



MANTECH MT-100 PH, JOHTO- KYKY JA SAMEUS -ANALY- SAATTORIN VALIDOINTI

Oona Jaatinen

OPINNÄYTETYÖ
Kesäkuu 2022

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikka

JAATINEN, OONA:

Mantech MT-100 pH, johtokyky ja sameus -analysointin validointi

Opinnäytetyö 72 sivua, joista liitteitä 15 sivua
Kesäkuu 2022

Opinnäytetyön toimeksiantajana oli Eurofins Ahma Oy. Eurofins Ahma on akkreditoitu testauslaboratorio, joka on keskittynyt vesianalyysiin. Työ suoritettiin Ahman Rovaniemen toimipisteessä.

Työn tavoitteena oli Mantech MT-100 pH, johtokyky ja sameus -analysointin käyttöönotto ja akkreditointi. Tavoitteena oli akkreditoida kyseiset analyysit talous-, luonnon- ja prosessivesille. Lisäksi pH ja sameus uima-allasvesille ja pH ja johtokyky jätevesille. Tarkoituksena oli validoida pH-, johtokyky- ja sameusanalyysit eri matriiseille. Johtokyvylle ja sameudelle määritettiin lineaariset mittausalueet, määrittämissrajat ja mittausepävarmuudet. pH:lle määritettiin vain mittausepävarmuus. Lisäksi laadittiin luottamuksellinen menetelmäohje.

Mantech MT-100 -analysointilaitteissa on erilliset mittalaitteet halutuille analyyseille. pH määritettiin TitraSip-yksikössä, johtokyvyn määrittämiseen käytettiin 4510 Conductivity Meter -laitetta ja sameus määritettiin Turbidity T10 Meter -laitteella.

Johtokyvyn lineaarisen mittausalueen tavoitteena oli 0–1290 mS/m ja sen tavoite saavutettiin. Sameuden tavoitteena oli 0–100 NTU, mikä myös saavutettiin. Määrittämissrajojen tavoitteina oli johtokyvyllä 1 mS/m ja sameudella 0,15 NTU. Molempien määrittämissrajoiksi saatiin tavoitearvot. Käytössä ei ollut vertailunäytteitä, joten mittausepävarmuudet arvioitiin vain kontrollinäytteiden ja eri matriiseja olevien näytteiden rinnakkaismäärittämisen avulla. Saadut mittausepävarmuudet olivat oletuksen mukaisesti hieman alhaisempia tavoitteisiin nähden. Mittausepävarmuuksien tarkistuksen jälkeen on mahdollista pysyä tavoitearvoissa, joten myös mittausepävarmuuksia voidaan pitää onnistuneena.

Kehityskohteiksi jäi vielä johtokykykymittarin lämpötilan uudelleenkalibrointi, mittausepävarmuuksien tarkistaminen vertailunäytteiden avulla ja ajoajan mahdollinen lyhentäminen. Validoinnin voidaan kuitenkin sanoa onnistuneen ja analysointilaitteita voidaan ottaa käyttöön lähiaikoina.

Asiasanat: pH, johtokyky, sameus, Mantech-analysointilaitteet, validointi, vesianalyysi

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

JAATINEN, OONA:

Validation of pH, Conductivity and Turbidity with Mantech MT-100 Analyzer

Bachelor's thesis 72 pages, appendices 15 pages
June 2022

The study was performed at Eurofins Ahma Oy in Rovaniemi, Finland. Eurofins Ahma Oy is an accredited testing laboratory focused on water analysis.

The purpose of this study was to validate pH, conductivity and turbidity with Mantech MT-100 analyzer for different matrices. The matrices for all analyses were drinking water, natural water and process water, and more specifically, swimming pool water for pH and turbidity and waste water for pH and conductivity. The linear working ranges, limits of quantifications and measurement uncertainties were determined for conductivity and turbidity. Measurement uncertainty was the only parameter determined for pH. A confidential method instruction was also prepared.

Mantech MT-100 has different functions for each analysis. pH was determined in TitraSip, conductivity was determined with 4510 Conductivity Meter and turbidity with Turbidity T10 Meter.

The goal of linear working range for conductivity was 0 to 1290 mS/m, and it was achieved. The goal of turbidity was 0-100 NTU which was also reached. Limits of quantification targets were 1 mS/m for conductivity and 0,15 NTU for turbidity. Target values were obtained for both. Because there were no reference samples measurement uncertainties were estimated with quality control samples and duplicates for samples of different matrices. The measurement uncertainties obtained were slightly lower against targets, but they will increase a little after verification.

There are still a few points to be developed: conductivity meter temperature recalibration and shortening the measurement time. Also, the measurement uncertainties must be verified using reference samples. Overall, the validation can be considered successful and the analyzer may be put into service soon.

Key words: pH, conductivity, turbidity, Mantech analyzer, validation, water analysis

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	VEDEN LAATUSUUREET	7
	2.1 pH	7
	2.2 Johtokyky	9
	2.3 Sameus	11
3	VESIMATRIISIT	13
	3.1 Talousvesi	13
	3.2 Uima-allasvesi	13
	3.3 Muut vedet	14
4	VALIDOINTI	15
	4.1 Mittausalue	15
	4.2 Määrittäysraja	16
	4.3 Mittausepävarmuus	16
5	TYÖN SUORITUS	20
	5.1 Analysointori	20
	5.1.1 pH-yksikkö	22
	5.1.2 Johtokykymittari	24
	5.1.3 Sameusmittari	25
	5.2 Validoinnin parametrit	26
	5.3 pH-mittaukset	28
	5.4 Johtokykymittaukset	30
	5.5 Sameusmittaukset	32
6	TULOKSET	36
	6.1 pH	36
	6.2 Johtokyky	38
	6.3 Sameus	42
7	TULOSTEN TARKASTELU	46
	7.1 Lämpötila	46
	7.2 pH	47
	7.3 Johtokyky	48
	7.4 Sameus	49
	7.5 Ajoaika	51
8	YHTEENVETO	53
	LÄHTEET	55
	LIITTEET	58
	Liite 1. Esimerkki pH:n kalibrointisuorasta	58

Liite 2. pH:n kontrollien tulokset	59
Liite 3. pH:n rinnakkaismääritysten tulokset.....	60
Liite 4. pH:n rinnan määritysten tulokset	61
Liite 5. Johtokyvyn standardien tulokset	62
Liite 6. Johtokyvyn määritysrajanäytteiden tulokset	63
Liite 7. Johtokyvyn kontrollien tulokset.....	64
Liite 8. Johtokyvyn rinnakkaismääritysten tulokset.....	65
Liite 9. Johtokyvyn rinnan määritysten tulokset.....	66
Liite 10. Sameuden standardien tulokset	67
Liite 11. Sameuden määritysrajan tulokset	68
Liite 12. Sameuden kontrollien tulokset	69
Liite 13. Sameuden rinnakkaismääritysten tulokset	70
Liite 14. Sameuden rinnan määritysten tulokset	71
Liite 15. Sameuden 0–40 NTU:n standardisuora ja residuaalikuvaaja	72

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön toimeksiantajana oli Eurofins Ahma Oy, jonka Rovaniemen toimipisteessä työ suoritettiin. Eurofins on kansainvälinen testaus-, analyysi-, sertifiointi- ja asiantuntijapalveluita tuottava yritys. Suomessa Eurofinsillä on yli 600 asiantuntijaa 23 paikkakunnalla. (Eurofins 2021a.) Eurofins Ahma Oy on osa Eurofins Environment Testing -divisioonaa. Eurofins Ahma on keskittynyt vesianalyysiin sisältäen laboratoriopalvelut, näytteenoton ja erilaiset asiantuntijapalvelut. Ahman laboratoriot ovat FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoimia testauslaboratorioita akkreditointitunnuksella T131. (Eurofins 2021c.)

Opinnäytetyön tavoitteena oli käyttöönottaa ja akkreditoida Mantech MT-100 pH, johtokyky ja sameus –analysaattori. Mantech MT-100 –analysaattori on automaattinen ja siinä on erilliset mittalaitteet pH:lle, sameudelle ja johtokyvyille (Olli & Ruokanen 2021). Tavoitteena oli akkreditoida kyseiset menetelmät talous-, luonnon- ja prosessivesille. Lisäksi pH- ja sameusmenetelmät uima-allasvesille ja pH ja johtokyky jätevesille.

Tarkoituksena oli validoida Mantech MT-100 –analysaattorin pH-, sameus- ja johtokymen menetelmät erilaisille vesimatriiseille. Menetelmät perustuivat kansainvälisiin standardeihin ja validoinnilla testattiin menetelmien käyttökelpoisuus ja suorituskyky. Validoinnin avulla osoitettiin, että saadut tulokset vastaavat ympäristöhallinnon vedenlaaturekisterin laatusuosituksia. (Näykki & Väisänen 2016, 18.) Validoinnissa määritettiin sameuden ja johtokyvyn mitta-alueet ja määritysrajat sekä pH:n, sameuden ja johtokyvyn mittauserävarmuudet (Olli & Ruokanen 2021). Onnistuneen validoinnin jälkeen uusi analysaattori korvaa nykyisin käytössä olevat laitteet. Lisäksi analysaattorille tehtiin salassa pidettävä menetelmäohje laitteen jokapäiväistä käyttöä varten.

2 VEDEN LAATUSUUREET

Veden laatua tarkkaillaan erilaisten suureiden avulla. Yleensä laatua tarkkaillaan monen suureen avulla, koska yhden mittaustuloksen perusteella ei voida tehdä kovin suuria johtopäätöksiä. Erilaisia vesistä tehtäviä analyysejä ovat mm. pH, johtokyky, sameus, väri, kemiallinen hapenkulutus, typpiyhdisteet, alkaliteetti sekä erilaiset mikrobiologiset analyysit. Erityisesti pH ja johtokyky ovat yleisimpiä vesimatriiseista tehtäviä analyysejä.

2.1 pH

pH kuvaa liuoksen happamuutta tai emäksisyyttä (Mantech 2016). Arrheniuksen happo-emäsmääritelmän mukaan hapot tuottavat vesiliuokseen vetyioneja (H^+) ja emäkset tuottavat hydroksidi-ioneja (OH^-). Tämä määritelmä koskee kuitenkin vain vesiliuoksia. Brønsted-Lowryn määritelmässä happo on protonin (H^+) luovuttaja ja emäs sen vastaanottaja. (Zumdahl & DeCoste 2013, 241.) Koska H^+ -ionin konsentraatio on yleensä hyvin pieni, on kehitetty pH:n määritelmä. pH on negatiivinen kymmenkantainen logaritmi H^+ -ionin konsentraatiosta

$$pH = -\log[H^+]. \quad (1)$$

pH määritetään yleensä pH-elektrodilla, joka sisältää hapanta liuosta lasimembraanin sisällä ja H^+ -ionit pystyvät liikkumaan lasimembraanin lävitse. Jos näytteen pH on eri kuin elektrodin sisällä olevan liuoksen, syntyy potentiaaliero, joka mitataan elektrodilla. (Zumdahl & DeCoste 2013, 247.)

pH:n mittausalueena on 0–14 pH-yksikköä. Happamien liuosten pH on alle 7, jolloin liuoksessa on korkea vetyioni (H^+) konsentraatio. Liuokset, joiden pH on yli 7, ovat emäksisiä ja niiden vetyionikonsentraatio on matala. Puhtaan veden pH 25 °C:ssa on 7. Luonnossa veden pH on yleensä 6–9 pH-yksikköä. pH:n mittaaminen on tärkeää lääketiede- ja maatalousteollisuudessa sekä ympäristön tutkimisessa. Pelkän pH-analyysin lisäksi pH on tärkeä myös muissa analyyseissä, erityisesti erilaisissa titrauksissa. (Mantech 2016.)

Veden pH-arvon määrittämiseen on monia eri standardeja, joista Suomessa yleisin on SFS 3021 Veden pH-arvon määrittäminen. Tämän menetelmän periaatteena on määrittää pH potentiometrisesti pH-mittarilla, joka sisältää lasi- ja vertailuelektrodin (SFS 3021 1979). pH mitataan näytteestä suoraan pH-elektrodilla, jolla voidaan saada yleensä arvoja 0 ja 14 väliltä. Elektrodi mittaa liuoksen ja vertailuelektrodin jännite-eroa. Jännite-eroa verrataan kalibroitaisuoraan, jolloin saadaan vetyionien (H^+) konsentraatio. (Mantech n.d.d.) Standardi soveltuu kaikille vesille, mutta sen käytössä tulee huomioida käytössä olevan elektrodin mittausalue (SFS 3021 1979).

Lämpötila vaikuttaa pH-arvoon kahdella tavalla: näytteen dissosioitumiseen ja elektrodin elektrodipotentiaaliin (SFS 3021 1979). Lämpötilan noustessa vesimolekyylien lämpöliike lisääntyy ja veden ionisaatio kasvaa. Tällöin vetyionien määrä kasvaa ja pH laskee. Vastaavasti lämpötilan laskiessa vetyionien määrä vähenee ja pH nousee. (Westlab 2017.) Näytteen dissosioitumisen riippuvuus lämpötilasta on erilaista eri näytteillä, joten laboratorioissa pH-arvo tulee mitata 25 ± 2 °C:ssa, jolloin tulokset ovat vertailtavissa (SFS 3021 1979). Lisäksi pH-elektrodi on tärkeää kalibroida samassa lämpötilassa kuin näytteet analysoidaan, jotta tuloksista saadaan luotettavampia. Merkittäviä pH:n muutoksia tulee, kun lämpötila vaihtelee vähintään 8 °C:tta. (Mantech 2016.)

pH-arvo tulisi mitata näytteistä mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen. Mittaukseen asti näytteet säilytetään viileässä ja pimeässä (SFS 3021 1979). Luonnonvesiä voidaan säilyttää korkeintaan vuorokausi ilmattomasti ja täyteen täyttyssä pullossa 1–5 °C:ssa (Näykki & Väisänen 2016, 43).

Mittauksessa näytteet lämmitetään 25 °C:een lämpöhauteessa. pH-elektrodi tulee kalibroida puskuriliuoksilla ennen näytteiden mittausta. Puskuriliuosten pH olisi hyvä valita niin, että näytteen pH-arvo asettuu puskuriliuosten pH:n väliin sekä puskuriliuosten pH eroaisi toisistaan vähintään 2 pH-yksikköä. Näytteiden ja puskuriliuosten lämpötilan tulisi olla mahdollisimman lähellä toisiaan, ero korkeintaan 2 °C:tta. (SFS 3021 1979.)

Menetelmää voivat häiritä alkalimetallit, jos näytteen pH on yli 10. Tätä kutsutaan natriumvirheeksi ja tällöin pH-arvoksi saadaan liian pieni tulos. Häiriötä voidaan

korjata käyttämällä pienen natriumvirheen omaavaa elektrodia tai laskemalla tulos käytössä olevan lasielektrodin ominaisella korjauskaavalla. (SFS 3021 1979.)

Mittausta voivat häiritä myös ilmassa olevat haihtuvat hapot tai emäkset, jotka imeytyvät näytteeseen. Mittauksen aikana näytteestä voi myös poistua happamia tai emäksisiä kaasuja. Erityisesti pienen puskurikyvyn vähäelektrolyyttisissä näytteissä tällainen imeytyminen tai poistuminen voi vaikuttaa tulokseen huomattavasti. Jätevedet, jotka sisältävät rasvaa, öljyä, valkuaisaineita ja muita niukasti liukenevia orgaanisia aineita, voivat muuttaa elektrodin herkkyyttä kerrostamalla elektrodin pinnalle. (SFS 3021 1979.)

2.2 Johtokyky

Sähkönjohtavuus kuvaa vedessä olevien ionien kuljettamaa sähkövirtaa. Se riippuu ionien konsentraatiosta ja luonteesta sekä liuoksen lämpötilasta ja viskositeetista. Yksikkönä on siemens metriä kohden, S/m, mutta yleisesti käytetään mS/m. (SFS-EN 27888 1994.)

Sähkönjohtavuuden standardi SFS-EN 27888:1994 (Veden laatu. Sähkönjohtavuuden määrittäminen) soveltuu kaiken tyyppisten vesien johtokyvyn mittaamiseen. (SFS-EN 27888 1994.) Analyysi on yksinkertainen, nopea ja luotettava ja se voidaan helposti yhdistää muiden analyysien kanssa. Analyysiin ei tarvitse paljoa välineitä, koska mittaus tehdään suoraan näytteestä. (Mantech 2020.)

Johtokykyelektrodi koostuu kahdesta liuoksessa olevasta levystä, joiden läpi johdetaan jännite. Liuoksessa olevat ionit vetävät puoleensa vastakkaisen varauksen levyä ja liikkuvat levyjen välissä riippuen liuoksen resistanssista. Johtokyky ilmaistaan sähkövastuksen käänteislukuna yksikössä mikrosiemens (μS). Johtokyky mittari kalibroidaan kaliumjodidistandardiliuoksella, jolloin näytteen tulos voidaan lukea suoraan mittarilta. (Mantech n.d.c.)

Teoriassa puhtaan veden johtokyky pitäisi olla nolla. Kuitenkin veden hydrolyysi ja kaasujen absorptio voivat aiheuttaa pienen johtokyvyn. Johtokyky kuvaa liuoksen kaikkien ionien aiheuttamaan jännite-eroa eikä sillä voida erottaa mitä ioneja näyte sisältää. (Mantech 2020.)

Johtokyky on lämpötilariippuvainen. Johtokyky nousee, kun lämpötila nousee. Lämpötilakerroin saadaan kaavalla

$$\alpha_{\theta,25} = \frac{1}{\gamma_{25}} \left(\frac{\gamma_{\theta} - \gamma_{25}}{\theta - 25} \right) \cdot 100, \quad (2)$$

missä θ ja 25 ovat lämpötiloja celsiusasteina ja γ_{θ} ja γ_{25} ovat niitä vastaavien johtokykyjen arvoja. Jotta tulokset ovat vertailukelpoisia, täytyy eri lämpötiloissa mitatut näytteet kertoa lämpötilakorjauskertoimella. Referenssilämpötilana pidetään tavallisesti 25,0 °C:tta. Lämpötilakorjauskerroin saadaan kaavalla

$$\gamma_{25} = \frac{\gamma_{\theta}}{1 + \left(\frac{\alpha}{100} \right) (\theta - 25)}, \quad (3)$$

missä α on lämpötilakerroin, γ_{θ} on johtokyky mitatussa lämpötilassa ja θ on mitauslämpötila (°C). Useimmissa laitteissa tulos kerrotaan automaattisesti lämpötilakorjauskertoimella, jolloin tulos voidaan lukea suoraan laitteelta. Kalibrointi tulee kuitenkin suorittaa referenssilämpötilassa (25±0,1 °C). (SFS-EN 27888 1994.)

Johtokyvyn mittaukseen on erilaisia elektrodeja, joilla on erilaisia mittausalueita. Elektrodissa voi olla virtaus- tai upotustyyppinen johtokykykenno tai elektrodi voi olla imutyyppinen. Elektrodin lisäksi mittaukseen tarvitaan lämpömittari ja lämpöhaude. (SFS-EN 27888 1994.)

Sähkönjohtavuus olisi hyvä mitata mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen. Tällöin ilman hiilidioksidi, ammoniakki tai näytteen biologinen toiminta muuttavat tulosta mahdollisimman vähän. Näytteenoton jälkeen näytteet tulee säilyttää viileässä ja pimeässä. (SFS-EN 27888 1994.) Luonnonvesiä voidaan säilyttää korkeintaan vuorokausi 1–5 °C:ssa (Näykki & Väisänen 2016, 43).

Mittaukseen aiheuttaa häiriötä erilaiset heikosti veteen liukenevat orgaaniset yhdisteet. Sähköjännite kulkee helposti useimpien epäorgaanisten yhdisteiden läpi, mutta se läpäisee heikosti orgaanisia liuottimia kuten alkoholeja ja öljyä. (Mantech 2020). Runsaasti rasvaa tai öljyä sisältävät näytteet voivat myös liata elektrodia ja aiheuttaa siten häiriötä mittaukseen. Ilman hiilidioksidi ja ammoniakki vaikuttavat näytteisiin, joiden johtokyky on alle 1 mS/m. Häiriötä voivat aiheuttaa myös elektrodin pinnalle kertyvät ilmakuplat. (SFS-EN 27888 1994.)

2.3 Sameus

Sameus kuvaa nesteen läpinäkyvyyden heikkenemistä, minkä aiheuttaa nesteessä oleva liukenematon aine. Sameusanalyysi perustuu standardiin SFS-EN ISO 7027 (Veden laatu. Sameuden määrittäminen). Sameus voidaan määrittää puolikvantitatiivisilla menetelmillä, joita ovat näkösyvyyden mittaus testiputken tai -levyn avulla tai kvantitatiivisilla menetelmillä käyttäen optisia sameusmittareita. Sameusmittarit perustuvat joko hajaantuneeseen säteilyyn tai säteilyvirran vähenemiseen. (SFS-EN ISO 7027 2000.)

Näytteessä olevien liuenneiden aineiden aiheuttama värjäämä absorboi eli väimentää näytteen läpi kulkevaa säteilyä. Näytteessä olevat liukenemattomat hiukkaset absorption lisäksi diffusoivat eli hajottavat säteilyä. Säteilyn aallonpituus ja mittauskulma vaikuttavat hajaantuneen säteilyn voimakkuuteen. Hajautumiseen vaikuttaa lisäksi näytteessä olevien hiukkasten muoto ja optiset ominaisuudet sekä hiukkaskokojakauma. Läpäisseen säteilyn arvo riippuu vastaanottimen aukkokulmasta. Optisissa sameusmittareissa hajaantuneen säteilyn aallonpituutena käytetään 860 nm. (SFS-EN ISO 7027 2000.)

Sameuden mittaustuloksen yksikkö riippuu käytettävästä menetelmästä. Optisilla mittareilla yksikkönä on yleensä NTU (Nephelometric Turbidity Units). Tällöin hajaantunut säteily mitataan 90 asteen kulmassa valonlähteeseen nähden. FTU (Formazin Turbidity Units) on vastaava kuin NTU, mutta siinä standardien kontrolliaineena on aina käytetty formasiinia. Jos hajaantunut säteily mitataan 180

asteen kulmassa valonlähteeseen nähden, yksikkönä on FAU (Formazin Attenuation Units). Myös monia muita yksiköitä on käytössä. (Hach 2022, Tip Biosystems n.d.)

Sameuden määrittäminen on hyvä tehdä mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen, viimeistään 24 tunnin kuluttua. Tällöin näytteen mahdollinen orgaaninen aktiivisuus ei muuta tulosta. Näytteet säilytetään viileässä ja pimeässä ja mittaaminen tapahtuu huoneenlämpöisistä näytteistä. (SFS-EN ISO 7027 2000.) Luonnonvesiä voidaan säilyttää vuorokausi 1–5 °C:ssa ilman, että tulos muuttuu merkittävästi (Näykki & Väisänen 2016, 43).

