

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUKSEN MONISTESARJA

Nro 355

KEMIALLISTEN JA FYSIKAALISKEMIALLISTEN
KENTTÄMENETELMIEN KÄYTTÄMINEN
VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNOSSA

Riitta Tuominen (toim.)

Nro 355

KEMIALLISTEN JA FYSIKAALISKEMIALLISTEN
KENTTÄMENETELMIEN KÄYTTÄMINEN
VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNOSSA

Riitta Tuominen (toim.)

Julkaisua saa vesi- ja ympäristöhallituksen
tutkimuslaboratoriosta

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä
eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristö-
hallituksen virallisena kannanottona.

ISBN 951-47-4718-6

ISSN 0783-3288

Painopaikka: Vesi- ja ympäristöhallituksen
monistamo
Helsinki 1992

Julkaisija
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)
Riitta Tuominen (toim.)

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)
Kemiallisten ja fysikaaliskemiallisten
kenttämenetelmien käyttäminen vesi- ja
ympäristöhallinnossa.

Julkaisun laji

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispv

Julkaisun osat

Tiivistelmä

Raporttiin on koottu tietoa markkinoilla olevista ympäristön kenttä-
määrittämisistä ja niiden käyttökokemuksista vesi- ja ympäristöhallin-
nossa ja Helsingin kaupungin vesi- ja viemärlaitoksella. Käyttökoke-
musten perusteella voidaan todeta, että tietyissä tehtävissä kenttä-
määrittämisistä voi olla suuri apu. Samalla on kuitenkin muistettava,
että monet tekijät vaikuttavat kenttämäärittäysten tulosten luotettavuus-
teen, joten tuloksiin on aina syytä suhtautua kriittisesti.

Asiasanat (avainsanat)

Kenttämittarit, kenttämäärittäykset

Muut tiedot

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallituksen
monistesarja nro 355

ISBN

951-47-4718-6

ISSN

0783-3288

Kokonaissivumäärä

53

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Vesi- ja ympäristöhallitus
Tutkimuslaboratorio
puh 90-5089512

Kustantaja

	JOHDANTO	5
1.	KENTTÄMENETELMIEN TARVE VESI- JA YMPÄRIS- TÖHALLITUKSESSA	6
2.	KENTTÄMÄÄRITYSVÄLINEISTÄ	7
2.1	KOLORIMETRISET TESTIT	7
2.1.1	Testiliuskat	7
2.1.2	Testipakkaukset titrausta varten	8
2.1.3	Testipakkaukset kolorimetristä reaktiota varten	9
2.1.3.1	Värikarttaan vertailu	9
2.1.3.2	Komparaattori	10
2.1.3.3	Fotometrit	11
2.1.4	Ainespesifiset ilmaisinputket kaasuille	12
2.2.	KENTTÄMITTARIT	13
2.2.1	Happimittarit	13
2.2.2	pH-mittarit	14
2.2.3	Redoxpotentiaali-mittarit	16
2.2.4	Sähkönjohtavuusmittarit	16
2.2.5	Kiintoainemittarit	17
2.2.6	Kaasumittari	18
2.3	TUTKIMUSAUTOT, -ALUKSET JA AUTOMAATTIASEMAT	19
2.3.1	Liikkuvat laboratoriot	19
2.3.2	Laboratorioautot	19
2.3.3	Tutkimusalukset	20
2.3.4	Automaattiset tutkimusasemat	20
3.	KENTTÄMENETELMILLE ASETETTAVIA VAATIMUKSIA	21
4.	LAITTEIDEN HANKINTA, HUOLTO JA KÄYTTÖÖNOTTO- OPASTUS	21
5.	KEHITYSNÄKYMIÄ	22
6.	ESIMERKKEJÄ KENTTÄMENETELMIEN KÄYTÖSTÄ ERILAISISSA NÄYTTEENOTTOTAPAUKSISSA	22
6.1	POHJAVESITUTKIMUKSET, KOEPUMPPAUKSET JA KAIVOT	22
6.1.1	Yleistä	22
6.1.2	Käytössä olevat laitteet	22
6.1.3	Käyttökokemukset	23
6.1.4	Vertailututkimus	23
6.1.5	Riskit	24
6.1.6	Lopuksi	24
6.2	VESISTÖTUTKIMUKSET	26
6.2.1	Automaattisten pH-mittausasemien tutkimus- tulokset vuosina 1985-1990	26
6.2.2	Tulosten vertailu	27
6.2.3	Tulosten tarkastelu	35
6.2.4	Happimittaukset vesistöissä	36
6.2.5	Happimittaukset vesistöissä	36
6.2.6	Happimittausten tulokset	36
6.2.7	Happitulosten tarkastelua	39
6.3	KUNNALLISET JÄTEVEDET	40
6.3.1	Tausta	40
6.3.2	Fosfaatti	41
6.3.3	Biolietteen kiintoaine (SS) ja lietteen kuivapaino (TS)	41

