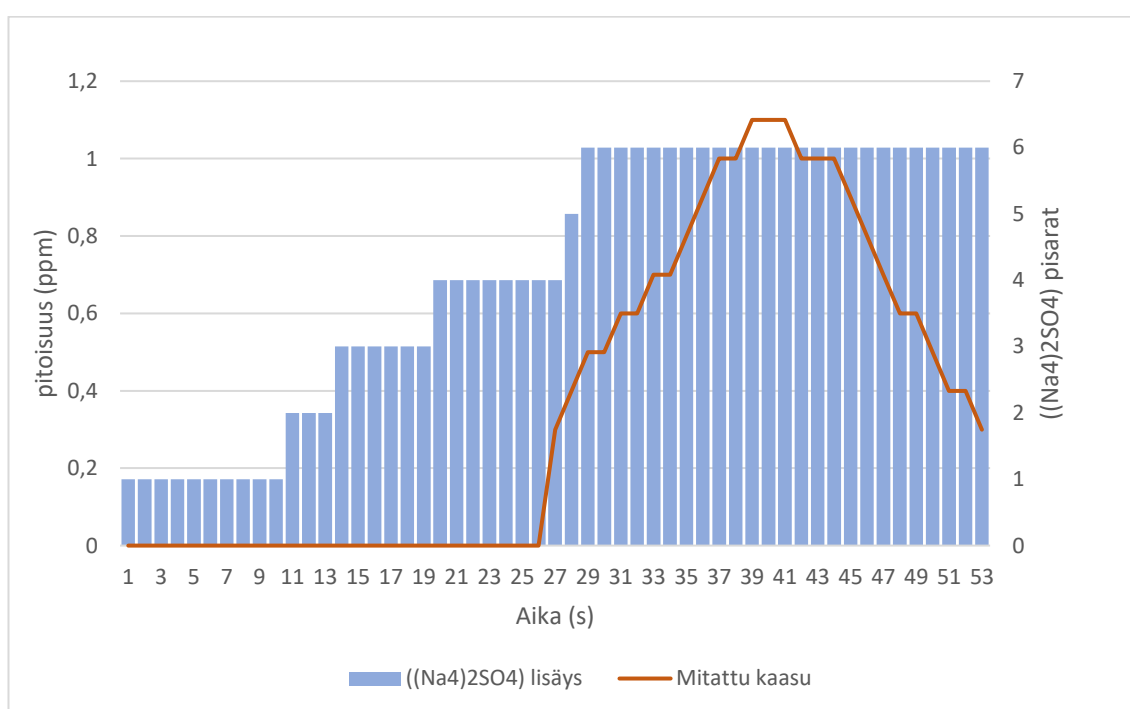
KUVIO 4. Redox kloori- ja kloramiinipitoisuuksien funktiona (Kim & Hensley 1997, 1010)

Lämpötila ja pH vaikuttavat Redox-potentiaaliin (Phionics n.d.) Esimerkiksi 5 mg/l pitoisuudella 23 asteessa monokloramiinin redox-arvot ovat 806 mV pH:ssa 7, 716 mV pH:ssa 8 ja 660 mV pH:ssa 9 (James, Copeland & Lytle 2004, 6)

## 6 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

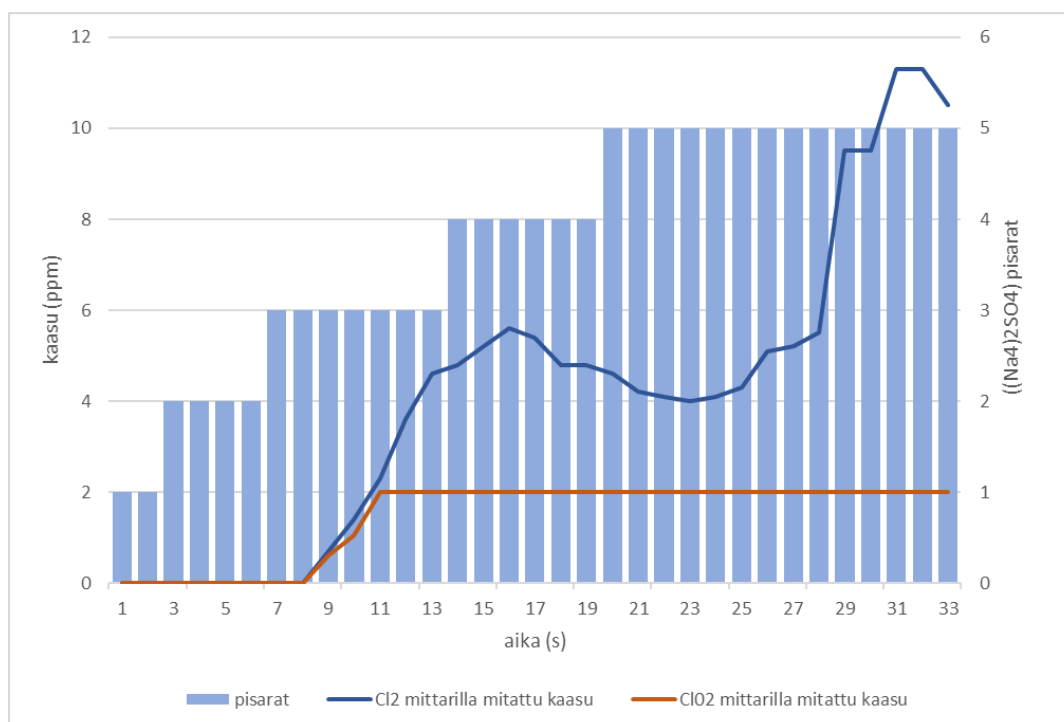
### 6.1 Kaasumittausten tulokset

Kuviosta 5 nähdään Honeywellin kaasumittarin ensimmäinen testi, jossa natriumhypokloriitin joukkoon lisättiin ammoniumsulfaattia pisara kerrallaan. Kaasun muodostuminen alkoi jo ensimmäisen pisaran jälkeen ja lisääntyi jokaisella lisäyksellä. Mittari reagoi syntyvään kaasuun neljännen ammoniumsulfaattipisaran jälkeen. Kuudennen pisaran jälkeen pitoisuus ilmassa oli 1,1 ppm.