3 VESIMATRIISIT

Erilaisia vesimatriiseja ovat mm. talous-, uima-allas-, luonnon-, prosessi- ja jätevedet. Luonnonvesiin kuuluu erilaiset vesistöjen vedet kuten jokien ja järvien vedet sekä pohjavedet (Eurofins n.d.b). Jätevedet voivat olla kunnallisia yhdyskuntajätevesiä tai teollisuuden jätevesiä (Eurofins n.d.a).

3.1 Talousvesi

Talousvedeksi määritellään vesi, jota käytetään tai toimitetaan vähintään 10 m³ päivässä tai vähintään 50 henkilön tarpeisiin. Talousvettä käytetään ihmisten käyttöön tarkoitettujen tuotteiden tai aineiden valmistukseen, jalostukseen, säilytykseen ja markkinoille saattamiseen. Sitä käytetään tai toimitetaan talousvetenä osana julkista tai kaupallista toimintaa. Talousvedeksi määritellään myös vesi, joka toimitetaan pulloissa, säiliöissä tai tankeissa. (Finlex 2015, 2 §.)

Talousveden valvontatutkimukset tulee tehdä SFS-EN- tai ISO-standardien mukaisia menetelmiä käyttäen ja tutkimuslaboratorion tulee täyttää terveydensuojelulain 49 a §:n mukaiset edellytykset (Finlex 2015, 14–15 §). Talousveden laatusuosituksissa veden pH tulee olla 6,5–9,5 pH-yksikköä ja vesi ei saa olla syövyttävää. Talousveden sameudelle ei ole numeerista laatusuositusta, mutta vedessä ei saa olla epätavallisia muutoksia ja sen pitää olla käyttäjien hyväksyttävissä. Kuitenkin pintaveden käsittelylaitokselta lähtevän veden sameudessa pitäisi pyrkiä alle 1 NTU:n sameuksiin. Johtokyky saa olla enintään 2500 µS/cm eli 250 mS/m ja vesi ei saa olla syövyttävää. Pulloissa ja säiliöissä myytävän talousveden pH tulee olla 4,5–9,5. Sameuden ja johtokyvyn laatuvaatimukset ovat samat kuin muulle talousvedelle asetetut laatuvaatimukset. (Finlex 2015, liite 1.)

3.2 Uima-allasvesi

Allasvesiksi määritellään kaikki uimahallien, kylpylöiden, vesipuistojen, virkistys-, kuntoutus- tai hierontalaitosten ja muiden vastaavien laitosten sisällä ja ulkona

olevien yleisten altaiden vedet. Allas voi olla julkinen tai yksityinen, johon yleisöllä on pääsy ilmaiseksi tai maksua vastaan. (Finlex 2002, 1–2 §.) Allasvedet pitää määrittää standardien mukaisesti kuten talousvedet, jolloin voidaan varmistua tulosten luotettavuudesta (Finlex 2002, 5 §). Allasvesiasetuksen mukaiset viranomaistutkimukset pitää tehdä Eviran (nykyisen Ruokaviraston) hyväksymissä laboratorioissa. Laboratorioiden täytyy osoittaa tulosten luotettavuus ja laboratorion asiantuntevuus säännöllisin väliajoin. (Valvira 2017, 52.) Allasvesien laatuvaatimuksina on pH:lle 6,5–7,6 pH-yksikköä ja sameudelle $\leq 0,4$ NTU (Finlex 2002, liite 1). pH tulisi kuitenkin pyrkiä pitämään 6,8 ja 7,2 välillä, jolloin kloorilla on optimaalinen desinfiointikyky (Valvira 2017, 29–31).

3.3 Muut vedet

Suomen vesistöt ovat yleensä lievästi happamia, pH yleensä 6,5–6,8. Vesien eliöstö on kuitenkin sopeutunut elämään 6,0–8,0 pH-alueella. Vesistöissä on puskurisysteemi, joka vastustaa pH:n muutoksia ja siten tasoittaa pH:n vaihteluita. Talvella pH on hieman alhaisempi kuin kesällä ja kesäisin alusvesi on yleensä happamampaa kuin päällysvesi. (Oravainen 1999, 12.)

Sähkönjohtavuus on sisävesissä yleensä matala, 5–10 mS/m. Sähkönjohtavuutta lisää sisävesissä natrium, kalium, kalsium, magnesium, kloridit ja sulfaatit. Yleisesti Suomen sisävedet ovat vähäsuolaisia ja niiden puskurointikyky on heikkoa. Jätevesien johtokyky on tyypillisesti 50–100 mS/m, joten päästessään vesistöihin ne nostavat vesistöjen johtokykyä. Myös voimakkaasti viljellyillä alueilla johtokyky nousee hieman peltolannoituksen aiheuttamana. Merivesien johtokyky on selvästi korkeampi, noin 1000–1200 mS/m, koska vesi on runsassuolaista. (Oravainen 1999, 10–11.)

Vesistöjä pidetään kirkkaina, jos sameus on pienempi kuin 1,0 NTU. Lievästi samean vesistön sameus on 1–5 NTU. Tätä sameutta ei vielä nähdä selvästi silmillä ja yleensä lievästi rehevöityneet järvet ovat lievästi sameita. Joet ovat tyypillisesti sameampia kuin järvet, koska niissä eroosio on voimakkaampaa. Kevättulvien aikaan jokien sameus voi olla jopa yli 100 NTU. (Oravainen 1999, 8.)

4 VALIDOINTI

Validoinnilla osoitetaan menetelmän sopivuus aiottuun käyttötarkoitukseen. Validointi on tärkeä tulosten luotettavuuden kannalta. Validoinnissa määritetään erilaisia validointiparametrien arvoja. Validointiparametrejä ovat esimerkiksi mittausalue, toteamis- ja määrittäysraja, poikkeama, toistettavuus, uusittavuus ja mittausepävarmuus. Validointiparametrien avulla arvioidaan menetelmän suorituskykyä ja soveltuvuutta tiettyyn tarkoitukseen. Joissain tapauksissa validoinnissa tulee huomioida myös viranomaisvaatimukset. (Ehder 2005, 25.)

Standardimenetelmille riittää validoida keskeisimmät parametrit, määrittäysraja ja mittausepävarmuus. Laboratorion sisäiset menetelmät tulisi validoida kattavammin. Jotta menetelmät voidaan akkreditoida, ne täytyy ensin validoida. Menetelmät tulee aina validoida uudestaan, mikäli niihin tehdään merkittäviä muutoksia tai otetaan uusi analyysilaitte käyttöön. Uuden analyysilaitteen käyttöönotossa selvitetään ero aikaisemmin käytössä olleeseen laitteeseen. (Näykki & Väisänen 2016, 18.)

4.1 Mittausalue

Mittausalue on mittasuureen arvojen joukko, jolla mittalaitteen virheen tulisi pysyä spesifioituissa rajoissa. Mittausalueella tarkoitetaan yleensä lineaarista aluetta. Menetelmä on lineaarinen tietyllä alueella, kun se antaa hyväksyttävän lineaarisen korrelaation tulosten ja näytteiden tutkittavan aineen pitoisuuden välille. Lineaarinen alue määritetään standardisuoran avulla, jossa on suositeltavaa käyttää vähintään viittä eri pitoisuuden omaavaa jäljitettävää näytettä. Näytteiden pitoisuuksien tulee kattaa koko vaadittava mittausalue ja jokaisella pitoisuudella on suositeltavaa suorittaa useampia toistoja. Tuloksista laaditaan suora, josta voidaan silmämääräisesti arvioida lineaarinen alue. (Ehder 2005, 28–29.)

Lineaarisuutta tarkastellaan myös residuaalien avulla. Residuaalit ε saadaan laskettua standardisuoran avulla seuraavasti:

$$\varepsilon = y_i - \hat{y}_i, \quad (4)$$

missä y_i on mitattuja y-arvoja ja \hat{y}_i on standardisuoralta laskettuja y-arvoja. Kun standardisuoran yhtälö on muotoa $y = ax + b$, saadaan \hat{y}_i laskettua seuraavasti:

$$\hat{y}_i = a \cdot x_i + b, \quad (5)$$

missä x_i on standardin tunnettu pitoisuus. Residuaaleista piirretään kuvaaja x:n funktiona. Kuvaajan pisteiden tulisi jakautua tasaisesti x-akselin molemmin puolin, jolloin standardisuora on lineaarinen. (Mäkinen yms. 1996, 18.)

4.2 Määritysraja

Määritysraja on pitoisuusalaraja matriisissa mitattuna, jolle voidaan esittää epävarmuusarvio. Se todetaan käyttämällä sopivaa mittanormaalia tai vertailunäytettä. (Ehder 2005, 30.) Määritysrajassa huomioidaan astioista ja reagensseista tulevat mahdolliset kontaminaatiot (Näykki & Väisänen 2016, 21).

Yleisesti määritysraja määritetään käyttämällä nollanäytteiden tai pienen pitoisuuden omaavien näytteiden hajontaa. Määritysraja lasketaan usein keskihajonnan monikertana. (Näykki & Väisänen 2016, 21.) Keskihajontaa varten analysoidaan vähintään kymmenen nollanäytettä tai pienen pitoisuuden omaavaa näytettä ja määritysraja on 10 kertaa tämä keskihajonta (Näykki & Väisänen 2016, 30). Määritysraja voidaan laskea myös muilla kaavoilla, esimerkiksi seuraavasti:

$$LOQ = \text{keskiarvo} + 10 \cdot \text{keskihajonta}. \quad (6)$$

Kertoimen 10 tilalla voi olla myös 5 tai 6. (Mäkinen yms. 1996, 30.)

4.3 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus kuvaa mitatun suureen arvojen oletettua vaihtelua. Se koostuu yleensä useasta eri osasta. Mittaukseen tuo epävarmuutta mm. näytteenotto,

matriisin vaikutus, ympäristöolosuhteet, massan ja tilavuuden määrittämisen epävarmuudet, mittausmenetelmän epävarmuus ja tekijän aiheuttama epävarmuus. Mittausepävarmuuden avulla voidaan arvioida, onko tuloksen tarkkuus riittävä päätöstenteeon kannalta tai vertailla laboratorioden tuloksia keskenään. (Ehder 2005, 18–19.)

Mittausepävarmuus antaa raja-arvot, joiden sisällä mittaustuloksen oletetaan olevan tietyllä todennäköisyydellä. Se lasketaan tilastollisilla menetelmillä tai käyttäen kokemusta, kirjallisuustietoa ja valmistajan antamia tietoja. (Ehder 2005, 18–19.) Mittausepävarmuutta voidaan arvioida satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen avulla. Satunnaisvirhe arvioidaan näytteiden rinnakkaismääritysten hajonnan avulla. Systemaattinen virhe saadaan selville kontrollinäytteiden tai vertailumateriaalien avulla. (Mäkinen yms. 1996, 53.) Analyttisessä kemiassa mittausepävarmuus ilmaistaan yleensä laajennettuna epävarmuutena, mikä tarkoittaa, että noin 95 % saaduista tuloksista on mittausepävarmuuden sisällä. (Ehder 2005, 18–19.)

Laajennettu mittausepävarmuus U saadaan kaavalla

$$U = \sqrt{uRw^2 + ubias^2} \cdot 2, \quad (7)$$

missä uRw on laboratorion sisäinen uusittavuus eli satunnaisvirhe ja $ubias$ on laboratorion poikkeama eli systemaattinen virhe. Kertoimen 2 paikalla voi olla myös muu luku. 95 %:n luottamusväliä vastaa kerroin 2. Kun kontrollinäytteet eivät ole täysin matriisin kaltaisia, satunnaisvirhettä arvioidaan kontrollien ja varsinaisten näytteiden rinnakkaismääritysten avulla. Tällöin satunnaisvirhe uRw saadaan kaavalla

$$uRw = \sqrt{R_1^2 + R_2^2}, \quad (8)$$

missä R_1 on kontrollien RSD eli suhteellinen keskihajonta ja R_2 on rinnakkaismääritysten keskihajontojen keskiarvo. R_1 saadaan kaavasta

$$R_1 = RSD_1 = \frac{\text{keskihajonta}}{\text{keskiarvo}} \cdot 100 \%. \quad (9)$$

Rinnakkaismääritysten keskihajonnat lasketaan kaavalla

$$RSD_2 = \frac{\frac{|tulos_1 - tulos_2|}{1,128}}{\text{tulosten keskiarvo}} \cdot 100 \%. \quad (10)$$

Saaduista RSD_2 -arvoista lasketaan keskiarvo, jolloin saadaan R_2 -termi. (Eurofins 2021b.)

Systemaattisen virheen arviointi tulee tehdä usealla eri pitoisuusalueella (Mäkinen yms. 1996, 57). Systemaattinen virhe $ubias$ saadaan kaavalla

$$ubias = \sqrt{RMS_{bias}^2 + uCref^2}, \quad (11)$$

missä RMS_{bias} ottaa huomioon saadun tuloksen ja vertailunäytteen tuloksen erotuksen ja $uCref$ ottaa huomioon vertailunäytteen mittausepävarmuuden. RMS_{bias} eli harhan neliöllinen keskiarvo saadaan kaavalla

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}}, \quad (12)$$

missä n on toistojen lukumäärä ja $bias$ eli poikkeama saadaan kaavalla

$$bias = \frac{\text{saatu tulos} - \text{vertailunäytteen tulos}}{\text{vertailunäytteen tulos}} \cdot 100 \%. \quad (13)$$

Vertailunäytteiden mittausepävarmuus huomioidaan $uCref$ -termillä, joka saadaan kaavalla

$$uCref = \frac{\sum \frac{\text{vertailukokeen mittausepävarmuus}}{1,96}}{n}, \quad (14)$$

missä n on vertailunäytteiden lukumäärä. (Eurofins 2021b.)

Mittausepävarmuus ilmoitetaan tuloksen perässä \pm -merkin jälkeen joko lukuarvona tai prosentteina (Näykki & Väisänen 2016, 22). Määritysrajan lähellä mittausepävarmuus tulisi ilmoittaa absoluuttisena lukuarvona ja suuremmissa pitoisuuksissa prosentteina, jotta mittausepävarmuusfunktio on jatkuva koko pitoisuusalueella. Ympäristöhallinnon laatusuosituksissa luonnonvesien mittausepävarmuus ei sisällä näytteenotosta aiheutuvaa epävarmuutta. (Näykki & Väisänen 2016, 31–32.)

5 TYÖN SUORITUS

Työn kokeellinen osuus suoritettiin validointisuunnitelman mukaisesti (Olli & Ruokanen 2021). Johtokyvyille ja sameudelle määritettiin mittausalueet, määrittäysrajat ja mittausepävarmuudet ja pH:lle määritettiin vain mittausepävarmuus. Validoinnissa oli käytössä sekä kaupallisia että itse valmistettuja standardeja ja kontroleja. Lisäksi käytettiin laajasti eri matriiseja olevia asiakkaiden näytteitä.

5.1 Analysaattori

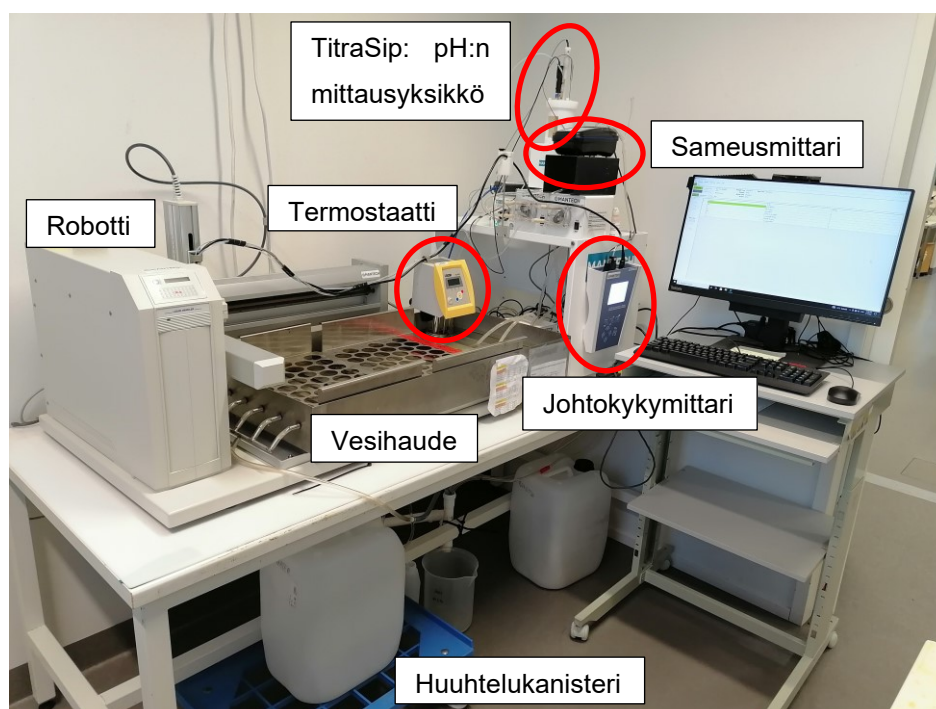
Mantechin automaattisilla titraus ja multi-parametrianalyysaattoreilla voidaan analysoida monia erilaisia analyysejä vesi-, maa- ja elintarvikenäytteistä. Analyysejä ovat muun muassa pH, sameus, alkaliniteetti, asiditeetti, johtokyky, happi ja väri. Analysaattorissa on erillisiä mittalaitteita eri analyyseille riippuen mitä analyysejä halutaan määrittää. Analysaattorilla voidaan määrittää kerralla jopa viisi analyysiä yhdestä näytteestä. (Mantech n.d.e.)

Mantech MT-100 -analysaattorissa käytetään 50 ml:n näyteastioita ja näytepaikkoja on käytössä 81. Analysaattorissa on erilliset mittalaitteet pH:lle, johtokyvyille ja sameudelle. Taulukossa 1 on käytössä olevat analysaattorin osat.

TAULUKKO 1. Analysaattoriin kuuluvat osat

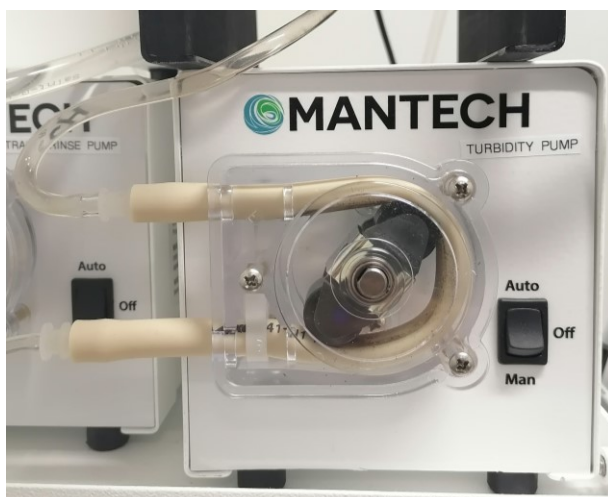
Osa	Tehtävä
AutoMax197 Autosampler	Automaattinen näytteenotin, robotti
Rinse Pump	Pumppu huuhteluaseman huuhtelua varten
TitraSip	pH:n mittausyksikkö
IntelliDose	Näytteenannostelija TitraSipiin
IntelliPump	Pumppu TitraSipin huuhtelua varten
pH Electrode	pH-elektrodi
Stirrer rod	TitraSipin sekoittaja
Thermistor Probe	TitraSipin lämpötila-anturi
Turbidity T10 Meter	Sameusmittari
Turbidity Dosing Pump	Sameusmittarin pumppu huuhtelua ja näytteesyöttöä varten
Conductivity Meter	Johtokyky mittari
Conductivity Probe	Johtokykyelektrodi
Stirrer rod	Sekoittaja

Lisäksi analysaattoriin kuuluu vesihaude, termostaatti, huuhtelukanisteri ja letkuja huuhteluita ja näytteesyöttöä varten. Kuvassa 1 on analysaattori.



KUVA 1. Analysaattori

Käytössä olevat pumput TitraSipin näytteensyöttöä lukuun ottamatta ovat niin kutsuttuja peristalttisia pumppuja (kuva 2). Pumpun sähkömoottori pyörittää roottorissa olevia rullia, jotka puristavat letkua pumpun sisäpintaa vasten. Tällöin letkussa oleva liuos syrjäytyy ja liikkuu letkussa eteenpäin. Letkun palautuessa puristuksesta syntyy alipaine, jonka avulla liuosta imetään letkun sisälle. Nämä vaiheet toistuvat, jolloin liuosta saadaan pumpattua. Roottorin kierrosnopeutta muuttamalla voidaan säädellä pumpun tehoa. (ProMinet n.d.)

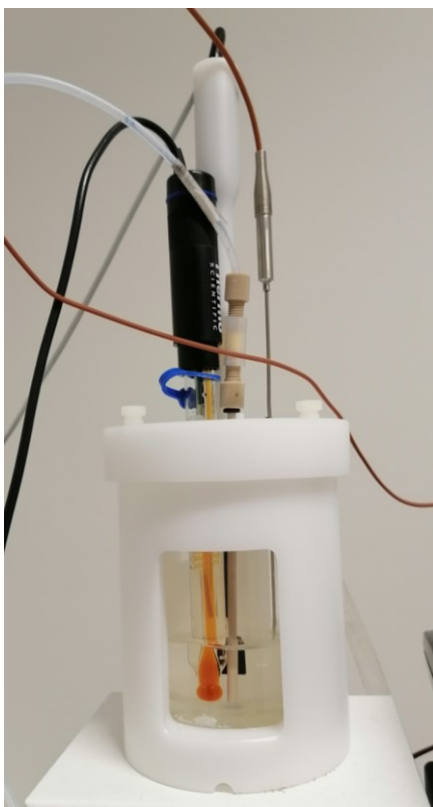


KUVA 2. Peristalttinen pumppu

Analysaattorilla voidaan mitata yksittäisiä analyysejä, kaikki kolme analyysiä tai näiden yhdistelmiä. Analysaattori mittaa ensin johtokyvyn suoraan näyteastiasta, minkä jälkeen pumppaa näytteen sameusyksikön läpivirtauskyvetiin ja lopuksi näyte pumpataan pH:n TitraSip-yksiköön.