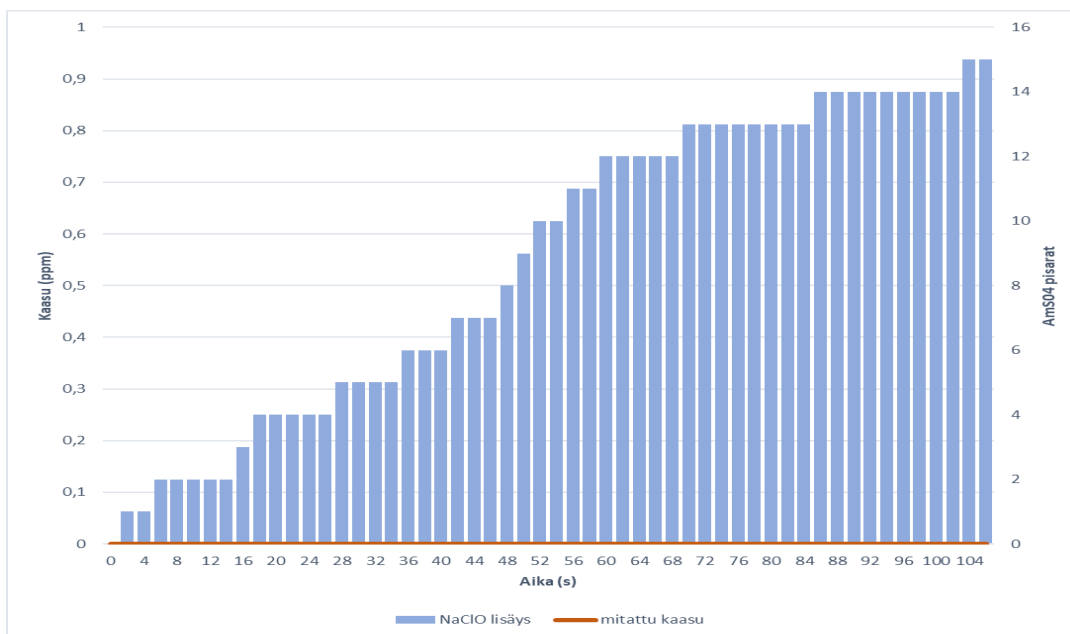
KUVIO 5. Syntyneen kaasun mittaus Honeywell BW solo kloorikaasumittarilla, kun  $((\text{Na}_4)_2\text{SO}_4)$  lisätään NaClO joukkoon pisara kerrallaan

Kuviosta 6 nähdään sama testi Mpower Electronicsin mittareilla, missä ainemäärät olivat suuremmat. Kaasun muodostuminen alkaa jo ensimmäisen pisaran jälkeen ja lisääntyy jokaisella lisäyksellä. Mittari reagoi syntyvään kaasuun kolmannen ammoniumsulfaattipisaran jälkeen. Viidennen pisaran jälkeen pitoisuus ilmassa kloorikaasumittarin mukaan on 11,3 ppm. Klooridioksidimittarin mittausraja ylittyi 1 ppm mittausrajaan.



KUVIO 6. Syntyneen kaasun mittaus UNI MP100 kloorikaasumittareilla, kun  $((\text{Na}_4)_2\text{SO}_4)$  lisätään NaClO joukkoon pisara kerrallaan

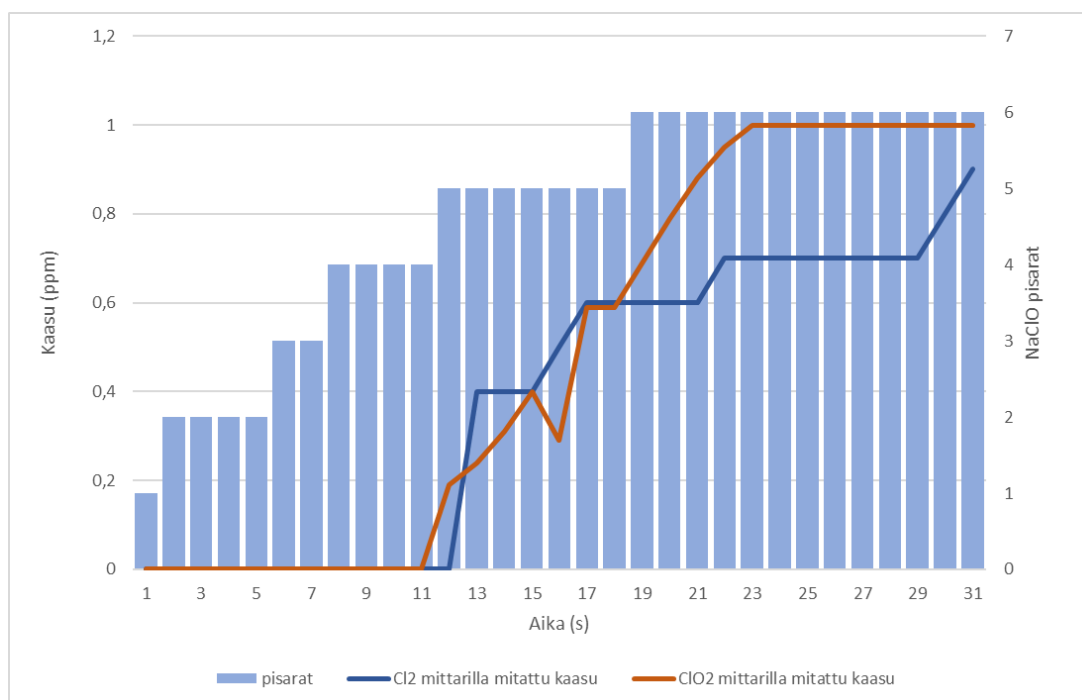
Seuraavissa kuvioissa nähdään testit, joissa ammoniumsulfaatin joukkoon lisättiin natriumhypokloriittia pisara kerrallaan. Honeywellin mittarilla aineet alkoivat reagoida silmämääräisesti neljännen pisaran kohdalla. Testiä jatkettiin pisara kerrallaan, kunnes testin lopussa aineita oli mitta-astiassa silmämääräisesti yhtä paljon (kuvio 7). Kaasuuntuminen pysyi edelliseen testiin verrattuna pienenä, eikä mittari reagoanut testiin ollenkaan.



KUVIO 7. Syntyneen kaasun mittaaminen kloorikaasumittarilla, kun  $\text{NaClO}$  lisätään  $((\text{Na}_4)_2\text{SO}_4)$  joukkoon pisara kerrallaan

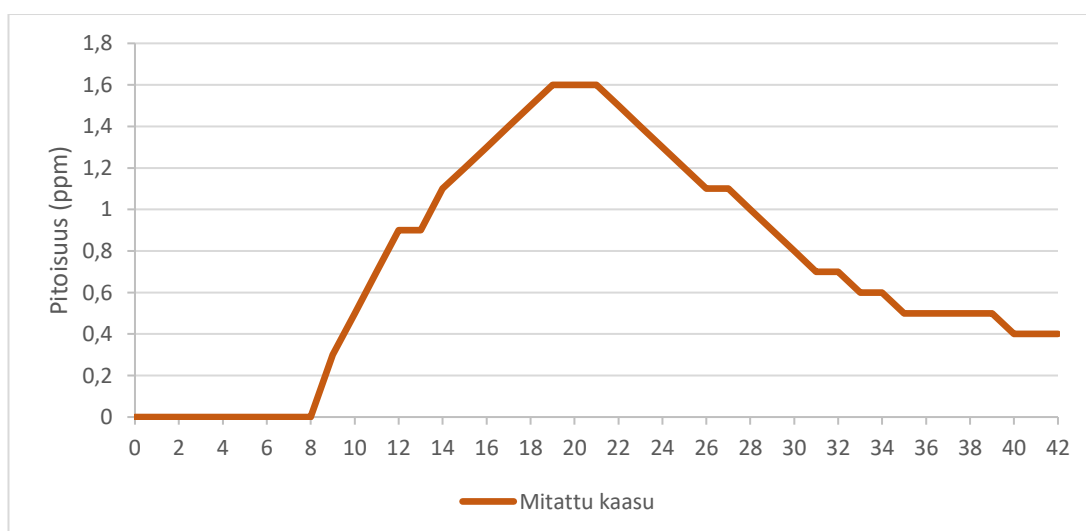
Kun testi toistettiin Mpower Electronicsin mittareilla suuremmalla ainemäärällä, mittarit reagoivat (kuvio 8). Kaasuuntuminen ei ollut silmämääräisesti tarkasteltuna yhtä voimakasta kuin aineiden yhdistämisessä toisin päin. Kuuden pisaran jälkeen mittareissa oli kloorikaasumittarin lukema 0,9 ppm ja klooridioksidimittarin mittaama enimmäispitoisuus 1 ppm.