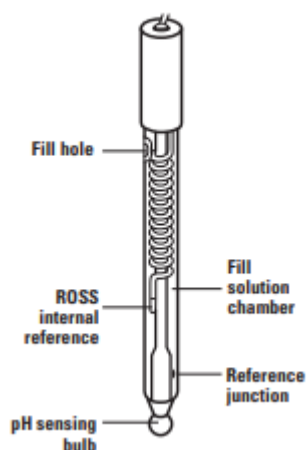
5.1.1 pH-yksikkö

pH mitataan TitraSip-yksikössä. Titrasip koostuu lasiastiasta, jonka ulkopuolella kiertää vesihauteesta tulevaa lämmintä vettä (kuva 3). Titrasiin pumpataan näytettä IntelliDose-näytteenannostelijalla ja sen huuhteluun käytetään peristalttista pumppua. IntelliDose-pumppua voidaan käyttää myös titrauksiin. Lisäksi Titrasiin on pH-elektrodi, sekoittaja ja lämpötila-anturi. Titrasipin lasiastia tyhjenetään sen pohjassa olevasta aukosta painovoiman avulla.



KUVA 3. TitraSip-yksikkö, jossa on pH-elektrodi, näytteensyöttöletku, sekoittaja ja lämpötila-anturi

pH määritetään Thermo Scientific Orion ROSS Ultra combination pH-elektrodilla (kuva 4). Elektrodin mittausalueena on 0–14 pH-yksikköä ja lämpötila-alueena 0–100 °C:tta. Lasielektrodi ei sisällä hopeaa tai elohopeaa, joten se soveltuu myös proteiineja, sulfideja ja TRIS-yhdisteitä sisältäviin näytteisiin. Elektrodin tulos stabiloituu 0,01 tarkkuuteen alle 30 sekunnissa. Elektrodi on täytetty kaupallisella 3 M KCl-liuoksella. Mittauksen aikana täyttöaukko pitää olla auki, jotta liuos virtaa oikein elektrodin sisällä. Kalibroinnissa on tärkeää, että kalibrointiliuokset ja näytteet ovat samassa lämpötilassa. Kalibrointi suoritetaan puskuriliuoksilla, joista yhden olisi hyvä olla lähellä isopotentialista pistettä eli pH-arvoa 7. Muut liuokset tulee valita mitattavien näytteiden mukaisesti, jotta näytteiden pH asettuisi kalibrointisuoralle. Puskuriliuosten pH:n tulisi erota 1–4 pH-yksikköä toisistaan. (Thermo Scientific 2014, 4, 8–11.)



KUVA 4. pH-elektrodi (Thermo Scientific 2014, 7)

5.1.2 Johtokykymittari

Johtokyky määritetään Mantechin elektrodilla, joka on yhteydessä 4510 Conductivity Meter -laitteeseen (kuva 5). Lasielektrodissa on platinalevyt ja sisäinen lämpötila-anturi (Mantech n.d.a). Johtokyky määritetään suoraan näyteastiasta ja elektrodin lisäksi määrittämisessä käytetään sekoittajaa. Laittevalmistajan määrittelemä mitta-alue johtokyvylle on 0–1290 mS/m (Olli & Ruokanen 2021).



KUVA 5. Johtokyvyn 4510 Conductivity Meter -laite

5.1.3 Sameusmittari

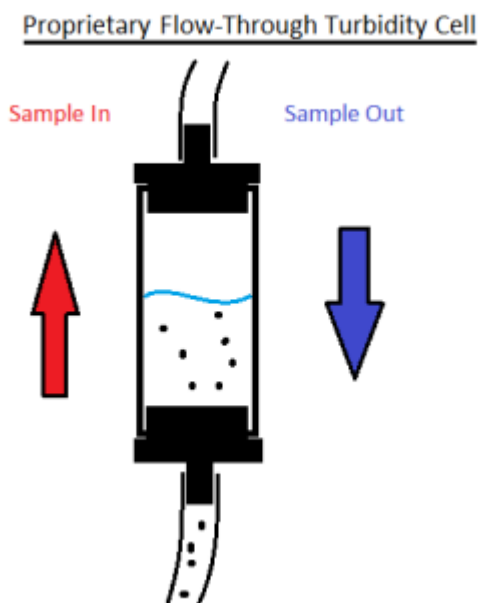
Sameus määritetään Turbidity T10 Meter –laitteella (kuva 6). Sameus mitataan liuoksessa olevien suspendoituneiden hiukkasten määränä nefelometrisenä sameusyksikkönä (NTU). Lampun valo johdetaan näytteeseen, josta se siroaa ja mitataan 90 asteen kulmassa valonlähteeseen nähden. Näytteessä olevan värin vaikutus minimoidaan käyttämällä valonlähteenä infrapunavaloa. (Mantech n.d.b.) Automaattiseen MT-100-analysaattoriin liitettynä sameusmittarissa käytetään läpivirtauskyvettä (Mantech 2019a). Laittevalmistajan määrittelemä mittausalue mittarille on 0–100 NTU (Olli & Ruokanen 2021).



KUVA 6. Sameuden Turbidity T10 Meter -laite

Mantechin läpivirtauskyvetissä kyvetin täyttö ja tyhjennys tapahtuvat samasta aukosta (kuva 7). Tällöin samalla pumpulla voidaan sekä täyttää että tyhjentää kyvetiä, kunhan pumpun suuntaa vaihdetaan. Näyte pumpataan kyvetiin kyvetin pohjalta, jolloin muodostuvien kuplien määrä on mahdollisimman vähäinen verrattuna yleisiin läpivirtauskyvetteihin, joissa näyte pumpataan kyvetiin yläpuolelta. Pohjalla olevan aukon ansiosta kyvetiä pystytään tyhjentämään kokonaan ennen huuhtelua, kun yleisimmät kyvetit eivät tyhjene koskaan kokonaan. Täydellisellä tyhjentämisellä varmistetaan, että kaikki näytteen sisältämät partikkelit

poistuvat kyvetistä. Kyvetin huuhtelu tapahtuu vastaavasti kuin näytteen pumpaus ja tyhjennys. Kyvetin etuna on myös pienempi näytteen ja huuhteluveden määrä verrattuna yleisempiin läpivirtauskyvetteihin. (Mantech 2019b.)



KUVA 7. Mantechin läpivirtauskyvetti (Mantech 2019b)

5.2 Validoinnin parametrit

Validoinnin tavoitteet perustuvat ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle asetettuihin laatusuosituksiin (Näykki & Väisänen 2016). Lisäksi saatujen tulosten pitää vastata asiakkaiden tarpeita. Taulukossa 2 on talousvesien suurimmat sallitut mittausepävarmuudet. Johtokyky- ja sameusanalyyseissä mittausepävarmuus on ilmoitettu prosentteina muuttujan enimmäisarvosta.

TAULUKKO 2. Talousveden mittausepävarmuusarvojen suurimmat sallitut arvot (Finlex 2015, liite 3)

Analyysi	Mittausepävarmuus
pH	0,2 pH-yksikköä
Johtokyky	20 % enimmäisarvosta
Sameus	30 % enimmäisarvosta

Kirkkaille luonnonvesille ja jätevesille suositellut määrittämissuoritukset ja mittausepävarmuudet on esitetty taulukossa 3. Taulukosta nähdään, että johtokyvyn ja sameuden parametrien suositukset ovat hieman tiukempia kirkkaille luonnonvesille kuin jätevedelle. pH:n mittausepävarmuuden suositukset ovat samoja molemmille matriiseille.

TAULUKKO 3. Kirkkaiden luonnonvesien ja jätevesien määrittämissuoritus- ja mittausepävarmuussuositukset (Näykki & Väisänen 2016, 33, 38, muokattu)

Analyysi	Määrittämissuoritus		Mittausepävarmuus	
	Kirkkaat luonnonvedet	Jätevesi	Kirkkaat luonnonvedet	Jätevesi
pH	-	-	±0,2	±0,2
Johtokyky	1 mS/m	2 mS/m	<4 mS/m ±0,2 >4 mS/m ±5 %	<4 mS/m ±0,4 >4 mS/m ±10 %
Sameus	0,5 NTU	1 NTU	<1 NTU ±0,2 >1 NTU ±20 %	<5 NTU ±1 >5 NTU ±20 %

Lineaarille mittausalueille tavoitteena on laitevalmistajan määrittämät alueet. Johtokyvyn tavoitteena on 0–1290 mS/m ja sameuden 0–100 NTU. Validoinnin määrittämissuoritusrajojen ja mittausepävarmuuksien tavoitteet ovat koottuna taulukkoon 4. Määrittämissuoritusrajassa tavoitteena on vähintään 15 toistomittausa. Mittausepävarmuudessa tavoitteena on vähintään 20 mittausa kontrollinäytteistä ja vähintään 10 mittausa jokaisesta matriisista. (Olli & Ruokanen 2021.)

TAULUKKO 4. Validoinnin tavoitteet (Olli & Ruokanen 2021)

Analyysi	Määrittämissuoritus	Mittausepävarmuus
pH	-	±0,2 pH-yksikköä
Johtokyky	1 mS/m	<4 ±0,2 mS/m >4 ±5 %
Sameus	0,15 NTU	<1 ±0,2 NTU >1 ±20 %

5.3 pH-mittaukset

pH-analyysin metodissa TitraSip huuhdeltiin pumpaamalla TitraSipiin ionivaihdettua vettä ja huuhteluvesi tyhjennettiin robotin ollessa huuhteluasemassa. Robotti siirtyi mitattavaan näyteastiaan ja aloitti näytteen sekoittamisen. Näytettä pumpattiin TitraSipiin, minkä jälkeen näytettä sekoitettiin. Sekoitus pysäytettiin ja mittaus alkoi. Tulos tallennettiin, kun tulos pysyi stabiilina määritettyjen parametrien mukaisesti tai viimeistään 90 sekunnin kuluessa mittauksen aloittamisesta. Mittauksen jälkeen robotti palasi huuhteluasemaan, TitraSip tyhjennettiin näytteestä ja huuhdeltiin kuten aluksi.

Tuloksen stabiloimisessa oli kaksi parametria, delta point ja delta time. Deltojen avulla määritettiin, kuinka kauan tuloksen piti pysyä stabiilina tietyssä pH-yksikön tarkkuudessa ennen tuloksen tallentamista. Stabiloitumisen parametreja vaihdeltiin ja kokeilemalla valikoitiin hyvä yhdistelmä. Parametreina käytettiin 0,001; 0,0015 ja 0,002 pH-yksikköä ja 5, 7 ja 10 sekuntia. Näytteinä käytettiin vanhoja asiakkaiden näytteitä, jotka mitattiin eri parametrien yhdistelmillä ja tuloksia verrattiin keskenään.

pH-elektrodi kalibroitiin päivittäin kaupallisilla pH 4,00; 7,00 ja 9,00 puskuriliuoksilla (Ruokanen 2021). Kalibrointi suoritettiin ohjelmistossa olevalla pH Calibration -metodilla. Ennen kalibroinnin käynnistämistä puskuriliuoksia lämmitettiin hauteessa noin 20 minuuttia, jolloin liuosten lämpötila oli noin 25 °C:tta.

Mittausepävarmuuden satunnaisvirheen arviointia varten mitattiin 24 kpl pH 6,96 ja 27 kpl pH 9,00 kaupallisia puskuriliuoksia. Mittaukset suoritettiin neljänä eri päivänä. Lisäksi mitattiin rinnakkaismäärytyksiä erilaisista asiakkaiden näytteistä. Taulukossa 5 on mitattujen näytteiden matriisien lukumäärät. Mittauksia tehtiin yhteensä 66 näytteestä.

TAULUKKO 5. pH:n rinnakkaismääritysten matriisien lukumäärät

Matriisi	Lukumäärä (kpl)
Talousvesi	9
Uima-allasvesi	17
Pohjavesi	2
Pintavesi	9
Luonnonvesi	8
Prosessivesi	1
Jäähdytysvesi	1
Jätevesi	19

Mantechin ja käytössä olevan pH-laitteen vertailua varten mitattiin asiakkaiden näytteitä rinnan käytössä olevan laitteen kanssa. Taulukossa 6 on näytteiden matriisit ja niiden lukumäärät. Yhteensä mittauksia tehtiin 136 näytteestä.

TAULUKKO 6. Matriisit ja niiden lukumäärät

Matriisi	Lukumäärä (kpl)
Talousvesi	19
Kaivovesi	1
Uima-allasvesi	21
Pohjavesi	8
Pintavesi	19
Luonnonvesi	9
Turve	2
Raakavesi	1
Prosessivesi	24
Jäähdytysvesi	1
Jätevesi	31

5.4 Johtokyky mittaukset

Johtokykyanalyysin metodissa elektrodia huuhdeltiin huuhteluasemassa pumpaamalla huuhteluasemaan ionivaihdettua vettä. Robotti siirtyi mitattavaan näyteastiaan ja aloitti näytteen sekoittamisen. Mittaustulos ja lämpötila luettiin 10 sekunnin sekoittamisen jälkeen, sekoitus sammutettiin ja robotti palasi huuhteluasemaan huuhteluun.

Johtokyky mittari kalibroitiin ennen validoinnin aloittamista ohjelmistossa olevalla Conductivity Calibration -metodilla. Kalibroinnissa mitattiin nollanäyte (ilma), 8,4 ja 141,3 mS/m kaupalliset kontrolliliuokset ja tuloksista ohjelmisto määrittäi suoran automaattisesti.

Lineaarisen mitta-alueen tarkastelua varten valmistettiin standardit vanhojen menetelmäohjeiden perusteella (Mettänen 2014; Olli 2021). Kantaliuoksena käytettiin 0,1 mol/l kaliumkloridiliuosta (KCl). Kantaliuosta varten kaliumkloridia kuivattiin 105 °C:een lämpökaapissa kahden tunnin ajan. Kuivattua kaliumkloridia punnittiin 7,4548 g:aa, se liuotettiin ionivaihdettuun veteen 1000 ml:n mittapullossa ja pullo täytettiin merkkiin. Standardeja varten kantaliuoksesta tehtiin kaksi välilaimennosta. 0,005 mol/l välilaimennos tehtiin pipetoimalla 25 ml 0,1 mol/l kantaliuosta 500 ml:n mittapulloon ja täyttämällä mittapullo merkkiin. Vastaavasti 0,0005 mol/l olevaan välilaimennokseen pipetoitiin 20 ml kantaliuosta 200 ml:n mittapulloon. Kaikki laimennokset tehtiin ionivaihdettuun veteen. Standardien pitoisuudet ja pipetointilavuudet on esitetty taulukossa 7. Pienintä eli 0,747 mS/m standardia mitattiin kuusi kertaa ja muita pitoisuuksia kahdeksan kertaa. Mittaukset suoritettiin kolmena eri päivänä, jotta nähtiin hieman päivien välistä vaihtelua.

TAULUKKO 7. Standardien pitoisuudet

Pitoisuus (mol/l)	Sähkönjohtavuus (mS/m)	Laimennoksessa käytettävän liuoksen pitoisuus (mol/l)	Laimennos (ml/ml)
0,00005	0,747	0,0005	20/200
0,0001	1,494	0,0005	100/500
0,0005	7,4	0,005	50/500
0,001	14,7	0,005	100/500
0,005	72	0,1	25/500
0,01	142	0,1	50/500
0,02	277	0,1	100/500
0,05	670	0,1	100/200
0,1	1290	0,1	Suoraan

Määrittämissä varten valmistettiin 0,747 mS/m standardiliuos pipetomalla 10 ml 0,005 mol/l KCl-välilaimennosta 1000 ml:n mittapulloon ja täyttämällä pullo ionivaihdetulla vedellä merkkiin. Mittauksia tehtiin kahtena päivänä yhteensä 35 kpl. Eri sarjojen määrittämissä varten valmistettiin eri kantaliuoksista, jolloin minimoitiin kantaliuoksesta aiheutuvat mahdolliset virhelähteet. Lisäksi mitattiin nollanäytteitä eli ionivaihdettua vettä myös kahtena päivänä yhteensä 28 kpl.

Määrittämissä varten mitattiin myös 1,494 mS/m:n standardia, joka valmistettiin samasta 0,005 mol/l välilaimennoksesta kuin 0,747 mS/m standardit. 0,005 mol/l välilaimennosta pipetoitiin 20 ml 1000 ml:n mittapulloon, joka täytettiin ionivaihdetulla vedellä merkkiin. 1,494 mS/m standardin mittauksia tehtiin 18 kpl.

Mittausepävarmuuden arviointia varten mitattiin kaupallisia 8,4 ja 141,3 mS/m:n kontrolliliuoksia. 8,4 mS/m kontrolliliuoksesta mitattiin yhteensä 59 kpl ja 141,3 mS/m kontrollia 56 kpl. Mittaukset suoritettiin seitsemän viikon aikana. Lisäksi mitattiin rinnakkaismäärittämissä varten erilaisia matriiseja olevia asiakkaiden näytteitä 103 näytteestä. Mantechilla ja käytössä olevalla johtokykylaitteella mitattiin rinnan 194 asiakasnäytettä, jolloin laitteiden tuloksia voitiin vertailla. Taulukossa 8 on mitattujen matriisien lukumäärät.

TAULUKKO 8. Johtokykymittauksen matriisit ja niiden lukumäärät

Matriisi	Rinnakkaismääritykset (kpl)	Rinnan käytössä olevan laitteen kanssa (kpl)
Talousvesi	20	28
Kaivovesi	2	3
Pohjavesi	5	11
Pintavesi	24	35
Luonnonvesi	12	13
Ojavesi	0	1
Turve	1	5
Raakavesi	0	4
Prosessivesi	13	53
Jäähdytysvesi	1	1
Jätevesi	25	40

5.5 Sameusmittaukset

Sameuden metodissa läpivirtauskyvetti huuhdeltiin pumppaamalla kyvetin läpi ionivaihdettua vettä robotin ollessa huuhteluasemassa. Tämän jälkeen kyvetti tyhjennettiin pumppaamalla toiseen suuntaan, jolloin myös sameusmittarille vievä letku tyhjentyi kokonaan. Robotti liikkui näyteastiaan ja sekoitti näytettä, minkä jälkeen näytettä pumpattiin kyvetiin. Näytettä pumpattiin aina hieman liikaa, jolloin näytettä meni myös kyvetin ohi jätteeksi. Pumppaus lopetettiin hetkeksi, minkä jälkeen näytettä pumpattiin kyvetiin hieman lisää. Tällöin mahdolliset ilmakuplat saatiin mahdollisimman hyvin pois kyvetistä. Ennen tuloksen lukemista oli 45 sekunnin odotus, jotta näyte oli paikoillaan kyvetissä ja tulos voitiin lukea luotettavasti. Mittaustulos luettiin kolme kertaa. Mittauksen jälkeen kyvetti tyhjennettiin takaisin näyteastiaan ja robotti siirtyi huuhteluasemaan huuhteluun.

Sameuden lineaarista mittausaluetta tarkasteltiin mittaamalla standardeja, joiden kontrolliaineena oli formatsiini. Standardinäytteet valmistettiin kaupallisesta 4000 NTU:n kantaliuoksesta. Kantaliuoksesta valmistettiin 400 NTU:n välilaimennos pipetoimalla 10 ml kantaliuosta 100 ml:n mittapulloon ja täyttämällä mittapullo

ionivaihdetulla vedellä merkkiin. Väililaimennoksesta valmistettiin varsinaiset näytteet 100 ml:n mittapulloihin taulukon 9 mukaisesti. Laimennokset tehtiin ionivaihdettuun veteen. Standardit valmistettiin ja mitattiin kolmesti kolmena eri päivänä, jotta tuloksiin saatiin varmuutta toistomittauksilla ja tuloksia saatiin hieman eri päiviltä.

TAULUKKO 9. Standardinäytteiden valmistus

Pitoisuus (NTU)	Väililaimennoksen (400 NTU) pipetointilavuus (ml)
0,4	0,10
1,0	0,25
4,0	1
10	2,5
20	5
40	10
80	20
100	25

Sameuden määrittämissä tarkasteltiin nollanäytteiden eli ionivaihdetun veden ja määrittämissä näytteiden eli 0,15 NTU näytteiden avulla. 0,15 NTU:n näytteet valmistettiin mittausalueen tarkastelussa käytetystä 10 NTU:n standardista. 10 NTU:n standardia pipetoitiin 15 ml 1000 ml:n mittapulloon ja täytettiin ionivaihdetulla vedellä merkkiin. Määrittämissä näytteitä ja nollanäytteitä mitattiin yhteensä 33 kpl kumpaakin kolmena eri päivänä.

Sameusmittarin läpivirtauskyvetti puhdistettiin välillä ajamalla HCl-liuosta (0,1 mol/l) kolme kertaa tavallisina näytteinä. Tämän jälkeen ajettiin ionivaihdettua vettä, jotta varmistuttiin, ettei kyvettiin jäänyt HCl-liuosta. Puhdistuksen jälkeen sameusmittari kalibroitiin ajamalla nollanäyte (ionivaihdettu vesi), 0,5, 1,0 ja 10 NTU:n standardit. Standardit valmistettiin kaupallisesta 100 NTU:n kantaliuossesta, jonka kontrolliaineena oli formasiini. Kantaliuos laimennettiin ionivaihdetulla vedellä taulukon 10 mukaisesti.

TAULUKKO 10. Kalibroinnin standardiliuosten valmistus

Standardin pitoisuus (NTU)	Kantaliuoksen pipetointilavuus (ml)	Lopputilavuus (ml)
0,5	1	200
1,0	5	500
10	10	100

Mittausepävarmuuden arviointia varten mitattiin 0,4; 1,0; 4,0 ja 20 NTU:n kontrolliliuoksia. Kontrollit valmistettiin 500 ml:n mittapulloihin taulukon 11 mukaisesti kaupallisesta 100 NTU:n liuoksesta, jonka kontrolliaineena on formasiini. Laimennokset tehtiin ionivaihdettuun veteen.

TAULUKKO 11. Kontrollinäytteiden valmistus

Pitoisuus (NTU)	Kantaliuoksen (100 NTU) pipetointilavuus (ml)
0,4	2
1,0	5
4,0	20
20	100

0,4 NTU:n kontrolleja mitattiin 46 kpl, 1 NTU:n kontrolleja 34 kpl, 4 NTU:n kontrolleja 35 kpl ja 20 NTU:n kontrolleja 29 kpl. Mittaukset suoritettiin seitsemän viikon aikana.

Mittausepävarmuuden arviointia varten mitattiin lisäksi erilaisia asiakkaiden näytteitä. Rinnakkaismäärittämiä tehtiin yhteensä 57 näytteestä. Vertailua varten rinnan samoista näytteistä käytössä olevan laitteen kanssa mitattiin 94 näytteestä. Taulukossa 12 on mitattujen matriisien lukumäärät.