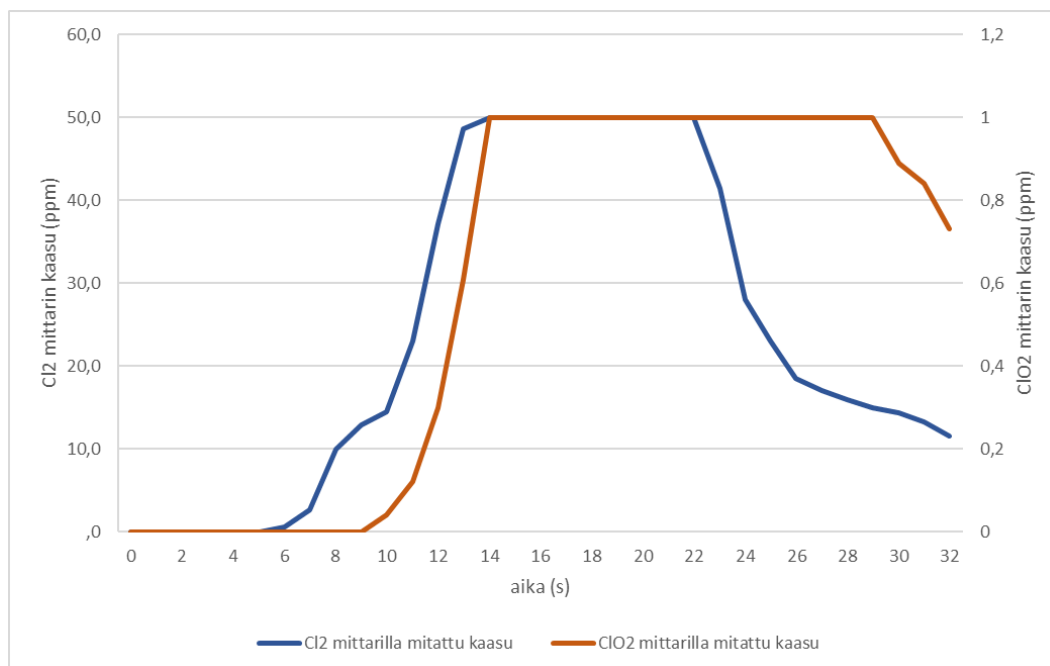
KUVIO 8. syntyneen kaasun mittaus UNI MP100 kloorikaasumittarilla, kun NaClO lisätään ((Na<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) joukkoon pisara kerrallaan

Viimeisissä testissä ammoniumsulfaatti ja natriumhypokloriitti yhdistettiin nopeasti suhteessa 1:2. Kuviosta 9 nähdään Honeywellin kaasumittarin reagoineen 8 sekunnin kohdalla ja mittaavan syntynyttä kaasua 1,6 ppm asti, kunnes kaasupitoisuus ilmassa alkoi laskea.



KUVIO 9. Syntyneen kaasun mittaus Honeywellin kloorikaasumittarilla, kun NaClO ja ((Na<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) yhdistetään nopeasti suhteessa 2:1

Mpower Electronicsin kloorikaasumittari reagoineen 5 sekunnin jälkeen lisäyksestä ja klooridioksidimittarin 9 sekunnin jälkeen lisäyksestä (kuvio 10). Tämän jälkeen kumpikin mittari näytti muutaman sekunnin päästä mittauksen ylärajaa eli kloorimittari 50 ppm ja klooridioksidimittari 1 ppm.



KUVIO 10. Syntyneen kaasun mittaus UNI MP100 kloorikaasumittarilla, kun Na-CIO ja  $((\text{Na}_4)_2\text{SO}_4)$  yhdistetään nopeasti suhteessa 2:1

Mpower Electronicsin mittarit näyttivät keskenään melko samoja lukemia aina klooridioksidimittarin 1 ppm mittausrajoihin asti. Ristiherkkyyksien mukaan Mpower Electronicsin klooridioksidimittarin olisi pitänyt näyttää hieman kloorimittaria suurempia tuloksia kloorikaasusta. Klooridioksidimittari reagoi yhdessä testissä nopeammin ja voimakkaammin kuin kloorikaasumittari. Kahdessa muussa mittauksessa taas kloorimittari reagoi nopeammin ja voimakkaammin.

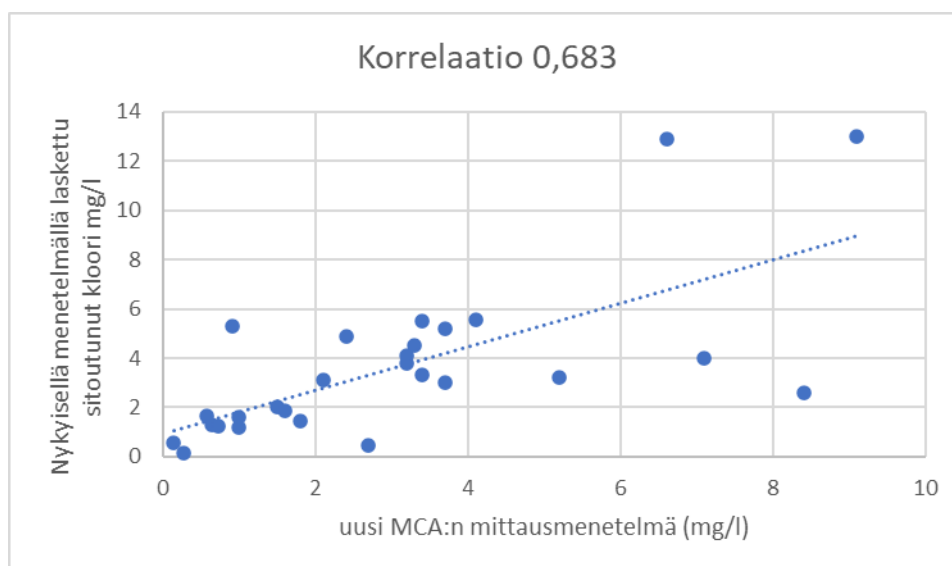
Testeistä ei voida todeta kumpi Mpower Electronicsin mittareista reagoi paremmin syntyneeseen kaasuun. Klooridioksidimittari mittaa vain 1 ppm asti, joten klooridioksidimittaria käytettäessä on huomioitava sen alhaisemmat mittausrajat. Mittari näyttää yli 1ppm pitoisuuksilla ruudullaan tekstin OVER, joten mittarin kantajalle kuitenkin selviää, jos pitoisuudet ylittävät 1 ppm mittausrajan.