TAULUKKO 12. Sameusmittaukseen käytettyjen asiakkaiden näytteiden matriisit ja niiden lukumäärät

Matriisi	Rinnakkaismääritykset (kpl)	Rinnan käytössä ole- van laitteen kanssa (kpl)
Talousvesi	18	30
Kaivovesi	2	0
Uima-allasvesi	0	20
Pohjavesi	4	0
Pintavesi	17	16
Luonnonvesi	4	8
Turve	1	0
Raakavesi	0	8
Prosessivesi	11	12

6 TULOKSET

Mittaukset saatiin suoritettua validointisuunnitelman mukaisesti. Toistomääriä saatiin pääsääntöisesti hieman enemmän kuin suunnitelmassa olevat vähimmäisvaatimukset (Olli & Ruokanen 2021). Matriisien lukumääriin vaikutti se, millaisia näytteitä laboratorioon saapui. Tulosten käsittelyssä hylättiin joitain selvästi poikkeavia tuloksia, mutta toistomäärät pysyivät silti hyvinä.

6.1 pH

Ohjelmisto määrittä pH:n kalibroinnissa mittaustuloksista automaattisesti suoran, jonka lineaarisuutta tarkasteltiin silmämääräisesti. Lisäksi tarkasteltiin puskuriliuosten jännitettä (mV). Liitteen 1 kuviossa 5 on esimerkki onnistuneesta kalibrointisuorasta.

pH-mittauksessa oli suuria ongelmia tuloksen stabiloitumisen kanssa, koska ohjelmisto ei toiminut kuten sen kuuluu toimia. Aluksi tulos tallennettiin aikaan perustuen. Tämä ei kuitenkaan sopinut, koska matriisit vaihtelevat todella paljon ja tuloksen stabiloitumiseen tarvittava aika vaihtelee matriisista riippuen. Ohjelmistopäivitysten myötä stabiloituminen saatiin toimimaan ja stabiloituminen perustui delta point ja delta time arvoihin. Tuloksen stabiloinnin deltaparametrit valikoitui kokeilun perusteella. Lopullisiksi deltaparametreiksi valikoitui 0,001 pH-yksikköä ja 5 sekuntia.

Kontrollien eli kaupallisten pH 6,96 ja 9,00 puskuriliuosten tulokset ovat liitteen 2 taulukossa 22. Saaduista tuloksista laskettiin keskiarvon ja keskihajonnan avulla suhteellinen keskihajonta RSD kaavan 9 mukaisesti. pH 6,96 RSD-arvoksi saatiin

$$RSD = \frac{0,002 \text{ pH} - \text{yksikköä}}{6,960 \text{ pH} - \text{yksikköä}} \cdot 100 \% = 0,039 \%$$

Saadut keskiarvot ja keskihajonnat sekä niiden avulla lasketut RSD-arvot ovat taulukossa 13.

TAULUKKO 13. pH-kontrollien tulokset

	pH 6,96	pH 9,00
Keskiarvo	6,960	8,995
Keskihajonta	0,002	0,007
RSD (%)	0,039	0,086

pH määritettiin vain yhdellä pitoisuusalueella, joten R_1 -arvo saatiin pH 6,96 ja 9,00 kontrollien RSD-arvojen keskiarvosta. Asiakkaiden näytteistä mitatuista rinnakkaismäärityksistä laskettiin keskihajonta kaavalla 10 (liite 3, taulukko 23). Saaduista RSD_2 -arvoista laskettiin keskiarvo, jolloin saatiin R_2 -arvoksi 0,559 %. Kaavan 8 mukaisesti pH-mittauksen satunnaisvirheeksi u_{Rw} saatiin

$$u_{Rw} = \sqrt{\left(\frac{0,039 \% + 0,086 \%}{2}\right)^2 + (0,559 \%)^2} = 0,562 \%$$

Koska käytössä ei ollut varmennettuja vertailunäytteitä, systemaattista virhettä ei voitu määrittää. Laajennetun mittausepävarmuuden arvioimisessa käytettiin vain satunnaisvirheen arvoa. Tällöin kaavaa 7 mukailleen laajennetuksi mittausepävarmuudeksi saatiin

$$U = \sqrt{(0,562 \%)^2} \cdot 2 = 1,125 \%$$

Koska pH-analyysin mittausepävarmuus ilmoitetaan absoluuttisena arvona koko pitoisuusalueella, pitää saatu prosentuaalinen mittausepävarmuus muuttua absoluuttiseksi arvoiksi. Tällöin pH 5,00 absoluuttiseksi mittausepävarmuudeksi saatiin

$$U = \frac{1,125 \% \cdot 5,00 \text{ pH} - \text{yksikköä}}{100 \%} = 0,056 \text{ pH} - \text{yksikköä.}$$

Muut arvot laskettiin vastaavasti. Taulukossa 14 on saadut mittausepävarmuudet.

TAULUKKO 14. pH:n absoluuttiset mittausepävarmuudet

pH	Mittausepävarmuus
5,00	0,056
6,00	0,068
7,00	0,079
8,00	0,090
9,00	0,101

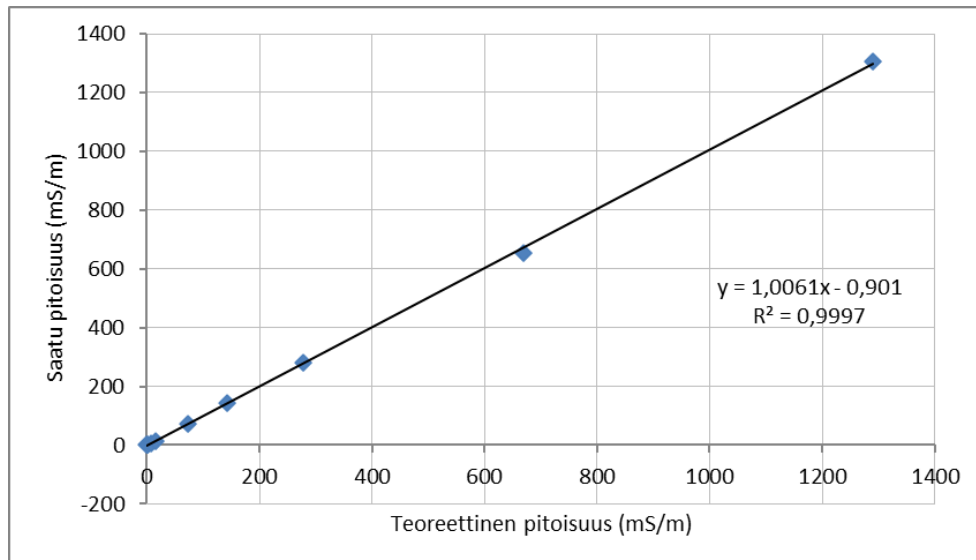
Mantechin ja käytössä olevan laitteen tuloksia verrattiin keskenään laskemalla tulosten poikkeamat. Koska pH-analyysin mittausepävarmuus on absoluuttinen koko pitoisuusalueella, poikkeamat lasketaan myös absoluuttisina arvoina prosentin sijaan. Tällöin poikkeamat ovat tulosten erotuksia. Kaavaa 13 soveltamalla ensimmäisen näytteen poikkeamaksi saadaan

$$\begin{aligned} \textit{bias} &= \textit{Mantechin tulos} - \textit{käytössä olevan laitteen tulos} \\ \textit{bias} &= 7,966 - 7,90 = 0,066 \text{ pH - yksikköä} \end{aligned}$$

Liitteen 4 taulukossa 24 on kaikkien rinnan mitattujen näytteiden tulokset ja niistä lasketut erotukset. Saatujen erotusten tavoitteena oli alle mittausepävarmuus eli $\pm 0,2$ pH-yksikköä. Lisäksi tarkkailtiin matriisin vaikutusta tuloksiin.

6.2 Johtokyyky

Johtokyyvyn lineaarisen mittausalueen tarkastelua varten mitattujen standardien tulokset ja niistä lasketut keskiarvot ovat liitteen 5 taulukossa 25. Standardisuo-
ran nollanäytteinä käytettiin määritysrajan määrittäksessä mitattujen nollanäyttei-
den tulosten keskiarvoa. Keskiarvojen mittauspisteisiin sovitettiin suora mittaus-
tulos standardin pitoisuuden funktiona (kuvio 1). Suoran korrelaatiokertoimeksi
saatiin 0,9997 ja suoran yhtälöksi $y = 1,0061x - 0,901$.



KUVIO 1. Johtokyvyn standardisuora

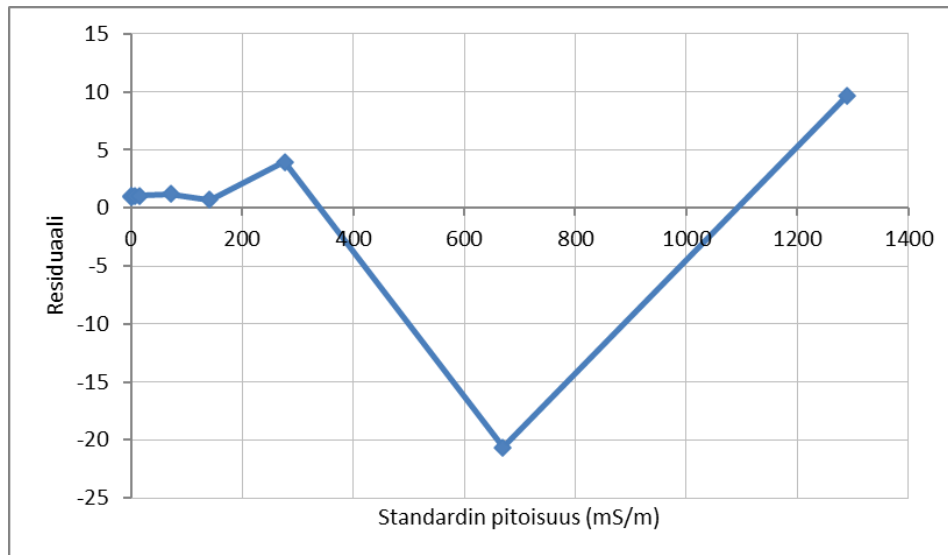
Suoran yhtälön avulla laskettiin standardien \hat{y}_i -termit. Esimerkiksi 0,747 mS/m standardin \hat{y}_i -termi saatiin kaavalla 5 seuraavasti:

$$\hat{y}_i = 1,0061 \cdot 0,747 - 0,901 = -0,149.$$

Kaavan 4 mukaisesti 0,747 mS/m standardin residuaaliksi saatiin

$$\varepsilon_{0,747} = 0,881 - (-0,1494) = 1,031.$$

Muut residuaalit laskettiin vastaavasti. Liitteen 5 taulukossa 26 on saatujen residuaalien lisäksi teoreettisen arvon ja mitatun arvon poikkeamat. Residuaaleista piirrettiin käyrä residuaali standardin pitoisuuden funktiona (kuvio 2).



KUVIO 2. Johtokyvyn residuaalikuvaaja

Määrittärajaa varten mitattujen nollanäytteiden sekä 0,747 ja 1,494 mS/m standardien tulokset ovat liitteen 6 taulukossa 27. Yliviivatut tulokset ovat hylättyjä tuloksia eikä niitä otettu mukaan laskuihin. Tuloksista laskettiin keskiarvot ja keskihajonnat, joiden avulla laskettiin määrittärajaa kaavalla 6. Nollanäytteen tuloksista määrittärajaksi saatiin

$$LOQ = 0,064 \frac{\text{mS}}{\text{m}} + 10 \cdot 0,009 \frac{\text{mS}}{\text{m}} = 0,154 \frac{\text{mS}}{\text{m}}.$$

Standardien tuloksista saadut määrittärajat laskettiin vastaavasti. Taulukossa 15 on kaikki saadut tulokset.

TAULUKKO 15. Johtokyvyn määrittärajänäytteiden keskiarvot, keskihajonnat ja määrittärajat

	Nollanäyte	0,747 mS/m	1,494 mS/m
Keskiarvo	0,064	0,824	1,570
Keskihajonta	0,009	0,005	0,014
Määrittärajaja	0,154	0,877	1,713

Johtokyvyn 8,4 ja 141,3 mS/m kontrollien tuloksista (liite 7, taulukko 28) laskettiin suhteellinen keskihajonta RSD kaavalla 9. Taulukossa 16 on kontrollien keskiarvot, keskihajonnat ja RSD-arvot.

TAULUKKO 16. Johtokykykontrollien tulokset

	8,4 mS/m	141,3 mS/m
Keskiarvo	8,480	142,53
Keskihajonta	0,055	1,185
RSD (%)	0,653	0,832

Rinnakkaismäärittämisistä laskettiin keskihajontojen (kaava 10) keskiarvot pitoisuusalueittain (liite 8, taulukko 29). Pitoisuusalueeseen 1 otettiin mukaan alle 4 mS/m:n tulokset, alueeseen 2 otettiin 4–10 mS/m:n tulokset ja alueeseen 3 yli 10 mS/m:n tulokset. Tuloksista hylättiin alle määrittämissä eli alle 1 mS/m olevat tulokset. Koska alle 4 mS/m:n tuloksia oli vain 5 kpl, laskuihin otettiin mukaan 1,494 mS/m standardin tuloksia. Tällöin pitoisuusalueelle 1 saatiin toistoja 7 kpl. Pitoisuusalueelle 2 saatiin toistoja 20 kpl ja alueen 3 toistoja oli 78 kpl.

Kontrollien RSD-arvojen (taulukko 16) ja rinnakkaismäärittämisien keskihajontojen keskiarvojen (liite 8, taulukko 29) avulla laskettiin satunnaisvirhe pitoisuusalueittain kaavalla 8. Ensimmäisen eli alle 4 mS/m pitoisuusalueen R_1 -arvona käytettiin 8,4 mS/m kontrollien RSD-arvoa. Pitoisuusalueen satunnaisvirheeksi saatiin

$$uR_w = \sqrt{(0,653 \%)^2 + (0,450 \%)^2} = 0,794 \%$$

Pitoisuusalueen 2 R_1 -arvona käytettiin myös 8,4 mS/m kontrollien RSD-arvoa ja pitoisuusalueella 3 käytettiin 141,3 mS/m kontrollien RSD-arvoa. Pitoisuusalueiden 2 ja 3 satunnaisvirheet laskettiin vastaavasti kuin alueen 1. Koska käytössä ei ollut vertailunäytteiden tuloksia, systemaattista virhettä ei voitu määrittää.

Alle 4 mS/m pitoisuusalueen laajennetuksi mittausepävarmuudeksi saatiin kaavalla 7

$$U = \sqrt{(0,794 \%)^2} \cdot 2 = 1,588 \%$$

Taulukossa 17 on kaikkien pitoisuusalueiden satunnaisvirheen laskemiseen tarvittavat arvot sekä niiden avulla lasketut laajennetut mittausepävarmuudet.

TAULUKKO 17. Johtokyvyn kaikkien pitoisuusalueiden mittausepävarmuuksien laskemiseen käytetyt arvot

Pitoisuusalue (mS/m)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	uR _w (%)	U (%)
<4	0,653	0,450	0,794	1,588
4–10	0,653	0,703	0,960	1,921
>10	0,832	0,666	1,065	2,131

Koska mittausepävarmuusfunktion tulisi olla jatkuva koko mittausalueella, pienimpien pitoisuuksien mittausepävarmuus ilmoitetaan absoluuttisena arvona prosenttiarvon sijaan. Tällöin alle 4 mS/m pitoisuusalueen absoluuttiseksi arvoksi saatiin

$$U = \frac{1,588 \% \cdot 4 \frac{\text{mS}}{\text{m}}}{100 \%} = 0,063 \frac{\text{mS}}{\text{m}}.$$

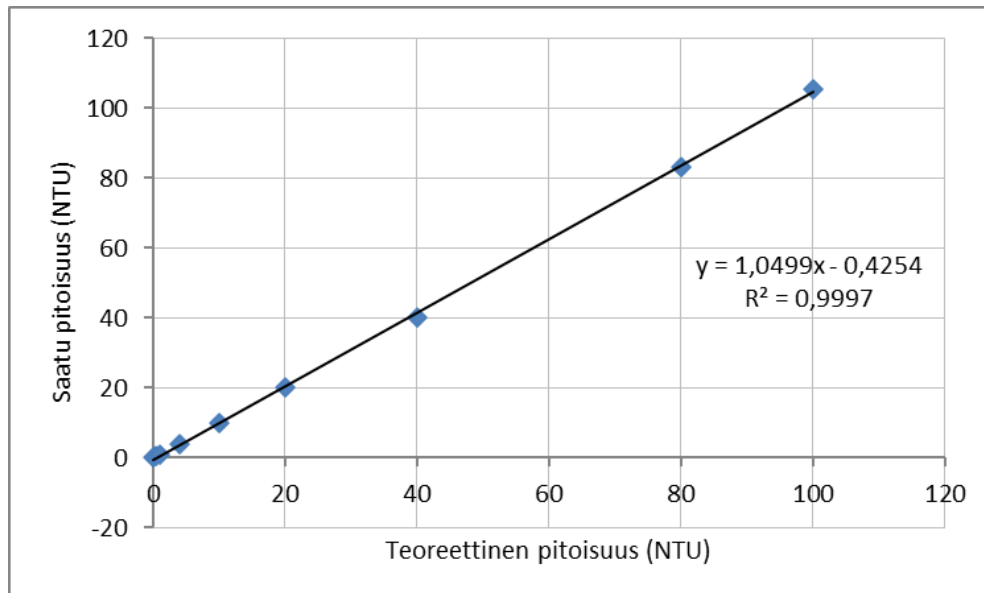
Lisäksi Mantechin ja käytössä olevan laitteen tuloksia (liite 9, taulukko 30) verrattiin laskemalla erotukset ja poikkeamat. Esimerkiksi yhden näytteen poikkeamaksi saatiin kaavalla 13

$$\text{bias} = \frac{4,21 - 4,19}{4,19} \cdot 100 \% = 0,48 \%.$$

Muut näytteet laskettiin vastaavasti (liite 9, taulukko 30). Lisäksi tarkasteltiin matriisiin vaikutusta poikkeamiin.

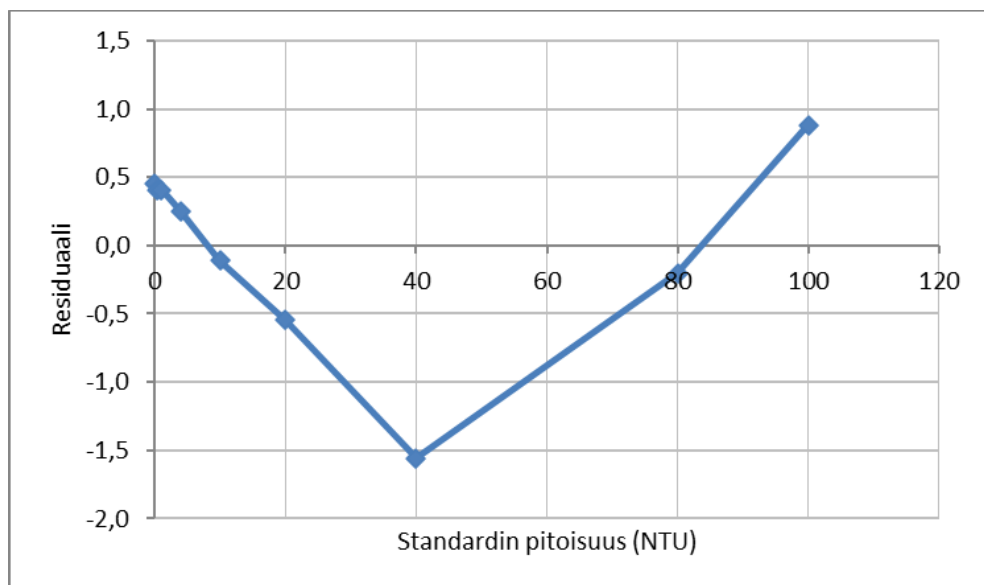
6.3 Sameus

Sameuden lineaarisen mittausalueen tarkasteluun käytettävien standardien tulokset ovat liitteen 10 taulukossa 31. Nollanäytteiden tuloksina käytettiin määritysrajan tarkastelussa mitattujen nollien tulosten keskiarvoa. Tuloksista laadittiin standardisuora vastaavasti kuin johtokyvyssä (kuvio 3). Suoran yhtälöksi saatiin $y = 1,0499x - 0,4254$ ja korrelaatiokertoimeksi 0,9997.



KUVIO 3. Sameuden standardisuora

Sameuden residuaalit laskettiin suoran yhtälön avulla vastaavasti kuten johtokyvyn residuaalit (liite 10, taulukko 32). Kuviossa 4 on residuaaleista piirretty käyrä.



KUVIO 4. Sameuden residuaalikuvaaja

Määrittärajänäytteiden ja nollänäytteiden tulokset ovat liitteen 11 taulukossa 33. Tuloksista laskettiin keskiarvot ja keskihajonnat, joiden avulla laskettiin määrittärajat kaavan 6 mukaisesti kuten johtokyvyn määrittärajaa tarkasteltaessa. Taulukossa 18 on saadut keskiarvot, keskihajonnat ja määrittärajat.

TAULUKKO 18. Sameuden määrittäjärajan tulokset

	Nollanäyte	0,15 NTU
Keskiarvo	0,034	0,173
Keskihajonta	0,010	0,014
Määrittäjäraja	0,141	0,313

Sameuden kontrollien tulokset laskettiin vastaavasti kuin johtokyvyn kontrollien tulokset (liite 12, taulukko 34). Sameuden mittausepävarmuuden pitoisuusalueina olivat alle 1 NTU:n ja yli 1 NTU:n tulokset. Satunnaisvirheen R_1 -arvona käytettiin pitoisuusalueella 1 pienien eli 0,4 ja 1,0 NTU:n kontrollien RSD-arvojen keskiarvoa ja pitoisuusalueella 2 isojen eli 4,0 ja 20 NTU:n kontrollien RSD-arvojen keskiarvoa. Rinnakkaismäärittäyksissä hylättiin alle määrittäjärajan eli alle 0,15 NTU:n tulokset ja selvästi poikkeavat tulokset. Alle 1 NTU:n pitoisuusalueeseen otettiin mukaan myös 0,4 NTU:n kontrollien rinnakkaismäärittäyksiä, jotta toistoja saatiin enemmän. Tällöin rinnakkaismäärittäyksiä (liite 13, taulukko 35) oli alle 1 NTU:n alueella 20 kpl ja yli 1 NTU:n alueella 29 kpl.

Saaduista tuloksista laskettiin laajennettu mittausepävarmuus vastaavasti kuin johtokyvyllä. Poikkeuksena kuitenkin oli, että yli 1 NTU:n R_2 -arvoksi otettiin rinnakkaismäärittäysten RSD:n maksimiarvo keskiarvon sijaan, jotta mittausepävarmuudesta saatiin todenmukaisempi. Taulukossa 19 on saadut satunnaisvirheen lasketut arvot ja niiden avulla lasketut laajennetut mittausepävarmuudet.

TAULUKKO 19. Sameuden mittausepävarmuuksien laskemiseen käytetyt arvot

Pitoisuusalue (NTU)	R_1 (%)	R_2 (%)	uR_w (%)	U (%)
<1	5,522	8,431	10,078	20,15
>1	1,608	7,755	7,920	15,84

Alle 1 NTU pitoisuusalueen mittausepävarmuus ilmoitetaan absoluuttisena arvona. Absoluuttinen arvo saatiin seuraavasti:

$$U = \frac{20,15 \% \cdot 1 \text{ NTU}}{100 \%} = 0,20 \text{ NTU.}$$

Lisäksi verrattiin Mantechin ja käytössä olevan laitteen tuloksia vastaavasti kuin johtokykyanalyysissä. Saadut tulokset ovat liitteen 14 taulukossa 36.

7 TULOSTEN TARKASTELU

Kaikkien analyysien halutut validointiparametrit saatiin määritettyä. Tuloksia tarkasteltiin sekä parametrien tavoitearvoihin (Olli & Ruokanen 2021) verraten että Mantechin ja käytössä olevien laitteiden tulosten vertailujen avulla. Varsinaisen validoinnin lisäksi työ sisälsi myös hieman menetelmän kehitystä. Työssä tarkasteltiin pH:n ja johtokyvyn lämpötiloja sekä menetelmien ajoaikoja.

7.1 Lämpötila

Analyysien lämpötilojen kanssa oli ongelmia, koska näyteastiasta mitattu johtokyvyn lämpötila ja TitraSipistä mitattu pH:n lämpötila erosivat merkittävästi toisistaan, noin 2 °C:tta. Johtokyky mitattiin suoraan vesihauteessa olevasta näyteastiasta ja pH:n TitraSip-yksikköä lämmitettiin samasta hauteesta tulevalla vedellä, joten lämpötilojen pitäisi olla samoja. Lisäksi erityisesti johtokykymittarin näyttämä lämpötila erosi hauteen termostaatin näyttämästä lämpötilasta.

Lämpötilaa seurattiin mittaamalla lämpötila erillisellä lämpömittarilla suoraan näyteastiasta johtokykymittauksen kanssa samaan aikaan ja suoraan TitraSip-yksiköstä pH-mittauksen kanssa samaan aikaan. Näyteastiat (12 kpl) aseteltiin satunnaisesti hauteen jokaiselle riville, jolloin voitiin tarkastella myös hauteen eri näytepaikkojen lämpötilaeroa. Lämpötilaseuranta tehtiin kaksi kertaa kahdella eri hauteen lämpötiloilla. Tällöin voitiin samalla optimoida hauteen termostaatin lämpötila oikeaksi.

Mantechin ohjelmistopäivityksen jälkeen pH:n lämpötila-anturi kalibroitiin ohjelmistoon. Kalibrointi suoritettiin referenssilämpömittarilla, jolloin kalibroinnista saatiin luotettava. Kalibroinnin jälkeen oikean lämpötilan näki suoraan tuloksista eikä tulosten tarkastelussa tarvinnut lämpötilankorjaustermiä. Johtokykymittarin lämpötilaa ei voitu kalibroida ohjelmistoon, joten sen näyttämä lämpötila on virheellinen ja tulosten tarkastelussa pitää ottaa huomioon lämpötilankorjaustermi.

Analyysien lämpötilarajoja varten pH-yksikön ja johtokykymittarin lämpötila-anturit kalibroitiin referenssilämpömittarilla. Kalibrointia varten tehtiin viisi mittausta, joiden perusteella laskettiin analyysien lämpötilarajat laboratorion yleisen käytännön mukaisesti. Saadut lämpötilarajat ovat taulukossa 20.

TAULUKKO 20. Lämpötilarajat

	Alaraja (°C)	Yläraja (°C)
Analyysin rajat	24,5	25,5
pH-mittarin näyttämä	24,8	25,3
Johtokykymittarin näyttämä	24,4	25,0

pH-analyysille saatiin määritettyä lämpötilarajat, joissa pystytään pysymään. Johtokykyanalyysin lämpötilarajat joudutaan mittaamaan ja laskemaan uudestaan, koska lämpötilaa ei pystytä pitämään nykyisten lämpötilarajojen sisällä. Lämpötilarajat on laskettu mittauksista, joissa elektrodin lämpötila-anturi oli täysin stabiloitunut. Johtokyvyn mittaus kestää kuitenkin vain 10 sekuntia ja lämpötila-anturi ei ehdi siinä ajassa stabiloitumaan. Lämpötila pitää siis mitata johtokykymittauksen aikana, jolloin saadaan todenmukaisempia tuloksia.

7.2 pH

pH 6,96 ja 9,00 kontrollien tulokset olivat todella hyviä eikä yhtään tulosta tarvinnut hylätä (liite 2, taulukko 22). Molempien kontrollien mittaustuloksista lasketut keskiarvot ovat pyöristettyinä samoja teoreettisten arvojen kanssa ja RSD-arvot ovat pieniä, pH 6,96 RSD=0,039 % ja pH 9,00 RSD= 0,086 %. Myös asiakkaiden näytteistä tehtyjen rinnakkaismääritysten keskihajonnat (liite 3, taulukko 23) ovat hyviä ja mitkään rinnakkaistulokset eivät poikkeaa toisistaan merkittävästi. Satunnaisvirheen tulosta voidaan pitää luotettavana, koska kontrollien ja rinnakkaismääritysten toistoja saatiin tarpeeksi ja mittauksia tehtiin kattavasti erilaisista matriiseista (taulukko 5). Tavoitteena oli 20 mittausta jokaisesta kontrollinäytteestä ja 10 mittausta eri matriiseista (Olli & Ruokanen 2021). Luotettavuutta lisäsi myös se, että saman näytteen rinnakkaismäärityksiä ei mitattu peräkkäisinä näytteinä.

Mantechilla ja käytössä olevalla laitteella mitattujen näytteiden tuloksia verrattiin keskenään laskemalla tulosten erotukset (liite 4, taulukko 24). Saadut poikkeamat menevät pääosin tavoitemittausepävarmuuden eli $\pm 0,2$ pH-yksikön sisälle. Tuloksia voidaan siis pitää vertailukelpoisina käytössä olevan laitteen kanssa. Mittauksilla saatiin katettua erilaiset matriisit (taulukko 6) ja toistoja tuli riittävästi. Erilaisilla matriiseilla ei havaittu mitään systemaattista poikkeamaa, joten menetelmä soveltuu kaikille matriiseille.

Saadut mittausepävarmuudet (taulukko 14) ovat koko mittausalueella pienempiä kuin tavoitteena ollut $\pm 0,2$ pH-yksikköä, joten tavoite saavutettiin. Mittausepävarmuudet kuitenkin tarkistetaan, kun saadaan pätevyyskokeiden tuloksia. Tällöin systemaattinen virhe voidaan määrittää vertailunäytteiden avulla luotettavasti. Mantechille saatu satunnaisvirhe on samaa suuruusluokkaa kuin käytössä olevalle laitteelle aikaisemmin määritetty satunnaisvirhe. Lisäksi tulokset rinnan käytössä olevan laitteen kanssa ovat pääsääntöisesti tavoitemittausepävarmuuden sisällä, joten systemaattisen virheen oletetaan olevan pieni. Mittausepävarmuudessa päästään siis todennäköisesti tavoitteeseen myös tarkistuksen jälkeen.

7.3 Johtokyky

Johtokyvyn standardien keskiarvot (liite 5, taulukko 25) olivat hieman yläkanttiin. Tuloksia voidaan silti pitää hyvinä, koska teoreettisista arvoista lasketut poikkeamat (liite 5, taulukko 26) ovat mittausepävarmuuden ($<4 \pm 0,2$ mS/m, $>4 \pm 5$ %) sisällä. Standardien kantaliuos valmistettiin itse ja varsinaisia standardeja varten liuosta laimennettiin useasti, joten punnitus, pipetoinnit ja laimennokset aiheuttavat tuloksiin virhettä. Lisäksi tuloksiin vaikuttaa johtokykymittarin kalibrointi. Standardisuora (kuvio 1) on silmämääräisesti suora ja korrelaatiokerroin täyttää vaaditun yli 0,9995 korrelaation. Residuaalit ovat pääsääntöisesti todella pieniä eivätkä ne muodosta selvää käyrää (kuvio 2). Standardisuoran ja residuaalikuvaajan perusteella johtokyvyn mittaus on siis lineaarinen koko mittausalueella.

Määritysrajan tarkastelussa sekä 0,747 että 1,494 mS/m standardien keskiarvot (liite 6, taulukko 27) olivat hieman korkeita, mutta kuitenkin mittausepävarmuuden sisällä. Nollanäytteiden sekä 0,747 ja 1,494 mS/m standardien keskihajonnat

olivat pieniä (taulukko 15) ja eri päivinä tehdyillä mittauksilla ei ollut eroavaisuutta. Määritysrajana päätettiin käyttää 0,747 mS/m:n standardeista laskettua määritysrajaa. 1,494 mS/m:n standardilla ei voitu päästä haluttuun 1 mS/m määritysrajatavoitteeseen, koska standardin pitoisuus on yli 1 mS/m. Nollanäytteiden tulokset taas olivat todella pieniä ja niiden mukaan lasketuksi määritysrajaksi tuli tosi alhainen tulos (0,154 mS/m). 0,747 mS/m:n standardilla laskettu tulos siis antaa todenmukaisimman tuloksen. Tällöin johtokyvyn määritysrajaksi saatiin 0,877 mS/m. Määritysrajanäytteiden tuloksia voidaan pitää luotettavina, koska mittaukset suoritettiin kahdessa sarjassa ja toistoja tuli runsaasti (35 kpl). Sarjojen välissä oli pidempi aikaväli ja tuloksissa ei huomattu sarjojen välistä vaihtelua.

Johtokyvyn 8,4 ja 141,3 mS/m kontrollien keskiarvoista (liite 7, taulukko 28) saatiin hieman korkeita, mutta kuitenkin lähelle todellista arvoa eikä poikkeama ole merkittävä. Kontrolleista saatiin paljon toistoja (59 ja 56 kpl) lähes kahden kuukauden ajalta, joten tuloksia voidaan pitää luotettavina. Asiakkaiden näytteistä tehtyihin rinnakkaismäärityksiin (liite 8, taulukko 29) tuli kattavasti tuloksia yli 10 mS/m:n pitoisuusalueelle, mutta alle 4 mS/m alueen toistomäärät jäivät alhaisiksi.

Saadut laajennetut mittausepävarmuudet (taulukko 17) täyttävät asetetut tavoitteet kaikilla pitoisuusalueilla. Mittausepävarmuudet pitää kuitenkin vielä tarkistaa käyttäen pätevyyskokeiden tuloksia, jotta saadaan määritettyä myös systemaattinen virhe. Mantechin ja käytössä olevan laitteen tulosten poikkeamat (liite 9, taulukko 30) olivat pienempiä kuin mittausepävarmuustavoite, joten tuloksia voidaan pitää hyvinä kaikilla matriiseilla. Saatujen tulosten perusteella oletetaan, että systemaattinen virhe on pieni ja mittausepävarmuuden tavoitteissa pysytään myös tarkistuksen jälkeen. Tarkistuksen lisäksi erityisesti alle 4 mS/m pitoisuusalueen rinnakkaismäärityksiin olisi hyvä saada enemmän mittaustuloksia, jotta mittausepävarmuus saadaan luotettavammaksi.

7.4 Sameus

Sameuden standardeille (liite 10, taulukko 31) saatiin teoreettisia arvoja vastaavat tulokset lukuun ottamatta 80 ja 100 NTU:n standardeja, joiden tulokset olivat

hieman korkeita, 83,4 ja 105,4 NTU. Standardisuora (kuvio 3) on silmämääräisesti lineaarinen ja korrelaatiokerroin on yli 0,9995, joten suoraa voidaan pitää onnistuneena. Residuaalikuvaaja (kuvio 4) kuitenkin muodostaa hieman paraabelia muistuttavan käyrän. Liitteessä 15 kuviossa 6 on standardien pitoisuuksista 0–40 NTU muodostettu standardisuora ja sen avulla tehty residuaalikuvaaja kuviossa 7. 0–40 NTU:n pitoisuusalueella residuaalikuvaaja on parempi, koska mittauspisteet jakautuvat satunnaisesti x-akselin molemmille puolille. 80 ja 100 NTU:n standardien hieman korkeammat pitoisuudet aiheuttavat siis virhettä standardisuoraan. Asiakkaiden näytteissä suuret sameuden pitoisuudet ovat kuitenkin harvinaisia ja 0–100 NTU:n pitoisuusalueen residuaalikuvaajan muodostama käyrä voi olla myös vain sattumaa, joten sameuden lineaarisena mittausalueena voidaan pitää 0–100 NTU. Lineaarisuuden luotettavuutta lisäisi suuremmat toistomäärät pidemmältä aikaväliltä. Tällöin voitaisiin myös varmistua, onko residuaalikuvaajan muodostama käyrä sattumaa vai onko sameus lineaarinen vain 0–40 NTU:n alueella.

Määritysrajaa varten mitattujen nollanäytteiden eli ionivaihdetun veden sameuden tulisi olla noin 0,02 NTU (Ruokanen 2021). Saatu keskiarvo 0,034 NTU (taulukko 18) on hieman korkeampi, mutta kuitenkin hyväksyttävissä. Myös 0,15 NTU:n standardien keskiarvo 0,174 NTU on hieman korkea. Sameudessa oli haasteena saada pienillä pitoisuuksilla hyviä tuloksia, koska kyveti likaantui helposti ja se voi nostaa hieman saatuja tuloksia. Mantechilla on kuitenkin mahdollista mitata pieniä pitoisuuksia luotettavasti, kun huolehditaan kyvetin puhtaudesta. Hieman korkeisiin 0,15 NTU:n standardien pitoisuuksiin voi aiheuttaa virhettä myös pipetoinnit ja laimennokset. Tästä johtuen määritysrajana käytetään nollanäytteistä laskettua määritysrajaa. Tällöin määritysrajaksi saadaan 0,141 NTU, joka alittaa tavoitteena olleen 0,15 NTU:n.

Kontrolleissa oli myös haasteellisempaa saada pienien eli 0,4 ja 1,0 NTU:n kontrollien tuloksista hyviä (liite 12, taulukko 34). 4,0 ja 20 NTU:n kontrollien tulokset olivat pääsääntöisesti hyviä eikä tuloksia tarvinnut juurikaan hylätä. Kontrollien säilyvyys vaikuttaa erityisesti pienempiin pitoisuuksiin. Kontrollit tehtiin uudestaan vain, jos liuos loppui tai tulokset eivät olleet hyväksyttäviä. Tuoreista kontrolleista saadut tulokset olivat hieman parempia, joten 0,4 ja 1,0 NTU:n kontrollit säilyvät todennäköisesti huonommin kuin suurempien pitoisuuksien kontrollit. Kontrollien

tuloksista lasketut keskiarvot vastaavat kuitenkin teoreettisia arvoja riittävällä tasolla ja keskiarvot menevät mittausepävarmuuden ($\pm 20\%$) sisälle. Lisäksi toistoissa täyttyi vähimmäismäärä (yli 20 toistoa), joten tuloksia voidaan pitää luotettavina.

Rinnakkaismääritysten keskihajonnat (liite 13, taulukko 35) olivat pääsääntöisesti hyviä. Joitain tuloksia hylättiin johtuen tulosten suuresta erotuksesta toisiinsa nähden. Tulosten erotus voi johtua matriisin ominaisuuksista, koska erittäin epähomogeenisten näytteiden tuloksia on vaikea saada lähelle toisiaan. Mittauksissa ei kuitenkaan huomattu selvää tietystä matriisista johtuvaa systemaattista poikkeamaa, joten menetelmä soveltuu kaikille matriiseille.

Mittausepävarmuuden määrittämisessä päästiin haluttuun tavoitteeseen (< 1 NTU $\pm 0,2$ NTU ja > 1 NTU $\pm 20\%$), mutta mittausepävarmuus tarkistetaan vielä kuten muidenkin analyysien kohdalla. Mittausepävarmuuden luotettavuutta lisäisi, jos alle 1 NTU:n pitoisuusalueella olisi enemmän rinnakkaismäärittäksiä varsinaisista näytteistä. Nyt laskentaan otettiin mukaan myös 0,4 NTU:n kontrollien tuloksia, jotta mittauksia saatiin enemmän. Verrattaessa Mantechin tuloksia käytössä olevan laitteen tuloksiin saadut erotukset ja poikkeamat (liite 14, taulukko 36) menevät tavoitemittausepävarmuuden sisälle muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta.

7.5 Ajoaika

Laittevalmistaja oli luvannut alle neljän minuutin ajoaikaa, kun mitataan kaikki kolme analyysiä. Tällä hetkellä ajoaika jäi kuitenkin paljon korkeammaksi, noin 6 minuuttia/näyte. Kehitettäväksi siis jäi vielä kaikkien metodien ajoaikojen optimointi ja mahdollinen nopeuttaminen.

Ajoaikaa voisi saada lyhennettyä esimerkiksi lyhentämällä huuhteluihin käytettävää aikaa. Tällöin pitäisi kuitenkin varmistaa, että huuhtelut tapahtuisivat silti täydellisesti eikä edelliset näytteet aiheuttaisi kontaminaatioita. Lisäksi, jos ohjelmiston kapasiteetti antaa myöden, joitain vaiheita voisi hieman limittää lisää. Näistä

vaiheista ei kuitenkaan pystyisi nopeuttamaan ajoaikaa kovinkaan montaa sekuntia.

Ajoajassa suurin pullonkaula on pH:n näytteensyöttö. Tämä vaihe on hidas, koska näytteensyöttö tapahtuu todella pienen sisähalkaisijan omaavan letkun kautta. Jotta vaihetta voisi nopeuttaa, TitraSipiin voisi vaihtaa samanlaisen peristalttisen pumpun kuin on sen huuhtelussa ja sameusmittarin huuhtelussa ja näytteensyötössä. Nykyisin käytössä olevaan IntelliDose-pumppuun suunniteltiin letkun vaihtamista isompaan sisähalkaisijaan, mutta tämä vaihtoehto ei ole mahdollinen. TitraSipin näytteensyöttöpumpun vaihtamisella voitaisiin saada jopa kymmenien sekuntien etua ajoaikaan.

8 YHTEENVETO

Opinnäytetyön tavoitteena oli akkreditoida pH, johtokyky ja sameusmenetelmät Mantech MT-100 -analysaattorille. Tarkoituksena oli määrittää johtokyvyn ja sameuden lineaariset mittausalueet ja määrittämisrajat sekä pH:n, johtokyvyn ja sameuden mittausepävarmuudet.

Johtokyky ja sameus ovat lineaarisia halutuilla mittausalueilla (0–1290 mS/m ja 0–100 NTU) ja määrittämisrajojen tavoitteet täyttyivät. Taulukossa 21 on määrittämisrajojen ja mittausepävarmuuksien ylöspäin pyöristetyt tulokset. Mittausepävarmuuksien määrittämisessä oli oletettavaa, että tavoitteet hieman alittuvat, koska niiden määrittämisessä ei otettu huomioon systemaattista virhettä. Mittausepävarmuudet kuitenkin vielä tarkistetaan pätevyyskoetulosten avulla. Tällöin mittausepävarmuuksien tulokset hieman nousevat ja tuloksista tulee todenmukaisempia. Lisäksi tuloksista saadaan luotettavampia, kun mittaustuloksia saadaan enemmän ja pidemmältä aikaväliltä. Tämän takia analysaattorin mittausepävarmuuksina käytetään tavoitearvoja.

TAULUKKO 21. Validoinnin tavoitteet ja saavutetut tulokset

Analyysi	Määrittämisraja		Mittausepävarmuus	
	Tavoite	Tulos	Tavoite	Tulos
pH	-	-	±0,2	±0,2
Johtokyky	1 mS/m	1 mS/m	<4 ±0,2 mS/m >4 ±5 %	<4 ±0,1 mS/m >4 ±3 %
Sameus	0,15 NTU	0,15 NTU	<1 ±0,2 NTU >1 ±20 %	<1 ±0,2 NTU >1 ±16 %

Validointiparametrit onnistuttiin määrittämään tavoitteiden mukaisesti, mutta ajoaika on kuitenkin hieman pitkä. Tästä voi koitua ongelmia kiireellisinä aikoina ja mahdollisesti näytteitä joutuu mittaamaan myös nykyisin käytössä olevilla laitteilla. Analysaattorilla ei siis täysin pystytä korvaamaan käytössä olevia laitteita, koska sen kapasiteetti ei riitä suurin näytemääriin.

Merkittävimiksi kehityskohteiksi jäi johtokykyanalyysin lämpötilarajojen uusiminen, mittausepävarmuuksien tarkistaminen ja ajoaikojen lyhentäminen. Validoinnin voidaan kuitenkin sanoa onnistuneen ja analysaattori voidaan ottaa käyttöön lähiaikoina.

LÄHTEET

Ehder, T. (toim.) 2005. Kemian metrologian opas. Metrologian neuvottelukunta. Helsinki: Mittatekniikan keskus. Luettu 29.11.2021. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>

Eurofins. 2021a. Tietoa meistä. Päivitetty 10.8.2021. Luettu 30.12.2021. [Tietoa meistä - Eurofins Suomi](#)

Eurofins. 2021b. Toimintaohje 5. Validointi, kemialliset menetelmät. Saatavilla Eurofins Ahman verkkokirjastossa. Vaatii käyttöoikeuden.

Eurofins. 2021c. Ympäristö. Päivitetty 22.12.2021. Luettu 30.12.2021. [Ympäristö - Eurofins Suomi](#)

Eurofins. n.d.a. Jätevesi. Luettu 7.2.2022. <https://www.eurofins.fi/ymparisto-ja-teollisuus/ympaeristoe/vesitutkimukset/jaetevesi/>

Eurofins. n.d.b. Pohjavesi ja pintavesi. Luettu 7.2.2022. <https://www.eurofins.fi/ymparisto-ja-teollisuus/ympaeristoe/vesitutkimukset/pohjavesi-ja-pinta-vesi/>

Finlex. 2002. 315/2002. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus uimahallien ja kylpylöiden allasvesien laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Luettu 29.12.2021. [Sosiaali- ja terveysministeriön asetus... 315/2002 - Säädökset alkuperäisinä - FINLEX ®](#)

Finlex. 2015. 1352/2015. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Luettu 29.12.2021. [Sosiaali- ja terveysministeriön asetus... 1352/2015 - Säädökset alkuperäisinä - FINLEX ®](#)

Hach. 2022. What is the difference between the turbidity units NTU, FNU, FTU, and FAU? What is a JTU? Julkaistu 16.2.2022. Luettu 11.6.2022. https://support.hach.com/app/answers/answer_view/a_id/1000336/~what-is-the-difference-between-the-turbidity-units-ntu%2C-fnu%2C-ftu%2C-and-fau%3F-what

Mantech. 2016. Application Note #99 – pH. pdf. Luettu 23.12.2021. Saatavilla Eurofins Ahman verkkokirjastossa. Vaatii käyttöoikeuden.