## 6.2 Monokloramiinimittausten tulokset

Prosessinäytteistä mitattiin uudella menetelmällä suoraa monokloramiinin pitoisuutta ja nykyisellä mittausmenetelmällä vapaa- ja kokonaisklooria. Mittauksia ei suoritettu tunnetuilla näytepitoisuuksilla, joten mittausten oikeellisuutta ei voitu tarkastella. Uudella mittaustavalla mittauksia pystyttiin suorittamaan vain rajallinen määrä.

### 6.2.1 Mittausmenetelmien vertailu

Uuden suoraa monokloramiinia mittaavan mittauksen mittausalue on 0,02–10 mg/l. Tämä ei kuitenkaan ole riittävä, koska monokloramiinipitoisuus saattaa joissakin näytteissä nousta yli 10 mg/l. Ongelmaksi nousi myös se, ettei uusi mittaustapa tunnistanut monokloramiinia myöskään alhaisemmilla pitoisuuksilla. Useassa mittauksessa mittari näytti tulokseksi <0,02 vielä 1,5 mg/l pitoisuuksillakin. Uusi suoraa monokloramiinia mittaava menetelmällä menetelmä antoi 45 % mittauksista tulokseksi mittausalueen ulkopuolisen tuloksen <0,02 mg/l tai >10 mg/l. Mittausmenetelmien välille laskettiin korrelaatio, joka on 0,683 (kuvio 11). Kuviosta on poistettu niiden näytteiden mittaustulokset, jotka antoivat mittausalueen ulkopuolisen tuloksen. Kuvioon on laskettu nykyisestä mittausmenetelmästä sitoutuneen kloorin määrä vähentämällä kokonaisklooritasosta vapaa kloori. Ilman tunnettuja standardinäytettä ei voitu kuitenkaan päätellä kumpi mittauksista oli luotettavampi.



KUVIO 11. Mittausmenetelmien välinen korrelaatio

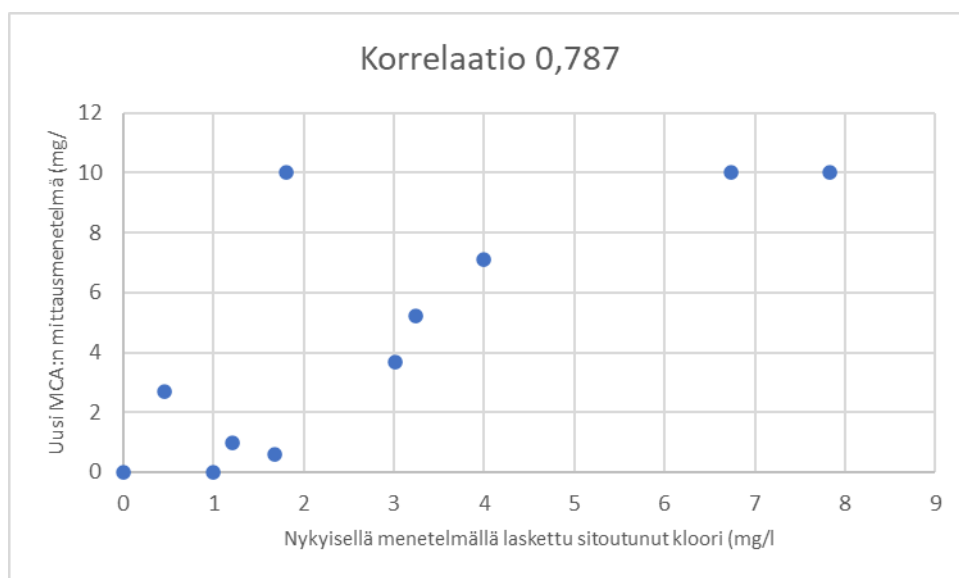
### 6.2.2 Suodatuksen vaikutus

Massanäytteet mitattiin suodatettuina ja suodattamattomina. Mittausten tulokset ovat luettavissa taulukosta 5, jossa nykyisen mittaustavan tuloksiin on laskettu sitoutuneen kloorin määrä vähentämällä kokonaisklooritasosta vapaa kloori. Uudella mittaustavalla näytteiden monokloramiinipitoisuus laski lähes jokaisella kerralla suodatuksen jälkeen. Nykyisellä mittaustavalla kävi päinvastoin ja suodatetut näytteet antoivat suurempia pitoisuuksia.

TAULUKKO 5. Suodatuksen vaikutus

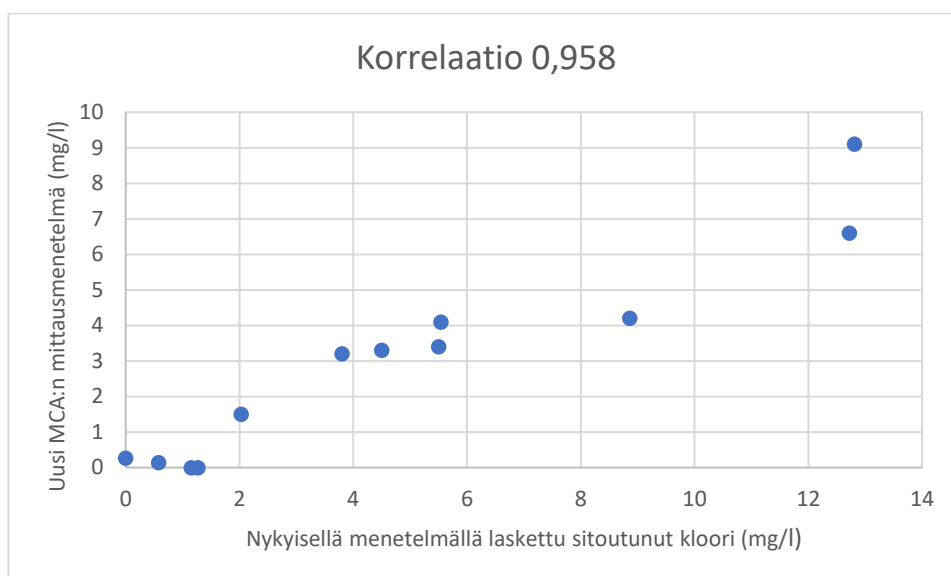
Suora MCA:n mittaus (mg/l)		Kokonaiskloorin ja vapaa kloorin mittaus (mg/l)	
ei suodatusta	suodatettu	ei suodatusta	suodatettu
0,00	0,00	0,00	0,00
0,58	0,00	0,45	2,03
1,00	0,14	1,00	1,27
0,00	0,27	1,21	0,58
2,70	1,50	1,68	1,15
3,70	3,20	1,81	5,50
7,10	3,30	3,01	3,80
10,00	3,40	3,24	5,54
5,20	4,10	4,00	4,50
10,00	6,60	6,73	12,81
10,00	9,10	7,83	12,72

Menetelmien välinen korrelaatio laskettiin massanäytteistä (kuvio 12). Suodattamattomilla massanäytteillä menetelmien välinen korrelaatio on 0,787. Kolme näistä mittauksista olivat >10 mg/l, eli yli määritysrajan. Jos nämä mittausten määritysrajan ylittävät mittaukset poistetaan, korrelaatioksi saadaan 0,862



KUVIO 12. Suodattamattomien massanäytteiden korrelaatio

Samoilla, mutta suodatetuilla näytteillä menetelmien välinen korrelaatio oli 0,958 (kuvio 13). Menetelmien välinen korrelaatio parani, kun näytteet suodatettiin.



KUVIO 13. Suodatettujen massanäytteiden korrelaatio

On todennäköistä, että suodatus antoi molemmille mittaustavoille oikeamman tuloksen, ja lähensi siten myös niiden korrelaatiota. Mittauksia pystyttiin suorittamaan kuitenkin vain rajallinen määrä, joten mittaussuunnitelmien välinen korrelaatioanalyysi ei ole sen vuoksi kovin luotettava. Mittauksia ei suoritettu myöskään tunnetuilla näytepitoisuuksilla, joten mittausten oikeellisuutta ei voitu tarkastella.

### 6.2.3 lämpötilan vaikutus

Taulukosta 5 nähdään kloorimittausten tulosten vaihtelevan mittausten välillä hie-man. Klooripitoisuudet eivät kuitenkaan mittaauksissa kuitenkaan selvästi kasva tai pienene lämpötilan mukana, vaan vaihtelevat tasaisesti kumpaankin suuntaan. Tämä vaihtelu luultavasti johtuu luultavammin mittausepävarmuudesta, kuin lämpötilan vaikutuksesta.

TAULUKKO 5. lämpötilan vaikutus mittaustulokseen

		Ei suodatettu		Suodatettu		
	T	Vapaa Cl	Kokonais Cl	Vapaa Cl	Kokonais Cl	klo
Tehdas A	30,5	0,03	5,2	0,04	8,2	8:50
massanäyte	30,9	0,17	5,6	0,02	6,9	8:57
	30,7	0,52	4,6	0,02	6,3	9:07
	30,7	0,94	5,7	0,29	7,9	9:15
	28,8	0,05	6,1	0,04	8,9	9:25
Tehdas B	35,2	0,04	1,64			11:40
vesinäyte	35,1	0	1,58			11:48
	34,5	0	1,61			11:50
	33,9	0,18	1,25			11:53
	31,7	0,06	1,55			11:59

### 6.2.4 Toistettavuus

Tulosten toistettavuutta tarkasteltiin kokonais- ja vapaakloorin rinnakkaisilla määrittelyksillä. Taulukosta 6 nähdään kolmen eri näytteen mittausten keskiarvo, keskihajonta ja varianssi, kun sama näyte mitattiin kuusi kertaa. Ensimmäinen näyte on massanäyte korkeammilla klooripitoisuuksilla, toinen näyte on massanäyte matalammalla klooripitoisuudella ja näyte 3 on vesinäyte.

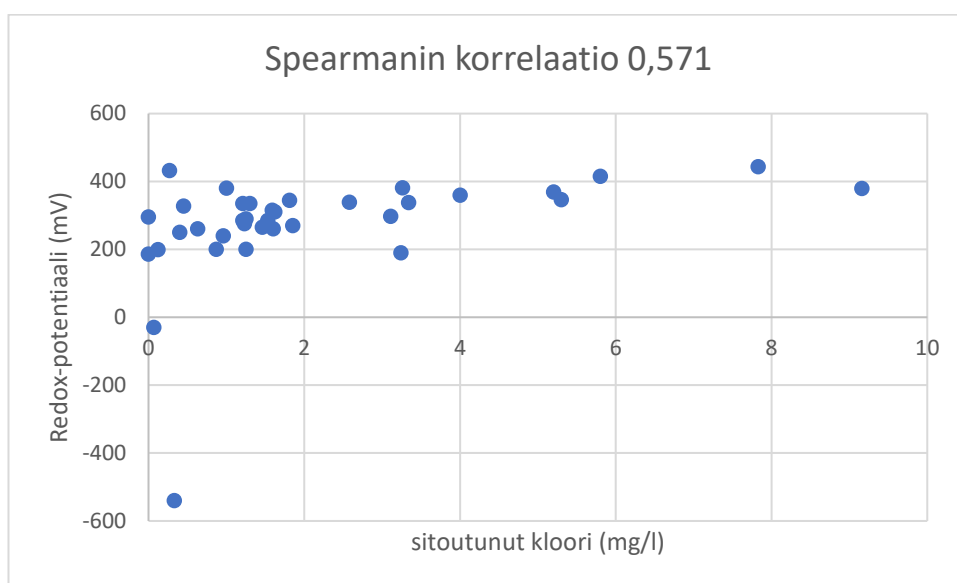
TAULUKKO 6. Tulosten toistettavuus kokonais- ja vapaakloorin mittausmenetelmällä

näyte		Keskiarvo	keskihajonta	varianssi
Tehdas A massanäyte	ei suodatettu	5,10	0,66	0,43
	Suodatettu	7,56	0,91	0,83
Tehdas B massanäyte	ei suodatettu	1,60	0,88	0,58
	Suodatettu	1,13	0,59	0,35
Tehdas B vesinäyte	ei suodatettu	1,47	0,20	0,04

Tulosten toistettavuutta ei testattu uudella menetelmällä rajallisen mittausmäärän takia. Mittausten toistettavuus oli kiertovesinäytteellä parempi, kuin massanäytteillä, mikä viittaisi vesinäytteiden antavan luotettavamman tuloksen, kuin massanäytteet. Hajonta mittauksissa oli melko suurta varsinkin massanäytteiden osalta.

### 6.3 Redox mittausten tulokset

Kuviossa 14 on esitetty mittaustulokset, jossa redox-potentiaali on sitoutuneen kloorin funktiona. Redox-potentiaalilla ei oletettu olevan lineaarista korrelaatiota monokloramiinijäämään, joten sen korrelaatio laskettiin spearmanin järjestyskorrelaatiokertoimella. Spearmanin korrelaatiokertoimeksi saatiin 0,571. Tästä voidaan todeta redox-potentiaalin nousevan kloorijäämän kasvaessa. Näytteiden pH:t vaihtelivat 5,5–8,6 välillä ja lämpötila 28–57 °C välillä. Tämä vaihtelu vaikutti redox-potentiaaliin ja siten myös korrelaatioon.