Mantech. 2019a. Mantech Turbidity T10 Meter Operation Manual. Luettu 28.12.2021. Saatavilla Eurofins Ahman verkkokirjastossa. Vaatii käyttöoikeuden.

Mantech 2019b. Technical Bulletin. Advantages of the MANTECH Flow-Through Turbidity Cell. Luettu 31.12.2021. [2019-019-Advantages-of-the-MANTECH-Flow-Through-Turbidity-Cell.pdf \(mantech-inc.com\)](https://www.mantech-inc.com/2019-019-Advantages-of-the-MANTECH-Flow-Through-Turbidity-Cell.pdf)

Mantech. 2020. Application Note #77 – Conductivity. Luettu 27.12.2021. Saatavilla Eurofins Ahman verkkokirjastossa. Vaatii käyttöoikeuden.

Mantech. n.d.a. Mantech Conductivity Probe Specifications. Luettu 31.12.2021. [MAN-MD-E-0132-02-Conductivity-Electrode-Spec-Sheet---PCE-96-CT1003-to-PCE-96-1010.pdf \(mantech-inc.com\)](https://www.mantech-inc.com/2019-019-Advantages-of-the-MANTECH-Flow-Through-Turbidity-Cell.pdf)

Mantech. n.d.b. Method Abstract #60. Turbidity. Luettu 6.12.2021. <https://www.mantech-inc.com/wp-content/uploads/2017/07/Method-Abstract-60-Turbidity.pdf>

Mantech. n.d.c. Method Abstract #77. Conductivity. Luettu 6.12.2021. <https://www.mantech-inc.com/wp-content/uploads/2020/02/Method-Abstract-77-Conductivity.pdf>

Mantech. n.d.d. Method Abstract #99. pH. Luettu 6.12.2021. <https://www.mantech-inc.com/wp-content/uploads/2014/09/Updated-abstracts-pH-99.pdf>

Mantech. n.d.e. MT Series of Automated Environmental Titration and Multi-Parameter Analyzers. Luettu 29.11.2021. <https://www.mantech-inc.com/analysis-systems/automated-titration-analysis/>

Mettänen, T. 2014. pH ja sähkönjohtavuus. Menetelmäohje. Rovaniemi: Eurofins Ahma Oy. Saatavilla Eurofins Ahman verkkokirjastossa. Vaatii käyttöoikeuden.

Mäkinen, I., Suortti, A-M., Saares, R., Niemi, R. & (toim.) Marjanen, J. 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

Näykki, T. & Väisänen, T. (toim). 2016. Laatusuosituksen ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22. 2. uud. painos. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. Luettu 26.12.2021. [SYKEra 22 2016.pdf \(helsinki.fi\)](https://www.helsinki.fi/2016-019-Advantages-of-the-MANTECH-Flow-Through-Turbidity-Cell.pdf)

Olli, T. 2021. pH ja sähkönjohtavuus. Menetelmäohje. Rovaniemi: Eurofins Ahma Oy. Saatavilla Eurofins Ahman verkkokirjastossa. Vaatii käyttöoikeuden.

Olli, T. & Ruokanen, S. 2021. Veden pH-arvon, sähkönjohtavuuden ja sameuden määrittäminen Mantech-laitteistolla. Validointisuunnitelma. Rovaniemi: Eurofins Ahma Oy. Saatavilla Eurofins Ahman verkkokirjastossa. Vaatii käyttöoikeuden.

Oravainen, R. 1999. Vesistötulosten tulkinta -opasvihkonen. Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry. Luettu 7.2.2022. <https://www.kvvy.fi/wp-content/uploads/2015/10/opasvihkonen.pdf>

ProMinet. n.d. Letkuannostelupumput. Luettu 11.1.2022. <https://www.prominent.fi/fi/Tuotteet/Tuotteet/Annostelupumput/Letkuannostelupumput/pg-peristaltic-dosing-pumps.html>

Ruokanen, S. 2021. Sameuden, pH:n ja sähkönjohtavuuden määrittäminen. Menetelmäohje. Rovaniemi: Eurofins Ahma Oy. Saatavilla Eurofins Ahman verkkokirjastossa. Vaatii käyttöoikeuden.

SFS-EN ISO 7027. 2000. Veden laatu. Sameuden määrittäminen. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. Luettu 28.11.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

SFS-EN 27888. 1994. Veden laatu. Sähkönjohtavuuden määrittäminen. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. Luettu 28.11.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

SFS 3021. 1979. Veden pH-arvon määrittäminen. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. Luettu 28.11.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

Thermo Scientific. 2014. Thermo Scientific Orion. ROSS Ultra, ROSS Ultra Triode and ROSS pH Electrodes. User Manual. Luettu 31.12.2021. [Document Connect \(thermofisher.com\)](https://www.thermofisher.com)

Tip Biosystems. n.d. What is Turbidity and How is it Measured? Luettu 11.6.2022. <https://tipbiosystems.com/blog/introduction-to-turbidity/>

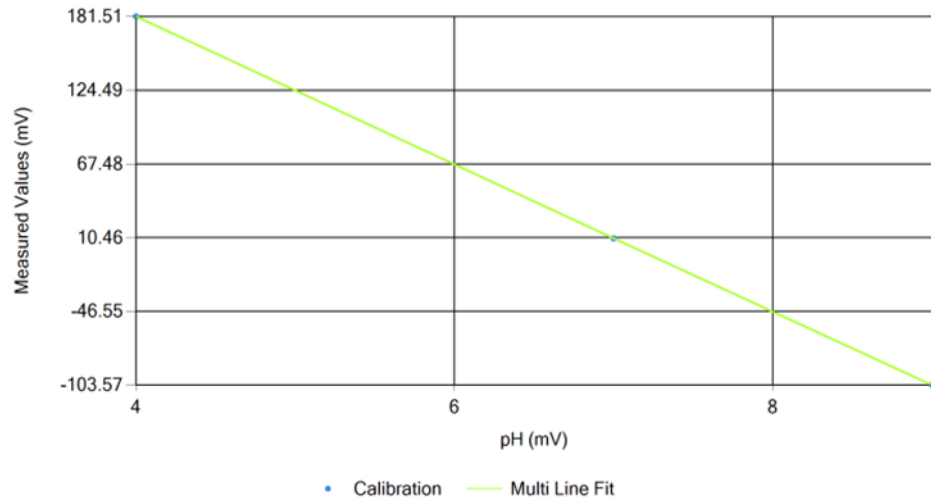
Valvira. 2017. Allasvesiasetuksen soveltamisohje. Uima-allasveden laatu ja valvonta. Helsinki: Sosiaali- ja terveysalan lupa- ja valvontavirasto. Julkaistu 20.1.2017. Päivitetty 12.5.2017. Luettu 29.12.2021. [Ohje \(valvira.fi\)](https://www.valvira.fi)

Westlab. 2017. How Does Temperature Affect pH? Julkaistu 15.11.2017. Luettu 7.2.2022. <https://www.westlab.com/blog/2017/11/15/how-does-temperature-affect-ph>

Zumdahl S. & DeCoste D. 2013. Chemical Principles. 7. painos. USA: Cengage Learning.

LIITTEET

Liite 1. Esimerkki pH:n kalibroitisuorasta



Calibration Data

Line	Equation	Slope	Intercept	Calibration Standard	Recorded Standard
1	$y = -0.0176x + 7.1743$	-0.0176	7.1743	4.0000	181.5000
2	$y = -0.0175x + 7.1729$	-0.0175	7.1729	7.0000	9.8880
				9.0000	-103.5640

KUVIO 5. pH:n kalibroitisuora

Liite 2. pH:n kontrollien tulokset

TAULUKKO 22. pH:n kontrollien tulokset ja niistä lasketut keskiarvot ja RSD-arvot

Kontrollit, QC näytteet 1		Kontrollit, QC näytteet 2	
Pitoisuus	6,96	Pitoisuus	9,00
Keskiarvo	6,960	Keskiarvo	8,995
Bias,%	0,007	Bias,%	-0,052
RSD, R1	0,039	RSD, R1	0,086

PVM	TULOS	PVM	TULOS
25.1.2022	6,963	25.1.2022	9,000
25.1.2022	6,959	25.1.2022	8,987
25.1.2022	6,960	25.1.2022	8,999
25.1.2022	6,963	25.1.2022	9,000
25.1.2022	6,963	25.1.2022	9,002
25.1.2022	6,963	25.1.2022	9,000
25.1.2022	6,963	25.1.2022	9,000
25.1.2022	6,963	25.1.2022	9,000
25.1.2022	6,962	25.1.2022	9,000
25.1.2022	6,960	25.1.2022	
26.1.2022	6,964	26.1.2022	9,000
26.1.2022	6,960	26.1.2022	8,993
26.1.2022	6,960	26.1.2022	8,993
26.1.2022	6,959	26.1.2022	8,997
26.1.2022	6,958	26.1.2022	8,998
26.1.2022	6,958	26.1.2022	8,997
26.1.2022		26.1.2022	8,998
27.1.2022	6,962	27.1.2022	9,000
27.1.2022	6,962	27.1.2022	9,003
27.1.2022	6,962	27.1.2022	9,003
27.1.2022	6,962	27.1.2022	9,002
27.1.2022	6,958	27.1.2022	
27.1.2022	6,954	27.1.2022	8,978
27.1.2022	6,954	27.1.2022	8,985
27.1.2022		27.1.2022	8,978
27.1.2022		27.1.2022	8,985
28.1.2022	6,963	28.1.2022	9,000
		28.1.2022	8,994
		28.1.2022	8,981

Liite 3. pH:n rinnakkaismäärittysten tulokset

TAULUKKO 23. pH:n rinnakkaismäärittysten tulokset ja niistä lasketut RSD₂-arvot

Rinnakkaiset, alue 1	
<	14
n	66
Keskiarvo, R2	0,559
Maksimi	2,414
Yläkvartiili	0,834
Mediaani, R2	0,267

TULOS 1	TULOS 2	RSD
6,565	6,581	0,209
8,834	8,828	0,062
6,976	7,005	0,375
7,444	7,562	1,398
7,142	7,240	1,207
7,373	7,547	2,065
7,587	7,722	1,564
7,857	7,853	0,047
6,971	7,048	0,976
7,169	7,343	2,125
6,936	7,071	1,709
7,294	7,339	0,545
7,448	7,481	0,394
7,592	7,699	1,235
7,156	7,224	0,842
8,077	8,151	0,810
7,675	7,713	0,444
6,781	6,839	0,751
6,536	6,587	0,693
7,151	7,169	0,224
7,652	7,658	0,060
6,785	6,805	0,266
7,181	7,222	0,508
7,259	7,289	0,362
6,124	6,188	0,922
6,926	6,951	0,328
6,891	6,954	0,804
6,346	6,365	0,268
7,215	7,369	1,867
7,436	7,451	0,185
7,728	7,728	0,003
7,427	7,445	0,215
7,539	7,539	0,000

7,581	7,628	0,543
7,487	7,483	0,044
8,238	8,241	0,042
7,485	7,541	0,671
7,376	7,380	0,047
7,534	7,680	1,705
7,350	7,553	2,414
7,433	7,584	1,788
7,459	7,536	0,916
6,630	6,714	1,125
6,002	6,027	0,380
7,586	7,608	0,257
7,691	7,692	0,015
7,586	7,628	0,482
7,908	7,929	0,236
6,097	6,097	0,004
7,211	7,199	0,143
7,191	7,199	0,096
7,181	7,176	0,064
7,227	7,218	0,110
7,154	7,145	0,112
7,065	7,078	0,162
7,167	7,173	0,080
7,172	7,176	0,047
7,195	7,194	0,016
7,173	7,178	0,064
7,393	7,279	1,373
7,161	7,168	0,080
7,103	7,101	0,031
7,189	7,191	0,032
7,230	7,239	0,112
7,252	7,264	0,143
7,323	7,314	0,109

Liite 4. pH:n rinnan määritysten tulokset

TAULUKKO 24. pH:n rinnan määritysten tulokset ja niistä lasketut erotukset

pvm.	Matriisi	Mantech	Käytössä oleva laite	Erotus
25.1.2022	talousvesi	7,966	7,90	0,066
25.1.2022	talousvesi	6,573	6,47	0,103
25.1.2022	talousvesi	7,341	7,26	0,081
25.1.2022	talousvesi	8,430	8,27	0,160
25.1.2022	talousvesi	8,309	8,15	0,159
25.1.2022	talousvesi	7,696	7,55	0,146
25.1.2022	talousvesi	8,465	8,40	0,064
25.1.2022	talousvesi	8,417	8,25	0,167
25.1.2022	pintavesi	6,922	6,81	0,112
25.1.2022	pintavesi	5,948	6,13	-0,182
25.1.2022	pintavesi	6,939	6,83	0,109
25.1.2022	prosessivesi	8,295	8,31	-0,016
25.1.2022	prosessivesi	7,933	8,04	-0,107
25.1.2022	kaivovesi	5,949	6,17	-0,221
25.1.2022	pintavesi	6,896	7,10	-0,204
25.1.2022	jätevesi	8,831	8,67	0,161
25.1.2022	jätevesi	8,263	8,29	-0,027
25.1.2022	jätevesi	7,367	7,34	0,027
25.1.2022	jätevesi	8,209	8,18	0,029
25.1.2022	jätevesi	7,767	7,33	0,437
25.1.2022	jätevesi	7,798	7,78	0,018
25.1.2022	jätevesi	7,371	7,49	-0,119
25.1.2022	raakavesi	7,462	7,54	-0,078
25.1.2022	jätevesi	7,552	7,66	-0,108
25.1.2022	prosessivesi	8,758	8,73	0,028
25.1.2022	jätevesi	8,440	8,40	0,040
25.1.2022	jätevesi	7,601	7,59	0,011
25.1.2022	prosessivesi	7,142	7,24	-0,098
25.1.2022	prosessivesi	8,061	8,12	-0,059
25.1.2022	pintavesi	6,477	6,57	-0,093
25.1.2022	turve	6,322	6,41	-0,088
25.1.2022	turve	6,603	6,71	-0,107
25.1.2022	prosessivesi	7,332	7,52	-0,188
25.1.2022	prosessivesi	7,104	7,30	-0,196
25.1.2022	prosessivesi	7,638	7,70	-0,062
25.1.2022	pintavesi	7,239	7,47	-0,231
25.1.2022	pintavesi	7,308	7,51	-0,202
25.1.2022	prosessivesi	8,868	8,86	0,008
25.1.2022	prosessivesi	9,081	9,03	0,051
25.1.2022	talousvesi	6,990	6,88	0,110
25.1.2022	talousvesi	6,869	6,80	0,069
25.1.2022	prosessivesi	7,649	7,50	0,149
25.1.2022	prosessivesi	8,697	8,70	-0,003
25.1.2022	talousvesi	6,982	6,81	0,172
25.1.2022	talousvesi	6,992	6,90	0,092
25.1.2022	uima-allasvesi	7,140	7,28	-0,140
25.1.2022	uima-allasvesi	7,152	7,20	-0,048
25.1.2022	uima-allasvesi	7,205	7,26	-0,055
25.1.2022	uima-allasvesi	7,312	7,30	0,012
25.1.2022	prosessivesi	7,790	7,70	0,090
25.1.2022	prosessivesi	8,363	8,34	0,023
26.1.2022	talousvesi	7,503	7,36	0,143
26.1.2022	luonnonvesi	7,191	7,06	0,131
26.1.2022	talousvesi	7,460	7,26	0,200
26.1.2022	luonnonvesi	7,655	7,50	0,155
26.1.2022	prosessivesi	8,010	7,99	0,020
26.1.2022	prosessivesi	7,834	7,74	0,094
26.1.2022	jäähdytysvesi	7,855	7,76	0,095
26.1.2022	pintavesi	6,947	6,85	0,097
26.1.2022	pintavesi	7,009	6,82	0,189
26.1.2022	pintavesi	7,256	7,01	0,246
26.1.2022	pintavesi	7,003	6,82	0,183
26.1.2022	luonnonvesi	7,317	7,19	0,127
26.1.2022	prosessivesi	7,864	7,82	0,044
26.1.2022	talousvesi	7,464	7,26	0,204
26.1.2022	luonnonvesi	7,645	7,43	0,215
26.1.2022	prosessivesi	6,570	6,39	0,180
26.1.2022	luonnonvesi	7,190	6,99	0,200
26.1.2022	luonnonvesi	8,114	7,98	0,134
26.1.2022	pintavesi	6,987	6,85	0,137
26.1.2022	jätevesi	7,694	7,51	0,184
26.1.2022	luonnonvesi	7,538	7,36	0,177
26.1.2022	prosessivesi	7,405	7,33	0,075
26.1.2022	prosessivesi	7,905	7,84	0,065
26.1.2022	prosessivesi	8,045	7,96	0,084
26.1.2022	prosessivesi	7,933	7,89	0,043
26.1.2022	prosessivesi	7,597	7,56	0,037
26.1.2022	jätevesi	7,668	7,64	0,028
26.1.2022	jätevesi	7,389	7,29	0,099
26.1.2022	jätevesi	6,810	6,72	0,090
26.1.2022	pintavesi	6,562	6,42	0,142
26.1.2022	jätevesi	7,160	7,12	0,040
26.1.2022	jätevesi	7,655	7,59	0,065
26.1.2022	pintavesi	7,453	7,20	0,253
26.1.2022	luonnonvesi	6,795	6,68	0,115
26.1.2022	luonnonvesi	7,201	7,05	0,151
26.1.2022	pintavesi	7,274	7,18	0,094
26.1.2022	pintavesi	6,156	6,66	-0,504
26.1.2022	pintavesi	6,938	6,89	0,048
26.1.2022	pintavesi	6,922	6,97	-0,048
26.1.2022	pintavesi	6,356	6,29	0,066
26.1.2022	jätevesi	7,292	7,18	0,112
26.1.2022	jätevesi	7,444	7,36	0,084
26.1.2022	jätevesi	7,728	7,71	0,023
26.1.2022	jätevesi	7,436	7,23	0,206
27.1.2022	jätevesi	7,539	7,49	0,049
27.1.2022	jätevesi	7,605	7,56	0,045
27.1.2022	jätevesi	7,485	7,42	0,065
27.1.2022	prosessivesi	8,239	8,23	0,009
27.1.2022	jätevesi	7,513	7,59	-0,077
27.1.2022	jätevesi	7,378	7,42	-0,042
27.1.2022	jätevesi	7,607	7,67	-0,063
27.1.2022	jätevesi	7,452	7,37	0,082
27.1.2022	jätevesi	7,619	7,62	-0,001
27.1.2022	jätevesi	7,509	7,39	0,119
27.1.2022	jätevesi	7,498	7,51	-0,012
28.1.2022	pohjavesi	7,275	7,13	0,145
28.1.2022	pohjavesi	6,111	5,98	0,131
28.1.2022	pohjavesi	6,672	6,46	0,212
28.1.2022	pohjavesi	6,035	5,91	0,125
28.1.2022	pohjavesi	7,222	7,05	0,172
28.1.2022	pohjavesi	6,014	5,78	0,234
28.1.2022	pohjavesi	6,705	6,51	0,195
28.1.2022	pohjavesi	7,955	7,85	0,105
3.2.2022	talousvesi	7,597	7,70	-0,103
3.2.2022	talousvesi	7,691	7,79	-0,099
3.2.2022	talousvesi	7,607	7,67	-0,063
3.2.2022	talousvesi	7,918	7,79	0,128
3.2.2022	jätevesi	6,097	6,00	0,097
3.2.2022	uima-allasvesi	7,205	7,27	-0,065
3.2.2022	uima-allasvesi	7,195	7,18	0,015
3.2.2022	uima-allasvesi	7,178	7,29	-0,112
3.2.2022	uima-allasvesi	7,223	7,30	-0,077
3.2.2022	uima-allasvesi	7,149	7,22	-0,071
3.2.2022	uima-allasvesi	7,071	7,16	-0,089
3.2.2022	uima-allasvesi	7,170	7,28	-0,110
3.2.2022	uima-allasvesi	7,174	7,16	0,014
3.2.2022	uima-allasvesi	7,194	7,30	-0,106
3.2.2022	uima-allasvesi	7,176	7,24	-0,064
3.2.2022	uima-allasvesi	7,336	7,31	0,026
3.2.2022	uima-allasvesi	7,165	7,02	0,145
3.2.2022	uima-allasvesi	7,102	7,20	-0,098
3.2.2022	uima-allasvesi	7,190	7,28	-0,090
3.2.2022	uima-allasvesi	7,234	7,25	-0,016
3.2.2022	uima-allasvesi	7,258	7,18	0,078
3.2.2022	uima-allasvesi	7,318	7,35	-0,032
Itsesarvojen keskiarvo	koko alue			0,106

Liite 5. Johtokyvyn standardien tulokset

TAULUKKO 25. Johtokykystandardien tulokset ja niistä lasketut keskiarvot

pvm.	0,747 mS/m	1,494 mS/m	7,4 mS/m	14,7 mS/m	72 mS/m	142 mS/m	277mS/m	670 mS/m	1290 mS/m
13.12.2021	0,833	1,552	7,493	14,790	72,079	141,694	279,051	673,472	1302,572
14.12.2021	0,875	1,593	7,621	14,997	73,065	143,371	282,995	681,360	1312,432
14.12.2021	0,861	1,590	7,601	15,007	73,065	143,075	282,009	676,430	1308,488
14.12.2021	0,921	1,586	7,592	14,997	72,868	142,976	282,009	677,416	1313,418
14.12.2021	0,892	1,585	7,601	15,007	73,065	143,075	283,982	675,444	1306,516
14.12.2021	0,907	1,585	7,592	15,007	72,868	143,075	282,009	670,513	1299,614
17.12.2021		1,591	7,513	14,869	72,572	142,582	282,009	578,811	1311,446
17.12.2021		1,585	7,473	14,790	72,276	141,694	280,037	586,699	1298,628
Keskiarvo	0,881	1,583	7,561	14,933	72,732	142,693	281,763	652,518	1306,639

TAULUKKO 26. Johtokyvyn standardeista lasketut erotukset, poikkeamat ja residuaalit

SDT mS/m	Keskiarvo	Ero	Ero %	Laskettu y_i	Residuaali
0	0,0642	0,064		-0,901	0,965
0,747	0,881	0,134	17,999	-0,149	1,031
1,494	1,583	0,089	5,984	0,602	0,981
7,4	7,561	0,161	2,172	6,544	1,017
14,7	14,933	0,233	1,583	13,889	1,044
72	72,732	0,732	1,017	71,538	1,194
142	142,693	0,693	0,488	141,965	0,728
277	281,763	4,763	1,719	277,789	3,974
670	652,518	-17,482	-2,609	673,186	-20,668
1290	1306,639	16,639	1,290	1296,968	9,671