KUVIO 14. Redox-potentiaali yhdistetyn kloorijäämän funktiona

Mittaustulokset ovat melko samanlaiset, kuin teoriaosuudessa esitettyssä käyrässä, jossa Redox-potentiaali on esitetty kloori- ja kloramiinipitoisuuksien funktiona. Teoriaosuudessa esitettyssä käyrässä redox-potentiaali nousi nopeasti 0,4 mg/l monokloramiinipitoisuuksiin asti ja tasaantui sen jälkeen noin 450 mV lukemaan. Redox-potentiaali ei noussut mittauksissa yhtä korkealle, mutta mittaukset antoivat saman suuntaisen käyrän.

Redox-mittaus ei toimi tarkkana mittauksena monokloramiini- tai kloorijäämälle. Tehtaiden näytepisteillä pH ja lämpötila vaihtelevat ja tulokset eivät ole siten verrattavissa pelkän redox-potentiaalin perusteella. Mittaus antaa kuitenkin nopeasti suuntaa antavan kuvan prosessin desinfiointitehosta ja monokloramiinijäämästä.



## 7 POHDINTA

### 7.1 Turvallisuus

Monokloramiinin valmistus voi poikkeustilanteessa johtaa vakavaan onnettomuuteen, kuten vaarallisten kloori- ja kloramiinikaasujen syntymiseen tai räjähdykseen. Onnettomuuteen johtavia tilanteita voivat olla esimerkiksi Kemikaalien tankkaus vääriin säiliöihin, kemikaalien sekoittuminen ilman laimennusvettä, IBC-pakkauksen väärä etiketti ja vuoto laitteella tai linjassa.

Aineen valmistuksen ja tankkaamisen yhteyteen on tehty turvallisuutta parantavia toimenpiteitä, mutta riski onnettomuudelle on silti olemassa. Natriumhypokloriitille ja ammoniumsulfaatille on molemmille omat pumpput sekä tankkausletkunsä, jotta aineiden sekoittautumiselta vältytään. Tankkauspumput-, letkut ja kemikaalikontit ovat nimetty ja värikoodattu, ja niitä säilytetään eri paikoissa.

Aineiden sekoittuminen voi tapahtua myös, jos kemikaalit on nimetty väärin tehtaalle tullessaan. Tilanne on hyvin epätodennäköinen, mutta myös tästä syystä tankkaajan tulee olla hyvin perehdytetty ja tuntea kyseiset kemikaalit. Aineen kanssa työskentelevillä henkilöillä on suuri vastuu noudattaa ehdotonta tarkkuutta työssään, jottei virheitä tapahdu. Kemikaaleja tankkaa vain BIMin koulutettu henkilökunta.

Myös vuoto laitteistossa tai linjassa on mahdollinen. BimTwin2-laite kuitenkin pysähtyy, jos se havaitsee mm. paine, virtaus, kloorikaasu, tai vuotoanturin hälytyksen, joita esiintyy vuodon sattuessa. Laitteen vierellä on kloorikaasumittari. Nykyisten kloorikaasumittarien lisäksi myös jakokaappien läheisyyteen olisi hyvä asentaa kloorikaasumittarit mahdollisen vuodon varalta.

Opinnäytetyön yhteydessä myös aikaisemmin tehdyt riskinarvioinnit päivitettiin tehtaiden osalta, jossa on käytössä monokloramiinia, ja tehtaalle B luotiin täysin uusi riskienarviointi. Jokaisessa tehtaassa oli omanlaisensa riskienarviointipohja, joka perustui riskimatriisiin. Riskit oli jo hyvin tunnistettu, eikä suuria muutoksia varsinkaan seurausten vakavuuden osalta syntynyt. Riskianalyysien

suurimmat riskit olivat kloorikaasun syntyminen, mittarin puuttuminen ja kemikaalien purku väärään säiliöön. Toimenpiteinä kemikaalien väärään säiliöön tankkaamisen estämiseksi on tehty, mutta tilanteeseen liittyy vieläkin inhimillisen virheen mahdollisuus, joten tankkaajalla suuri vastuu. Uudet työntekijät tulee perehdyttää tehtävään hyvin ja puhelimen käyttö on tankkauksen aikana kiellettyä.

## 7.2 Henkilömittarit

Monokloramiineja mittaavia henkilökaasumittareita ei löytynyt, joten tarkoituksena oli tutkia ovatko nykyiset kaasumittarit riittäviä poikkeustilanteissa syntyville kaasuille ja mitä kaasuja poikkeustilanteessa voi syntyä. Selvitetyn teorian pohjalta voidaan todeta poikkeustilanteessa syntyvän kaasun olevan vaarallista kloori- ja kloramiinikaasua.

BIMin henkilökunnalla käytössään olevista kloorikaasumittareista jäi testaamatta Drägerin x-am 5000 monikaasumittari. Honeywellin kloorikaasumittari ja Mpower Electronicsin kloori- ja klooridioksidimittarit reagoivat syntyneeseen kaasuun hyvin. Ainoana poikkeuksena testi, jossa Honeywellin mittari ei reagoinut lainkaan, kun natriumhypokloriittia lisättiin pisara kerrallaan ammoniumsulfaattiin. Tässä testissä kaasuuntuminen oli kuitenkin odotetusti pienempää testeissä, joissa natriumhypokloriitin määrä oli ammoniumsulfaattiin nähden pienempi. Vetokaappi saattoi myös vaikuttaa mittauksiin huomattavasti, koska ilmanvaihto kuljetti kaasua pois mittarien luota.

Testatut mittarit reagoivat syntyneeseen kaasuun hyvin ja ne ovat riittäviä tunnistamaan monokloramiinin valmistuksessa mahdollisesti syntyviä kaasuja. Testeistä tai mittarien ilmoitetuista tiedoista ei voida kuitenkaan päätellä tunnistivatko mittarit pelkän kloorikaasun vai myös syntyneet kloramiinikaasut.

Mpower Electronicsin Kloori- ja klooridioksidimittarit reagoivat testeissä kaasuihin lähes yhtä hyvin. Tämä oli odotettua, koska valmistaja ilmoittaa näille mittareille ristiherkkyyksiä toistensa kaasuihin. Valmistajan kertomien ristiherkkyyksien mukaan klooridioksidimittarilla mitatessa 1 ppm klooripitoisuudella mittari antaa 1,1

ppm pitoisuuden. Kloorimittari mittaa 5 ppm klooridioksidipitoisuuksissa pitoisuudeksi 3,9 ppm. BIMin henkilökunnalla tulee olla sellutehtailla työskennellessään Klooridioksidimittari. Työssä selvitetystä ristiherkkyyksistä voidaan todeta, ettei molempia kloori- ja klooridioksidimittareita tarvita näille henkilöille erikseen. Klooridioksidimittari reagoi hyvin myös monokloramiinin valmistuksessa mahdollisesti syntyviin kaasuihin, joten monokloramiinin parissa työskentelevät henkilöt voivat käyttää sellutehtaille vaadittavaa klooridioksidimittaria.

BIM:in henkilökunnan tulisi kiinnittää huomiota oman mittarinsa hälytysrajoihin. Esimerkiksi Mpower Electronicsin kloorimittarille on asetettu hälytysrajaksi 2 ppm pitoisuus, joka on melko korkea hälytysraja. Kloorikaasu voi aiheuttaa oireita jo pienemmässäkin pitoisuudessa, jos altistus kestää tarpeeksi kauan. Mittari mittaa pienempiäkin pitoisuuksia, mutta hälyttää vasta rajaksi asetetun arvon kohdalla, eikä ilmassa olevia pitoisuuksia tällöin välttämättä huomata. Mittarin hälytysrajoja saa muokattua mittarin asetuksista pienemmäksi. Hälytysrajaksi sopiva pitoisuus voisi olla 0,5 ppm, joka on kloorikaasun AEGL 1 tason pitoisuus.

### **7.3 Monokloramiinin mittaustapojen menetelmävertailu**

Menetelmävertailun mittaukset oli suoritettu kahdella eri tehtaalla ja BIMin henkilökunta auttoi mittauksissa tekemällä mittaukset tehtaalla A. Tehtaalla A klooripitoisuudet olivat suuremmat kuin tehtaalla B. Mittaustuloksiin saattaa vaikuttaa eri mittaajat ja tehdaskohtaiset erot. Tutkimuksen luotettavuuteen vaikuttaa myös pieni mittaustulosdata, joka johtui rajallisesta mittausten määrästä suoralla monokloramiinin mittausten menetelmällä. Mittaustulosta pienensi entisestään mittarin pieni mittaustulosalue, jolloin usean mittauksen tulokseksi saatiin rajojen ulkopuolella oleva tulos. Pieni mittaustulosdata aiheutti epäluotettavuutta tulosten tulkintaan.

Monokloramiinin pitoisuuksia tutkiva menetelmävertailu suoritettiin prosessinäytteistä, joiden pitoisuutta ei tunnettu etukäteen. Monokloramiinin mittaustavoista ei siis voitu tutkia, kumpi menetelmä antaa totuudenmukaisemman tuloksen. Vertailussa selvisi kuitenkin, että nykyinen vapaa- ja kokonaisklooria mittaava menetelmä soveltuu paremmin mitattavalle pitoisuusalueelle. Uuden suoraa monoklo-

ramiinia mittaava menetelmä ei sovellu pienen mittausalueensa vuoksi säännölliseen monokloramiinin pitoisuuden määrittämiseen, koska huomattava osuus näytteistä osuu sen havaitsemisrajojen ulkopuolelle.

Suodatus antoi todennäköisesti molemmille mittaustavoille oikeamman tuloksen. Uudella mittaustavalla näytteiden monokloramiinipitoisuus laski suodatuksen jälkeen ja nykyisellä mittaustavalla kävi juuri päinvastoin, eli suodatetut näytteet antoivat suurempia pitoisuuksia. Suodatus siis lähensi menetelmien välisiä mittaus tuloksia ja paransi menetelmien välistä korrelaatiota. Näytteiden suodatus suositellaan ottamaan käyttöön massanäytteitä mitatessa.

Näytteiden jäähtymisellä ei huomattu olevan vaikutusta mittauksiin. Klooripitoisuudet eivät kasva tai pienene lämpötilan mukana, vaan vaihtelevat tasaisesti kumpaankin suuntaan. Tämä vaihtelu luultavasti johtuu enemmän mittausepävarmuudesta, kuin lämpötilan vaikutuksesta.

Tulosten toistettavuutta ei testattu uudella menetelmällä rajallisten mittauskertojen takia. Nykyisellä menetelmällä hajonta mittauksissa oli melko suurta varsinkin massanäytteiden osalta. Myös käyttäjäkokemukseen perustuen nykyinen mittausmenetelmä antaa melko vaihtelevia mittaustuloksia. Nykyinen mittari on kuitenkin paras, joka on löydetty nopeaan monokloramiinin määrittämiseen. Mittauksista saadaan luotettavampi tulos toistamalla mittaus.

#### **7.4 Redox mittaukset**

Mittauksista ja teoriasta voidaan päätellä, ettei redox toimin tarkkana mittauksena monokloramiini- tai kloorijäämälle. Tehtaiden näytepisteillä pH ja lämpötila vaihtelevat ja tulokset eivät siten ole verrattavissa pelkän redox-potentiaalin perusteella. Vaikka redox-tasojen nousu korreloi kloorijäämän kanssa, oli redox mittauksien hajonta todella suurta, eikä se siten toimi hyvänä mittarina kloorijäämälle. Redox-potentiaali antaa kuitenkin nopeasti suuntaa antavan kuvan prosessin desinfiointitehosta ja monokloramiinijäämästä. Parhaimman kuvan prosessin tilasta saa, kun sitä käytetään yhdessä kloorijäämän mittauksen kanssa.

## LÄHTEET

ATSDR. 1997. Toxicological profile for hydrazines. PDF-dokumentti. Viitattu 23.10.2023 <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp100.pdf>

Bitton, G. 2014. Microbiology of drinking water production and distribution. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. Viitattu 5.10. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=1811101>

Chemical explosion blows roof off Kitchener water treatment plant. 2014. CTV news. 2.4.2014. Viitattu 23.10.2023. <https://kitchener.ctvnews.ca/chemical-explosion-blows-roof-off-kitchener-water-treatment-plant-1.1757925>

Chloramines. 1995. Government of Canada. PDF-dokumentti. Viitattu 12.10.2023. <https://www.canada.ca/content/dam/canada/health-canada/migration/healthy-canadians/publications/healthy-living-vie-saine/water-chloramines-eau/alt/water-chloramines-eau-eng.pdf>

Flemming, H.-C., Meier, M. & Schild, T. 2013. Mini-review: microbial problems in paper production. Biofouling 29 (6), 683–696. Viitattu 8.11.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://browzine.com/libraries/2233/journals/17441/issues/5994652>

Guidelines for Canadian Drinking water quality. 2020. PDF-dokumentti viitattu 22.11. <https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/documents/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-chloramines/pub1-eng.pdf>

Hazardous substance fact sheet. 2003. New Jersey department of health and senior services. PDF-dokumentti. Viitattu 12.10.2023. <https://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0359.pdf>

Honeywell. n.d. Honeywell BW™ Solo. Verkkosivu. Viitattu 26.11.2023. <https://sps.honeywell.com/us/en/products/safety/gas-and-flame-detection/portables/honeywell-bw-solo>

Inter-Chem. n.d. AMMONIUM SULFATE SOLUTION - Safety Data Sheet. PDF-dokumentti. Viitattu 12.11. <https://ictulsa.com/wp-content/uploads/2018/08/Ammonium-Sulfate-40-SDS.pdf>