Liite 6. Johtokyvyn määrittämissärajajäntteiden tulokset

TAULUKKO 27. Johtokyvyn määrittämissärajajäntteiden tulokset sekä niistä lasketut keskiarvot ja määrittämissärajat

pvm.	Nolla	0,747 mS/m	1,494 mS/m
14.12.2021	0,088	0,826	
14.12.2021	0,082	0,823	
14.12.2021	0,081	0,827	
14.12.2021	0,075	0,826	
14.12.2021	0,075	0,827	
14.12.2021	0,074	0,826	
14.12.2021	0,072	0,823	
14.12.2021	0,070	0,825	
14.12.2021	0,061	0,828	
14.12.2021	0,058	0,828	
14.12.2021	0,056	0,830	
14.12.2021	0,056	0,829	
14.12.2021	0,056	0,830	
14.12.2021	0,055	0,829	
14.12.2021	0,055	0,827	
20.1.2022	0,094	0,813	1,562
20.1.2022	0,097	0,807	1,566
20.1.2022	0,095	0,817	1,557
20.1.2022	0,058	0,814	1,557
20.1.2022	0,055	0,819	1,555
20.1.2022		0,819	1,557
20.1.2022		0,819	1,558
20.1.2022		0,823	1,562
20.1.2022		0,822	1,561
20.1.2022	0,057	0,823	1,562
20.1.2022	0,091	0,823	1,591
20.1.2022	0,091	0,826	1,573
20.1.2022	0,089	0,827	1,589
20.1.2022	0,061	0,829	1,571
20.1.2022	0,062	0,821	1,588
20.1.2022		0,826	1,575
20.1.2022		0,821	1,591
20.1.2022		0,830	1,597
20.1.2022	0,070	0,826	
20.1.2022	0,060	0,828	
Keskiarvo, KA	0,0642	0,824	1,571
Keskihajonta, s	0,009	0,005	0,014
KA + 10s	0,155	0,877	1,714

Liite 7. Johtokyvyn kontrollien tulokset

TAULUKKO 28. Johtokyvyn kontrollien tulokset ja niistä lasketut RSD-arvot

Kontrollit, QC näytteet		Kontrollit, QC näytteet	
1		2	
Pitoisuus	8,40	Pitoisuus	141,3
Keskiarvo	8,480	Keskiarvo	142,535
Bias,%	0,956	Bias,%	0,874
RSD, R1	0,654	RSD, R1	0,832

PVM	TULOS	PVM	TULOS
13.12.2021	8,489	13.12.2021	142,089
14.12.2021	8,548	13.12.2021	141,892
14.12.2021	8,479	14.12.2021	142,680
14.12.2021	8,469	14.12.2021	142,680
14.12.2021	8,509	14.12.2021	142,779
14.12.2021	8,479	14.12.2021	142,483
14.12.2021	8,469	14.12.2021	142,483
14.12.2021	8,479	14.12.2021	143,469
14.12.2021	8,528	14.12.2021	143,075
14.12.2021	8,499	14.12.2021	143,469
14.12.2021	8,469	14.12.2021	143,272
14.12.2021	8,489	14.12.2021	142,976
14.12.2021	8,440	14.12.2021	143,667
14.12.2021	8,449	14.12.2021	143,765
14.12.2021	8,489	14.12.2021	143,371
15.12.2021	8,479	14.12.2021	143,371
15.12.2021	8,558	15.12.2021	143,864
15.12.2021	8,548	15.12.2021	143,568
15.12.2021	8,538	15.12.2021	143,765
15.12.2021	8,558	15.12.2021	143,962
15.12.2021	8,538	15.12.2021	143,272
15.12.2021	8,568	15.12.2021	143,667
15.12.2021	8,538	15.12.2021	143,962
15.12.2021	8,499	15.12.2021	142,878
15.12.2021	8,479	15.12.2021	143,272
15.12.2021	8,479	15.12.2021	142,878
15.12.2021	8,469	15.12.2021	143,075
15.12.2021	8,479	15.12.2021	143,272
15.12.2021	8,518	15.12.2021	143,568
16.12.2021	8,597	15.12.2021	143,173
16.12.2021	8,479	16.12.2021	143,371
16.12.2021	8,518	16.12.2021	142,878
16.12.2021	8,459	16.12.2021	142,187
21.12.2021	8,360	16.12.2021	142,483
22.12.2021	8,340	21.12.2021	139,600
22.12.2021	8,530	21.12.2021	142,000
30.12.2021	8,410	22.12.2021	141,400
30.12.2021	8,350	30.12.2021	141,000
12.1.2022	8,400	30.12.2021	142,500
13.1.2022	8,420	12.1.2022	139,600
13.1.2022	8,510	13.1.2022	140,700
14.1.2022	8,470	13.1.2022	143,600
14.1.2022	8,520	14.1.2022	140,800
21.1.2022	8,390	14.1.2022	140,300
21.1.2022	8,440	21.1.2022	142,400
24.1.2022	8,450	21.1.2022	142,700
24.1.2022	8,450	24.1.2022	140,900
25.1.2022	8,450	25.1.2022	141,000
25.1.2022	8,450	25.1.2022	143,700
26.1.2022	8,460	26.1.2022	140,800
26.1.2022	8,390	26.1.2022	142,300
27.1.2022	8,510	27.1.2022	141,000
27.1.2022	8,520	28.1.2022	140,200
28.1.2022	8,450	28.1.2022	143,800
28.1.2022	8,560		

Liite 8. Johtokyvyn rinnakkaismääritysten tulokset

TAULUKKO 29. Johtokyvyn rinnakkaismääritysten tulokset ja niistä lasketut RSD₂-arvot

Rinnakkaiset, alue 1			Rinnakkaiset, alue 2			Rinnakkaiset, alue 3		
<	4		<	10		>	10	
Absoluuttinen			Absoluuttinen			Absoluuttinen		
n	7	7	n	20	20	n	78	78
Keskiarvo, R2	0,451	0,016	Keskiarvo, R2	0,704	0,704	Keskiarvo, R2	0,666	0,666
Maksimi	1,193		Maksimi	2,817	2,817	Maksimi	3,155	3,155
Yläkvartiili	0,727		Yläkvartiili	0,896	0,896	Yläkvartiili	0,719	0,719
Mediaani, R2	0,232		Mediaani, R2	0,425	0,425	Mediaani, R2	0,446	0,446

TULOS 1	TULOS 2	RSD	Ero	TULOS 1	TULOS 2	RSD	TULOS 1	TULOS 2	RSD
							33,22	33,42	0,525
							136,26	136,36	0,064
							56,88	56,39	0,772
							49,49	49,78	0,528
							59,05	59,05	0,000
							39,83	40,12	0,656
							71,97	71,58	0,487
							164,96	165,45	0,265
							63,59	63,79	0,274
							95,14	95,34	0,184
				4,220	4,200	0,421			
				4,200	4,200	0,000			
				8,300	8,270	0,321			
							134,10	133,90	0,132
							134,80	133,90	0,594
							39,70	39,70	0,000
							14,93	14,95	0,119
							165,30	165,50	0,107
							72,20	71,80	0,493
				4,070	4,180	2,364			
							16,52	16,59	0,375
							132,40	131,40	0,672
							48,70	48,80	0,182
							11,93	11,86	0,522
				8,430	8,450	0,210			
				8,900	8,860	0,399			
							18,45	18,55	0,479
				8,760	8,710	0,507			
							44,30	44,40	0,200
				4,450	4,410	0,800			
				6,670	6,740	0,926			
				4,120	4,140	0,429			
				9,050	9,070	0,196			
				6,320	6,330	0,140			
							17,06	16,99	0,365
							12,15	12,12	0,219
							47,70	47,50	0,372
							260,00	261,00	0,340
							86,10	85,40	0,724
3,830	3,820	0,232	0,010				163,40	169,30	3,144
3,340	3,300	1,068	0,040				84,70	84,00	0,736
				9,910	10,230	2,817			
				9,870	9,910	0,359			
							19,10	19,51	1,883
							12,65	12,35	2,128
							20,20	20,40	0,873
							27,60	28,60	3,155
							13,34	13,37	0,199
				8,100	8,000	1,101			
				9,880	9,890	0,803			
							20,90	20,80	0,425
							50,50	50,10	0,705
							53,60	52,50	1,838
							111,00	109,30	1,368
							31,00	31,00	0,000
							127,40	127,60	0,139
							14,05	14,13	0,503
							117,50	117,40	0,075
							131,80	131,50	0,202
							30,10	29,70	1,186
							38,60	37,90	1,622
				9,700	9,720	0,183			
							21,60	21,20	1,657
							21,90	21,40	2,047
							83,30	82,80	0,534
							84,20	84,10	0,105
				9,670	9,570	0,922			
							62,50	62,80	0,425
							68,00	70,10	2,696
							10,63	10,66	0,250
							86,90	86,80	0,102
							119,40	119,00	0,297
							104,00	104,40	0,340
							12,65	12,48	1,199
							10,15	10,19	0,349
							15,81	15,86	0,280
							81,30	80,30	1,097
				9,260	9,230	0,288			
							64,30	64,70	0,550
							77,10	78,60	1,708
							88,50	88,50	0,000
							278,00	281,00	0,952
							321,00	321,00	0,000
							268,00	270,00	0,659
							738,00	740,00	0,240
							182,80	183,80	0,484
							416,00	418,00	0,425
							217,00	224,00	2,814
							1059,00	1067,00	0,667
							13,44	13,50	0,395
				4,970	5,020	0,887			
							125,80	125,50	0,071
							243,00	243,00	0,000
							942,00	935,00	0,661
							948,00	953,00	0,466
							92,40	92,30	0,096
							130,60	129,90	0,476
							89,60	89,50	0,099
3,690	3,740	1,193	0,050						
2,700	2,700	0,000	0,000						
1,593	1,590	0,165	0,003						
1,586	1,585	0,111	0,002						
1,591	1,585	0,386	0,007						

Liite 9. Johtokyvyn rinnan määrittysten tulokset

TAULUKKO 30. Johtokyvyn rinnan määrittysten tulokset ja niistä lasketut erotukset ja poikkeamat

pvm.	Matrissi	Mantech (mS/m)	Käytössä oleva laite (mS/m)	Erotus (mS/m)	Poikkeama (%)
21.12.2021	ojavesi	368,00	368,00	0,00	0,00
21.12.2021	pintavesi	4,21	4,19	0,02	0,48
21.12.2021	pintavesi	4,20	4,18	0,02	0,48
21.12.2021	pintavesi	8,29	8,36	-0,07	-0,90
21.12.2021	prosessivesi	101,40	101,00	0,40	0,40
21.12.2021	prosessivesi	169,90	168,90	1,00	0,59
21.12.2021	prosessivesi	167,70	168,10	-0,40	-0,24
21.12.2021	prosessivesi	163,90	163,40	0,50	0,31
21.12.2021	prosessivesi	165,40	165,30	0,10	0,06
21.12.2021	prosessivesi	24,70	24,27	0,43	1,77
21.12.2021	jätevesi	134,35	132,90	1,45	1,09
21.12.2021	jätevesi	134,35	133,20	1,15	0,86
21.12.2021	jätevesi	165,40	164,50	0,90	0,55
22.12.2021	luonnonvesi	4,13	4,28	-0,16	-3,62
22.12.2021	pohjavesi	16,56	16,48	0,07	0,46
22.12.2021	pohjavesi	131,90	132,50	-0,60	-0,45
22.12.2021	pohjavesi	48,75	49,50	-0,75	-1,52
22.12.2021	pintavesi	11,90	12,34	-0,45	-3,61
22.12.2021	pintavesi	8,44	8,91	-0,47	-5,27
22.12.2021	pintavesi	8,88	9,08	-0,20	-2,20
22.12.2021	pintavesi	18,50	18,79	-0,29	-1,54
22.12.2021	pintavesi	8,74	8,89	-0,16	-1,74
22.12.2021	luonnonvesi	44,35	44,60	-0,25	-0,56
22.12.2021	pintavesi	4,43	4,57	-0,14	-3,06
30.12.2021	prosessivesi	327,00	324,00	3,00	0,93
30.12.2021	talousvesi	6,71	6,78	-0,08	-1,11
30.12.2021	talousvesi	4,13	4,29	-0,16	-3,73
30.12.2021	talousvesi	9,06	9,15	-0,09	-0,98
30.12.2021	talousvesi	6,33	6,26	0,07	1,04
30.12.2021	raakavesi	47,40	46,70	0,70	1,50
30.12.2021	raakavesi	26,60	26,17	0,43	1,64
30.12.2021	raakavesi	4,59	4,76	-0,17	-3,57
30.12.2021	pintavesi	17,03	16,95	0,07	0,44
30.12.2021	pintavesi	12,14	12,10	0,04	0,29
30.12.2021	luonnonvesi	47,60	47,50	0,10	0,21
30.12.2021	prosessivesi	81,00	80,20	0,80	1,00
21.1.2022	talousvesi	21,40	21,46	-0,06	-0,28
21.1.2022	talousvesi	25,50	25,61	-0,11	-0,43
21.1.2022	turve	8,14	8,34	-0,20	-2,40
21.1.2022	pintavesi	9,97	9,00	-0,03	-0,33
21.1.2022	pintavesi	4,28	4,25	0,03	0,71
21.1.2022	jätevesi	91,50	92,90	-1,40	-1,51
21.1.2022	jätevesi	91,10	92,70	-1,60	-1,73
21.1.2022	jätevesi	91,70	93,20	-1,50	-1,61
21.1.2022	prosessivesi	236,00	238,10	-2,10	-0,88
21.1.2022	prosessivesi	279,00	279,00	0,00	0,00
21.1.2022	prosessivesi	260,50	262,25	-1,75	-0,67
21.1.2022	prosessivesi	240,00	239,90	0,10	0,04
21.1.2022	prosessivesi	421,00	421,00	0,00	0,00
21.1.2022	prosessivesi	496,00	496,00	0,00	0,00
21.1.2022	jätevesi	86,70	87,10	-0,40	-0,46
21.1.2022	prosessivesi	260,00	263,70	-3,70	-1,40
21.1.2022	prosessivesi	323,00	325,00	-2,00	-0,62
21.1.2022	jätevesi	85,75	86,65	-0,90	-1,04
21.1.2022	jätevesi	89,20	91,00	-1,80	-1,98
25.1.2022	talousvesi	25,60	25,59	0,02	0,06
25.1.2022	talousvesi	3,83	3,84	-0,01	-0,39
25.1.2022	talousvesi	5,96	6,02	-0,06	-1,00
25.1.2022	talousvesi	17,27	17,66	-0,39	-2,21
25.1.2022	talousvesi	17,56	17,64	-0,08	-0,45
25.1.2022	talousvesi	13,77	13,83	-0,06	-0,43
25.1.2022	talousvesi	17,28	17,38	-0,10	-0,58
25.1.2022	talousvesi	17,14	17,29	-0,15	-0,84
25.1.2022	pintavesi	4,64	4,75	-0,11	-2,32
25.1.2022	pintavesi	0,08	0,11	-0,03	-27,10
25.1.2022	pintavesi	4,62	4,68	-0,06	-1,28
25.1.2022	prosessivesi	203,00	207,20	-4,20	-2,03
25.1.2022	prosessivesi	204,00	204,10	-0,10	-0,05
25.1.2022	jätevesi	410,00	403,00	7,00	1,74
25.1.2022	kaivovesi	14,66	14,85	-0,19	-1,28
25.1.2022	pintavesi	14,96	15,26	-0,30	-1,97
25.1.2022	jätevesi	166,35	170,50	-4,15	-2,43
25.1.2022	jätevesi	181,30	182,50	-1,20	-0,66
25.1.2022	jätevesi	181,00	182,80	-1,80	-0,98
25.1.2022	jätevesi	36,90	38,20	-1,30	-3,40
25.1.2022	jätevesi	1056,00	1067,00	-11,00	-1,03
25.1.2022	jätevesi	15,38	15,78	-0,40	-2,53
25.1.2022	jätevesi	32,20	32,50	-0,30	-0,92
25.1.2022	raakavesi	24,40	25,16	-0,76	-3,02
25.1.2022	jätevesi	22,10	22,53	-0,43	-1,91
25.1.2022	prosessivesi	185,90	186,90	-1,00	-0,54
25.1.2022	jätevesi	153,60	154,50	-0,90	-0,58
25.1.2022	jätevesi	29,10	29,38	-0,28	-0,95
25.1.2022	prosessivesi	172,40	173,10	-0,70	-0,40
25.1.2022	prosessivesi	180,30	183,40	-3,10	-1,69
25.1.2022	pintavesi	11,21	11,36	-0,15	-1,32
25.1.2022	turve	10,95	11,15	-0,20	-1,79
25.1.2022	turve	11,16	11,45	-0,29	-2,53
25.1.2022	prosessivesi	277,00	276,70	0,30	0,11
25.1.2022	prosessivesi	308,00	313,00	-5,00	-1,60
25.1.2022	prosessivesi	1007,00	1012,00	-5,00	-0,49
25.1.2022	pintavesi	16,36	16,51	-0,15	-0,91
25.1.2022	pintavesi	12,21	12,39	-0,18	-1,41
25.1.2022	prosessivesi	336,00	336,00	0,00	0,00
25.1.2022	prosessivesi	340,00	337,00	3,00	0,89
25.1.2022	talousvesi	3,32	3,66	-0,34	-9,29
25.1.2022	talousvesi	5,34	5,79	-0,45	-7,77
25.1.2022	prosessivesi	126,30	126,00	0,30	0,24
25.1.2022	prosessivesi	320,00	319,00	1,00	0,31
25.1.2022	talousvesi	6,07	6,38	-0,31	-4,86
25.1.2022	talousvesi	6,24	6,69	-0,45	-6,73
25.1.2022	prosessivesi	536,00	531,50	4,50	0,85
25.1.2022	prosessivesi	70,20	70,20	0,00	0,00
26.1.2022	talousvesi	10,07	10,22	-0,15	-1,47
26.1.2022	luonnonvesi	84,35	85,50	-1,15	-1,35
26.1.2022	talousvesi	9,89	10,07	-0,18	-1,79
26.1.2022	luonnonvesi	19,31	19,77	-0,47	-2,35
26.1.2022	prosessivesi	260,00	262,70	-2,70	-1,03
26.1.2022	prosessivesi	188,30	192,00	-3,70	-1,93
26.1.2022	jäähdytysvesi	12,50	12,90	-0,40	-3,10
26.1.2022	pintavesi	13,20	13,53	-0,33	-2,40
26.1.2022	pintavesi	20,30	20,42	-0,12	-0,59
26.1.2022	pintavesi	28,10	28,71	-0,61	-2,12
26.1.2022	pintavesi	13,36	13,50	-0,15	-1,07
26.1.2022	luonnonvesi	8,05	8,39	-0,34	-4,05
26.1.2022	prosessivesi	637,00	643,00	-6,00	-0,93
26.1.2022	talousvesi	9,94	10,14	-0,21	-2,02
26.1.2022	luonnonvesi	20,85	21,29	-0,44	-2,07
26.1.2022	prosessivesi	764,00	787,00	-23,00	-2,92
26.1.2022	luonnonvesi	50,30	51,60	-1,30	-2,52
26.1.2022	luonnonvesi	53,05	53,50	-0,45	-0,84
26.1.2022	pintavesi	4,05	4,07	-0,02	-0,49
26.1.2022	jätevesi	110,15	111,10	-0,95	-0,86
26.1.2022	luonnonvesi	8,34	8,52	-0,18	-2,11
26.1.2022	prosessivesi	277,00	277,10	-0,10	-0,04
26.1.2022	prosessivesi	238,00	240,90	-2,90	-1,20
26.1.2022	prosessivesi	255,00	257,30	-2,30	-0,89
26.1.2022	prosessivesi	228,00	229,50	-1,50	-0,65
26.1.2022	prosessivesi	232,00	234,00	-2,00	-0,85
26.1.2022	pintavesi	31,00	31,70	-0,70	-2,21
26.1.2022	jätevesi	108,70	109,60	-0,90	-0,82
26.1.2022	talousvesi	13,39	13,47	-0,07	-0,56
26.1.2022	jätevesi	109,90	110,40	-0,50	-0,45
26.1.2022	jätevesi	127,50	127,20	0,30	0,24
26.1.2022	prosessivesi	2,80	2,81	-0,01	-0,36
26.1.2022	talousvesi	14,09	14,21	-0,12	-0,84
26.1.2022	jätevesi	117,45	115,80	1,65	1,42
26.1.2022	jätevesi	131,65	132,40	-0,75	-0,57
26.1.2022	pintavesi	11,18	11,34	-0,16	-1,41
26.1.2022	luonnonvesi	29,90	30,30	-0,40	-1,32
26.1.2022	luonnonvesi	38,25	38,50	-0,25	-0,65
26.1.2022	pintavesi	9,71	9,92	-0,21	-2,12
26.1.2022	pintavesi	0,08	0,28	-0,20	-71,64
26.1.2022	pintavesi	21,40	21,68	-0,28	-1,29
26.1.2022	pintavesi	21,65	21,86	-0,21	-0,96
26.1.2022	jätevesi	83,05	84,40	-1,35	-1,60
26.1.2022	jätevesi	84,15	86,60	-2,45	-2,83
26.1.2022	turve	9,34	9,43	-0,09	-0,95
26.1.2022	turve	9,62	9,72	-0,10	-1,03
26.1.2022	jätevesi	62,65	62,40	0,25	0,40
26.1.2022	luonnonvesi	69,05	69,80	-0,75	-1,07
26.1.2022	kaivovesi	10,65	10,81	-0,17	-1,53
26.1.2022	jätevesi	86,85	86,40	0,45	0,52
26.1.2022	pintavesi	9,46	9,42	0,04	0,42
27.1.2022	jätevesi	119,20	119,45	-0,25	-0,21
27.1.2022	jätevesi	104,20	104,40	-0,20	-0,19
27.1.2022	kaivovesi	12,57	12,81	-0,24	-1,91
27.1.2022	talousvesi	10,17	10,24	-0,06	-0,64
27.1.2022	talousvesi	15,84	15,90	-0,06	-0,41
27.1.2022	jätevesi	80,80	81,20	-0,40	-0,49
27.1.2022	pintavesi	9,25	9,29	-0,04	-0,48
27.1.2022	prosessivesi	64,50	65,10	-0,60	-0,92
27.1.2022	jätevesi	77,85	79,40	-1,55	-1,95
27.1.2022	jätevesi	88,50	89,00	-0,50	-0,56
27.1.2022	prosessivesi	279,50	281,40	-1,90	-0,68
27.1.2022	prosessivesi	321,00	323,00	-2,00	-0,62
27.1.2022	prosessivesi	269,00	268,30	0,70	0,26
27.1.2022	prosessivesi	739,00	740,00	-1,00	-0,14
27.1.2022	prosessivesi	183,30	183,20	0,10	0,05
27.1.2022	prosessivesi	417,00	414,00	3,00	0,72
27.1.2022	prosessivesi	220,50	217,30	3,20	1,47
27.1.2022	prosessivesi	1063,00	1061,00	2,00	0,19
27.1.2022	pintavesi	13,47	13,38	0,09	0,67
27.1.2022	pintavesi	5,00	4,95	0,04	0,91
27.1.2022	jätevesi	125,55	124,60	0,95	0,76
27.1.2022	prosessivesi	243,00	240,00	3,00	1,25
27.1.2022	prosessivesi	938,50	938,00	0,50	0,05
27.1.2022	prosessivesi	950,50	940,00	10,50	1,12
27.1.2022	jätevesi	92,35	91,70	0,65	0,71
27.1.2022	jätevesi	128,70	128,10	0,60	0,47
27.1.2022	jätevesi	130,25	129,80	0,45	0,35
27.1.2022	prosessivesi	298,00	295,50	2,50	0,85
27.1.2022	jätevesi	89,55	89,40	0,15	0,17

Liite 10. Sameuden standardien tulokset

TAULUKKO 31. Sameuden standardien tulokset ja niiden keskiarvot

pvm.	0,4 NTU	1,0 NTU	4,0 NTU	10 NTU	20 NTU	40 NTU	80 NTU	100 NTU
8.12.2021	0,367	1,021	4,046	9,936	20,097	40,121	84,002	105,411
9.12.2021	0,439	1,021	3,940	9,904	19,991	39,801	83,576	104,985
20.1.2022	0,398	1,053	4,099	10,043	19,991	40,121	82,511	105,943
Keskiarvo	0,401	1,032	4,028	9,961	20,026	40,014	83,363	105,446

TAULUKKO 32. Sameuden standardeista lasketut erotukset, poikkeamat ja residuaalit

STD NTU	Keskiarvo	Ero	Ero %	Laskettu y_i	Residuaali
0	0,032	0,032		-0,425	0,457
0,4	0,401	0,001	0,317	-0,005	0,407
1,0	1,032	0,032	3,197	0,625	0,407
4,0	4,028	0,028	0,710	3,774	0,254
10	9,961	-0,039	-0,391	10,074	-0,113
20	20,026	0,026	0,130	20,573	-0,547
40	40,014	0,014	0,035	41,571	-1,556
80	83,363	3,363	4,204	83,567	-0,203
100	105,446	5,446	5,446	104,565	0,882

Liite 11. Sameuden määrittärajän tulokset

TAULUKKO 33. Sameuden määrittärajänäytteiden tulokset sekä niistä lasketut keskiarvot ja määrittärajat

pvm.	Nolla	0,15 NTU
15.12.2021	0,0381	0,1740
15.12.2021	0,0472	0,1558
15.12.2021	0,0291	0,1558
15.12.2021	0,0291	0,1649
15.12.2021	0,0743	0,1649
16.12.2021	0,0291	0,1740
16.12.2021	0,0381	0,1649
16.12.2021	0,0291	0,1649
16.12.2021	0,0291	0,1649
16.12.2021	0,0291	0,1558
16.12.2021	0,0291	0,1649
16.12.2021	0,0200	0,1649
16.12.2021	0,0291	0,1558
16.12.2021	0,0291	0,1558
16.12.2021	0,0200	0,1558
16.12.2021	0,0291	0,1740
16.12.2021	0,0562	0,1830
16.12.2021	0,0291	0,1649
16.12.2021	0,0381	
16.12.2021	0,0291	
20.1.2022	0,0404	0,1834
20.1.2022	0,1017	0,1936
20.1.2022	0,0711	0,1936
20.1.2022	0,0506	0,1834
20.1.2022	0,0711	0,1936
20.1.2022	0,0915	0,1834
20.1.2022	0,0711	0,2753
20.1.2022	0,0506	0,1834
20.1.2022	0,0404	0,1834
20.1.2022	0,0506	0,2038
20.1.2022	0,0506	
20.1.2022	0,0200	
20.1.2022	0,0200	
20.1.2022		0,2243
20.1.2022		0,1936
20.1.2022		0,1936
20.1.2022		0,1936
20.1.2022		0,2345
Keskiarvo, KA	0,034	0,174
Keskihajonta, s	0,011	0,014
KA+10s	0,141	0,314

Liite 12. Sameuden kontrollien tulokset

TAULUKKO 34. Sameuden kontrollien tulokset ja niistä lasketut RSD-arvot

Kontrollit, QC näytteet		Kontrollit, QC näytteet		Kontrollit, QC näytteet		Kontrollit, QC näytteet	
1		2		3		4	
Pitoisuus	0,40	Pitoisuus	1,00	Pitoisuus	4,00	Pitoisuus	20,0
Keskiarvo	0,392	Keskiarvo	1,025	Keskiarvo	4,032	Keskiarvo	20,045
Bias,%	-1,970	Bias,%	2,525	Bias,%	0,797	Bias,%	0,223
RSD, R1	8,200	RSD, R1	2,845	RSD, R1	1,765	RSD, R1	1,452

PVM	TULOS	PVM	TULOS	PVM	TULOS	PVM	TULOS
9.12.2021	0,388	9.12.2021	1,011	9.12.2021	4,046	9.12.2021	20,310
9.12.2021		9.12.2021	1,021	9.12.2021	3,982	9.12.2021	19,991
9.12.2021	0,367	9.12.2021	1,107	9.12.2021	3,961	9.12.2021	20,097
9.12.2021	0,367	9.12.2021	1,011	9.12.2021	3,940	9.12.2021	20,097
9.12.2021	0,337	9.12.2021	1,011	9.12.2021	3,961	9.12.2021	20,097
9.12.2021	0,367	9.12.2021	1,021	9.12.2021	3,972	9.12.2021	20,097
9.12.2021	0,367	9.12.2021	1,021	9.12.2021	3,993	9.12.2021	20,097
10.12.2021	0,377	10.12.2021	1,011	10.12.2021	3,982	10.12.2021	19,565
10.12.2021	0,388	10.12.2021	1,011	10.12.2021	4,068	10.12.2021	19,991
10.12.2021	0,357	10.12.2021	1,000	10.12.2021	4,036	10.12.2021	19,991
10.12.2021	0,449	10.12.2021	1,032	10.12.2021	4,078	10.12.2021	19,991
10.12.2021	0,377	10.12.2021	1,064	10.12.2021	4,025	10.12.2021	20,204
10.12.2021	0,388	10.12.2021	1,011	10.12.2021	4,046	10.12.2021	19,884
10.12.2021	0,367	10.12.2021	1,021	10.12.2021	4,068	10.12.2021	20,204
13.12.2021	0,377	13.12.2021	1,053	13.12.2021	3,972	13.12.2021	19,991
13.12.2021	0,408	13.12.2021	1,021	13.12.2021	4,025	13.12.2021	19,991
13.12.2021	0,357	13.12.2021	1,043	13.12.2021	4,004	13.12.2021	20,736
13.12.2021	0,398	13.12.2021	1,021	13.12.2021	4,057	13.12.2021	19,991
13.12.2021	0,429	13.12.2021	1,043	13.12.2021	4,036	13.12.2021	20,097
13.12.2021	0,388	13.12.2021	1,043	13.12.2021	4,025	13.12.2021	20,204
13.12.2021	0,377	13.12.2021	1,032	13.12.2021	4,004	13.12.2021	20,204
15.12.2021	0,4183	16.12.2021	0,948	15.12.2021	4,142	16.12.2021	19,000
15.12.2021	0,3913			17.12.2021	3,887	22.12.2021	20,204
16.12.2021	0,382			21.12.2021	3,982	31.12.2021	19,671
16.12.2021	0,382			22.12.2021	4,142	12.1.2022	19,991
16.12.2021	0,382			30.12.2021	4,025	26.1.2022	19,991
16.12.2021	0,391			30.12.2021	4,036	27.1.2022	19,991
16.12.2021	0,391			12.1.2022	4,078	28.1.2022	20,204
17.12.2021	0,373			25.1.2022	4,121	28.1.2022	20,417
17.12.2021	0,391			26.1.2022	4,068		
20.12.2021	0,418			27.1.2022	3,993		
20.12.2021	0,480			28.1.2022	4,270		
30.12.2021							
30.12.2021							
30.12.2021	0,429						
30.12.2021							
31.12.2021							
31.12.2021	0,480						

Liite 13. Sameuden rinnakkaismääritysten tulokset

TAULUKKO 35. Sameuden rinnakkaismääritysten tulokset ja niistä lasketut RSD₂-arvot

Rinnakkaiset, alue 1				Rinnakkaiset, alue 2			
< 1				> 1			
n	%	Absoluuttinen		n			
20		20		29			
Keskiarvo, R2	8,431	0,04		Keskiarvo, R2			2,886
Maksimi	22,190			Maksimi			7,756
Yläkvartiili	10,461			Yläkvartiili			4,144
Mediaani, R2	6,537			Mediaani, R2			2,489

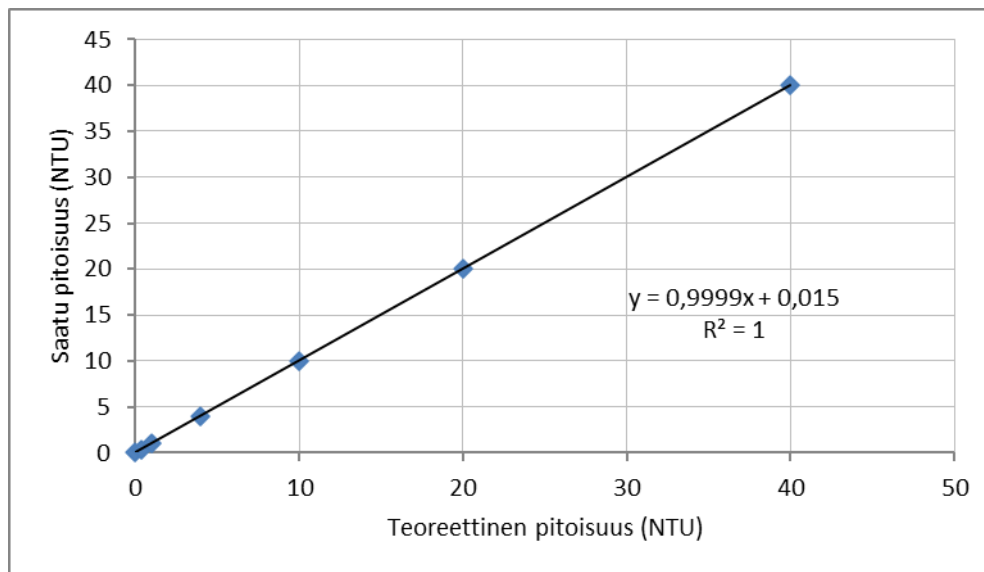
TULOS 1	TULOS 2	RSD	Ero	TULOS 1	TULOS 2	RSD
0,1528	0,1426	6,122	0,010			
0,8375	1,032	18,447	0,195			
0,306	0,2855	6,145	0,021			
				4,824	4,824	0,000
				17,541	16,476	5,552
0,1936	0,214	8,874	0,020			
				1,437	1,362	4,726
				1,522	1,554	1,839
				41,079	37,671	7,674
				1,352	1,320	2,124
				96,251	94,547	1,584
				17,541	17,647	0,537
				24,890	25,955	3,714
				18,393	17,754	3,135
				39,162	39,908	1,672
				32,559	32,665	0,290
				1,362	1,362	0,000
				1,085	1,107	1,723
0,2243	0,1936	13,025	0,031			
				1,639	1,724	4,491
				2,449	2,566	4,144
				104,772	109,671	4,051
				33,198	33,304	0,284
				4,281	4,270	0,222
0,1834	0,1426	22,190	0,041			
				14,239	14,239	0,000
				4,025	3,897	2,863
0,4183	0,5125	17,944	0,094			
				30,428	29,150	3,804
				5,069	4,675	7,170
				1,746	1,905	7,756
				28,511	28,085	1,335
				5,601	5,484	1,875
				15,198	15,837	3,651
				6,155	5,985	2,489
				29,150	27,553	4,996
0,3877	0,3672	4,815	0,021			
0,3672	0,3366	7,709	0,031			
0,3774	0,3877	2,387	0,010			
0,357	0,3774	4,925	0,020			
0,3877	0,3672	4,815	0,021			
0,3774	0,4081	6,930	0,031			
0,357	0,3979	9,606	0,041			
0,4285	0,3877	8,863	0,041			
0,4183	0,3913	5,913	0,027			
0,3823	0,3823	0,000	0,000			
0,3823	0,3913	2,063	0,009			
0,3732	0,3913	4,198	0,018			
0,4285	0,5000	13,654	0,072			

Liite 14. Sameuden rinnan määritysten tulokset

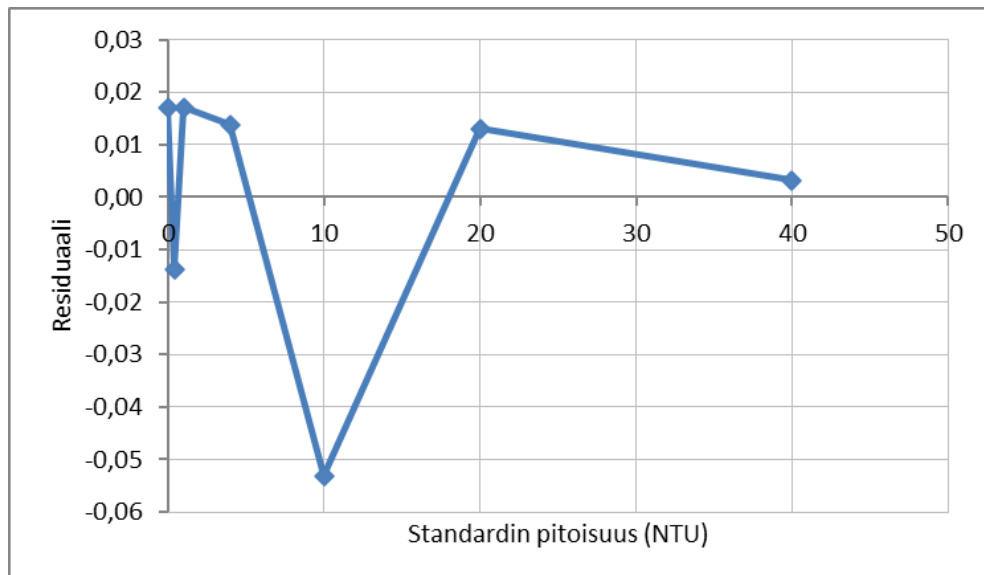
TAULUKKO 36. Sameuden rinnan määritysten tulokset ja niistä lasketut erotukset ja poikkeamat

pvm.	Matriisi	Mantech (NTU)	Käytössä oleva laite (NTU)	Erotus (NTU)	Poikkeama (%)
16.12.2021	talousvesi	0,0472	0,103	-0,056	-54,17
16.12.2021	talousvesi	0,0834	0,141	-0,058	-40,85
16.12.2021	talousvesi	0,1921	0,240	-0,048	-19,96
16.12.2021	talousvesi	0,0562	0,115	-0,059	-51,13
16.12.2021	talousvesi	0,0562	0,096	-0,040	-41,46
16.12.2021	raakavesi	0,0653	0,106	-0,041	-38,40
16.12.2021	raakavesi	0,1196	0,204	-0,084	-41,37
16.12.2021	raakavesi	0,1558	0,140	0,016	11,29
16.12.2021	raakavesi	0,0653	0,101	-0,036	-35,35
16.12.2021	raakavesi	0,0562	0,063	-0,007	-10,79
16.12.2021	uima-allasvesi	0,0472	0,078	-0,031	-39,49
16.12.2021	uima-allasvesi	0,0472	0,062	-0,015	-23,87
16.12.2021	uima-allasvesi	0,1015	0,073	0,029	39,041
16.12.2021	uima-allasvesi	0,0291	0,075	-0,046	-61,20
16.12.2021	uima-allasvesi	0,0200	0,066	-0,046	-69,70
16.12.2021	prosessivesi	0,7917	0,966	-0,174	-18,04
16.12.2021	prosessivesi	0,3551	0,380	-0,025	-6,55
16.12.2021	prosessivesi	5,7908	6,400	-0,609	-9,52
16.12.2021	prosessivesi	2,8402	2,920	-0,080	-2,73
16.12.2021	prosessivesi	0,2917	0,284	0,008	2,71
16.12.2021	talousvesi	0,1468	0,126	0,021	16,51
16.12.2021	talousvesi	0,0472	0,089	-0,042	-46,97
16.12.2021	talousvesi	0,2283	0,263	-0,035	-13,19
16.12.2021	talousvesi	0,0925	0,127	-0,035	-27,17
16.12.2021	pintavesi	3,8766	3,790	0,087	2,28
16.12.2021	pintavesi	2,7662	3,020	-0,254	-8,40
17.12.2021	luonnonvesi	0,5521	0,640	-0,088	-13,73
17.12.2021	pintavesi	0,8021	0,812	-0,010	-1,22
17.12.2021	pintavesi	2,3749	2,260	0,115	5,08
17.12.2021	pintavesi	1,9412	1,750	0,191	10,93
17.12.2021	pintavesi	0,7917	0,821	-0,029	-3,57
17.12.2021	pintavesi	4,9025	4,850	0,053	1,08
17.12.2021	luonnonvesi	1,0846	1,100	-0,015	-1,40
17.12.2021	luonnonvesi	0,4638	0,514	-0,050	-9,77
17.12.2021	luonnonvesi	0,5937	0,660	-0,066	-10,05
17.12.2021	luonnonvesi	0,8437	0,960	-0,116	-12,11
17.12.2021	luonnonvesi	1,3278	1,390	-0,062	-4,47
17.12.2021	talousvesi	0,0925	0,085	0,007	8,82
17.12.2021	talousvesi	0,0743	0,077	-0,003	-3,51
17.12.2021	talousvesi	0,1196	0,111	0,009	7,75
17.12.2021	talousvesi	0,0834	0,093	-0,010	-10,32
17.12.2021	talousvesi	0,0562	0,091	-0,035	-38,24
17.12.2021	pintavesi	0,7187	0,785	-0,066	-8,45
17.12.2021	pintavesi	2,7239	2,420	0,304	12,56
17.12.2021	pintavesi	1,4971	1,550	-0,053	-3,41
17.12.2021	luonnonvesi	2,2162	2,110	0,106	5,03
17.12.2021	prosessivesi	40,7861	33,600	7,186	21,39
20.12.2021	uima-allasvesi	0,0813	0,088	-0,007	-7,61
20.12.2021	uima-allasvesi	0,1323	0,078	0,054	69,62
20.12.2021	uima-allasvesi	0,0711	0,071	0,000	0,14
20.12.2021	uima-allasvesi	0,1630	0,075	0,088	117,33
20.12.2021	uima-allasvesi	0,1528	0,081	0,072	88,64
20.12.2021	uima-allasvesi	0,1323	0,157	-0,025	-15,73
20.12.2021	uima-allasvesi	0,1017	0,097	0,005	4,85
21.12.2021	talousvesi	0,2040	0,237	-0,033	-13,92
21.12.2021	talousvesi	0,1890	0,188	0,001	0,53
21.12.2021	talousvesi	0,0760	0,086	-0,010	-11,63
21.12.2021	pintavesi	1,3990	1,340	0,059	4,40
21.12.2021	pintavesi	1,5380	1,350	0,188	13,93
30.12.2021	prosessivesi	0,6125	0,345	0,268	77,54
30.12.2021	talousvesi	0,5375	0,536	0,001	0,28
30.12.2021	talousvesi	1,0213	1,000	0,021	2,13
30.12.2021	talousvesi	0,2090	0,324	-0,115	-35,49
30.12.2021	talousvesi	0,2090	0,189	0,020	10,58
30.12.2021	talousvesi	0,1370	0,123	0,014	11,38
30.12.2021	talousvesi	0,1530	0,150	0,003	2,00
30.12.2021	raakavesi	0,1221	0,114	0,008	7,11
30.12.2021	raakavesi	0,2140	0,276	-0,062	-22,46
30.12.2021	raakavesi	0,1017	0,072	0,030	41,25
30.12.2021	pintavesi	1,2610	1,050	0,211	20,10
30.12.2021	pintavesi	1,7620	1,470	0,292	19,86
30.12.2021	luonnonvesi	1,6820	1,475	0,207	14,03
30.12.2021	prosessivesi	1,7988	1,840	-0,041	-2,24
31.12.2021	prosessivesi	0,2957	0,346	-0,050	-14,54
31.12.2021	prosessivesi	10,4047	10,500	-0,095	-0,91
31.12.2021	prosessivesi	2,6296	2,530	0,100	3,94
26.1.2022	talousvesi	0,0813	0,048	0,033	69,38
26.1.2022	prosessivesi	0,1017	0,106	-0,004	-4,06
26.1.2022	talousvesi	0,1323	0,061	0,071	116,89
27.1.2022	talousvesi	0,1630	0,065	0,098	150,77
27.1.2022	talousvesi	0,0966	0,068	0,029	42,06
27.1.2022	pintavesi	6,0698	4,650	1,420	30,53
27.1.2022	pintavesi	1,8255	1,600	0,225	14,09
27.1.2022	uima-allasvesi	0,3060	0,064	0,242	378,13
27.1.2022	uima-allasvesi	0,1936	0,053	0,141	265,28
27.1.2022	uima-allasvesi	0,2038	0,175	0,029	16,46
27.1.2022	uima-allasvesi	0,2038	0,065	0,139	213,54
27.1.2022	uima-allasvesi	0,2753	0,061	0,214	351,31
27.1.2022	talousvesi	0,2140	0,425	-0,211	-49,65
27.1.2022	talousvesi	0,1630	0,064	0,099	154,69
27.1.2022	uima-allasvesi	0,1630	0,060	0,103	171,67
27.1.2022	uima-allasvesi	0,1834	0,058	0,125	216,21
27.1.2022	uima-allasvesi	0,2447	0,052	0,193	370,58
27.1.2022	talousvesi	0,2447	0,070	0,175	249,57
Itseisarvojen		<1 NTU		0,060	
keskiarvo		> 1 NTU			9,232

Liite 15. Sameuden 0–40 NTU:n standardisuora ja residuaalikuvaaja



KUVIO 6. Sameuden standardisuora pitoisuusalueella 0–40 NTU



KUVIO 7. Sameuden residuaalikuvaaja pitoisuusalueella 0–40 NTU