James, C.N., Copeland, R.C. & Lytle, D.A. 2004. Relationships between oxidation-reduction potential, oxidant, and pH in drinking water. AWWA Water Quality Technology Conference, San Antonio. PDF-dokumentti. Viitattu 11.12.2024. <http://www.ecs.umass.edu/cee/reckhow/courses/697J/Papers/ORP%20paper%20Wittbold.pdf>

Kim, Y. H. & Hensley, R. (1997) Effective Control of Chlorination and Dechlorination at Wastewater Treatment Plants Using Redox Potential. Water environment research. 69 (5), 1008–1014. Vaatii käyttöoikeuden. <https://libproxy.tuni.fi/login?url=https%3A%2F%2Fwww.proquest.com%2Fscholarly-journals%2Feffective-control-chlorination-dechlorination-at%2Fdocview%2F216052919%2Fse-2%3Faccountid%3D14242>

Kloori. 2022. Työterveyslaitos. Verkkosivu. Viitattu 22.11. <https://ova.ttl.fi/kloori>

KnowPap versio 24.0.2023a. AEL / Proledge Oy. Mikrobin käytön turvallisuus. Viitattu 23.10.2023. Vaatii käyttöoikeuden. [http://www.knowpap.com/extranet/suomi/knowpap\\_system/user\\_interfaces/paper\\_grad\\_es/frame.htm](http://www.knowpap.com/extranet/suomi/knowpap_system/user_interfaces/paper_grad_es/frame.htm)

KnowPap versio 24.0.2023b. AEL / Proledge Oy. Kemikaalit saostumien torjuntaan. [http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/raw\\_materials/5\\_additives/10\\_precipitate/frame.htm?zoom\\_highlightsub=biosidi](http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/raw_materials/5_additives/10_precipitate/frame.htm?zoom_highlightsub=biosidi)

Lawrence S. A. 2004. Amines : synthesis, properties, and applications. New York : Cambridge University Press. Viitattu 23.10.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://archive.org/details/aminessynthesisp0000lawr>

Monochloramine in Drinking-water. 2004. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. PDF-dokumentti. Viitattu 28.9.2023 [https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/chloramine-background-dae66824ea038485bb28b2fc44ab88177.pdf?sfvrsn=215eca62\\_4](https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/chloramine-background-dae66824ea038485bb28b2fc44ab88177.pdf?sfvrsn=215eca62_4)

Monochloramine: the Science Behind. Sanipur. n.d. PDF-dokumentti. Viitattu 26.8.2023. [https://www.sanipur.com/wp-content/uploads/2021/05/Letter\\_Libro-SANIPUR\\_new1.pdf](https://www.sanipur.com/wp-content/uploads/2021/05/Letter_Libro-SANIPUR_new1.pdf)

National Research Council. 1980. Drinking water and health. Volume 2. Washington, D.C: National Academy Press. Viitattu 5.10.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?pq-origsite=primo&docID=3376887>

Natriumhypokloriitti. 2022. Työterveyslaitos. Verkkosivu. Viitattu 22.11. <https://ova.ttl.fi/natriumhypokloriitti>

Norval, G. W. 2016. Analysis of a blast due to inadvertant mixing of ammonium sulfate and sodium hypochlorite. Process safety progress. 35 (1), 92–95. Viitattu 23.10. vaatii käyttöoikeuden. <https://doi.org.libproxy.tuni.fi/10.1002/prs.11741>

OVA-ohjeet: Käyttäjän opas. n.d. Työterveyslaitos. Verkkosivu. Viitattu 22.10. <https://ova.ttl.fi/ova-ohjeet-kayttajan-opas>

Palintest. n.d. How Does Kemio™ Work? The Technical Summary. Verkkosivu. Viitattu 12.12.2024 <https://www.palintest.com/content-hub/kemio-technical-summary/>

Paulus, W. 2005. Directory of Microbicides for the Protection of Materials A Handbook. Dordrecht: Springer Netherlands. Viitattu 23.10.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://link-springer-com.libproxy.tuni.fi/referencework/10.1007/1-4020-2818-0>

Phionics. n.d. The Basics of Oxidation-Reduction Potential (ORP). Verkkosivu. Viitattu 21.11.2023. <https://www.phionics.com/2021/03/11/the-basics-of-oxidation-reduction-potential/>

Reisz, G. R. & Gammon, R. S. (1986) Toxic Pneumonitis from Mixing Household Cleaners. *Chest*. 89 (1), 49–52. Viitattu 20.9.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi.org/10.1378/chest.89.1.49>

Sensor Technical Data Summaries. 2023. Mpower electronics. Pdf-dokumentti. Viitattu 26.4.2024. <https://www.mpowerinc.com/wp-content/uploads/2023/09/TA-Note-4-Sensor-Technical-Data-Summaries-v.1.59.pdf>

Tanen, Graeme, Raschke. 1999. Severe Lung Injury after Exposure to Chloramine Gas from Household Cleaners. *The New England journal of medicine* 341 (11), 848–849. <https://www.nejm.org/doi/full/10.1056/NEJM199909093411115>

Tueretgen, I. 2004. Comparison of the Efficacy of Free Residual Chlorine and Monochloramine against Biofilms in Model and Full Scale Cooling Towers. *Biofouling* 20 (2) 81–85. Viitattu 22.11. Vaatii käyttöoikeuden. <https://www.tandfonline-com.libproxy.tuni.fi/doi/full/10.1080/08927010410001710027>

UNI MP100 Single Gas Detectors. 2024. Mpower electronics. Verkkosivu. Viitattu 26.4.2024 <https://shop.mpowerinc.com/collections/uni-mp100-single-gas-detectors>

Vlamakis, H., Chai, Y., Beaugard, P., Losick, R. & Kolter, R. (2013) Sticking together: building a biofilm the *Bacillus subtilis* way. *Nature reviews. Microbiology*. 11 (3), 157–168. Viitattu 8.11.2023. Vaatii käyttöoikeuden. doi: [10.1038/nrmicro2960](https://doi.org/10.1038/nrmicro2960)

Väisänen, O. M., Nurmiaho-Lassila, E.L., Marmo, S.A. & Salkinoja-Salonen, M.S. 1994. Structure and composition of biological slimes on paper and board machines. *Applied and Environmental Microbiology*. 60 (2), 641–653. Viitattu 8.11.2023. Vaatii käyttöoikeuden. doi: [10.1128/aem.60.2.641-653.1994](https://doi.org/10.1128/aem.60.2.641-653.1994)

Wastensson & Eriksson. 2020. Inorganic chloramines: a critical review of the toxicological and epidemiological evidence as a basis for occupational exposure limit setting. *Critical reviews in toxicology*. 50 (3), 219–271. <https://web-p-ebSCO-host-com.libproxy.tuni.fi/ehost/pdfviewer/pdfviewer?vid=0&sid=53818b05-1b9e-4c43-834a-6c04894c4259%40redis>