6.3.4	Typpi yhdisteet	42
6.3.5	Kolmiarvoinen rauta	42
6.3.6	Aktiivilietteen hapenkulutusnopeus (OUR)	42
6.4	KEMIALLISTEN KENTTÄMITTAREIDEN SOVELTUVUUS YHDYSKUNTIEN JÄTEVEDENPUHDISTAMOJEN TOIMINNAN SEURAAMISEEN	43
6.5	KEMIALLISTEN JA FYSIKAALISTEN KENTTÄMITTA- REIDEN SOVELTUVUUS METSÄTEOLLISUUSJÄTEVESIEN PUHDISTUSLAITOSTEN TOIMINNAN SEURAAMISEEN	44
6.5.1	Kenttämenetelmien käyttötarve ja käyttö- kohteet	44
6.5.2	Puhdistamojen toiminnan seurantaan soveltu- vat fysikaaliset ja kemialliset kenttämääri- tykset	44
6.5.3	Kemiallisten kenttämääritysten, fosfaatti-P ja ammonium-N, soveltuvuustestaus selluteh- taan jätevesien analysointiin aktiiviliete- käsittelyn yhteydessä	45
6.5.4	Kemiallisten kenttämääritysten kehittämistä- tarpeet	48
6.6	JÄTEHUOLLON TUTKIMUKSET KAASTOPAIKOILLA JA SAASTUNEILLA MAA-ALUEILLA	49
6.6.1	Johdanto	
6.6.2	Kokemuksia kenttämenetelmistä ja laitteista ja niiden soveltuvuudesta jätehuollon tut- kimukseen	49
6.6.2.1	Kolorimetriset kenttämäärityspaketit	49
6.6.2.2	pH- ja johtokyky mittarit	50
6.6.2.3	Fotoionisaattori kaasun haitta-aineille	50
6.6.2.4	IR-analysaattori kaasun haitta-aineille	50
6.6.3	Kenttämenetelmien käyttöön liittyviä ongel- mia	50
6.6.4	Kenttämenetelmien kehittämistarpeita jäte- huollon työkenttää ajatellen	50
	Liitteet	52-53

JOHDANTO

Käytäntö mittausten ja määritysten teossa ympäristönäytteiden oton yhteydessä on ollut hyvin kirjavaa vesi- ja ympäristöhallinnon eri piireissä. Käytössä olleet laitteet ja menetelmät ovat vaihdelleet huomattavasti, eikä selkeää kuvaa eri menetelmien käyttökelpoisuudesta ole muodostunut. Markkinoille on jatkuvasti kuitenkin tullut uusia välineitä, joiden avulla monissa tapauksissa voitaisiin saada nopeasti tietoa käytännön ympäristönsuojelutyössä.

Vesi- ja ympäristöhallinnon laboratorioilta kysytään usein neuvoja kenttämääritysten käytöstä. Laboratorioilla ei suinkaan ole täydellistä tietoa kaikista markkinoilla olevista kenttämenetelmistä, mutta oheiseen raporttiin olemme yrittäneet koota käytännön tietoa, jota vuosien varrella on eri yksikköihin kertynyt. Olemme havainneet, että kenttämenetelmistä voi olla hyötyä hyvinkin erilaisten ongelmien ratkaisemisessa. Menetelmiin on kuitenkin aina syytä suhtautua kriittisesti ja vertailla tuloksia standardimenetelmillä saatuihin tuloksiin. On tilanteita, jolloin kenttämittauksin saadaan jopa oikeampia tuloksia kuin kuljettamalla näytteet laboratorioon mitattaviksi. Hienoimmat ja kalliit, tutkimusaluksiin sijoitetut kenttämittauslaitteet edustavat pitkälle kehittynyttä tekniikkaa. Näitä ei kuitenkaan oheisessa raportissa käsitellä, vaan rajauksena on käytetty laitteiden hintaa. Tässä esitettyjen välineiden hinta ei yleensä nouse yli 20 000 markan.

Toivomme, että oheinen raportti lisää kiinnostusta kenttämenetelmien käyttöön ja että tällä tavalla saadaan kerätyksi aikaisempaa enemmän tietoa käyttökokemuksista. Yleisenä varoituksena muistutettakoon kuitenkin mieliin, että sääolosuhteet Suomessa saattavat suuren osan vuotta asettaa esteitä kenttämenetelmien järkevälle käytölle. Ei siis kannata sijoittaa varoja laitteisiin, jotka eivät siedä kylmyyttä tai kosteutta tai joiden käsittely kohmeisin käsin on äärimmäisen vaivalloista. Toinen varoitus, joka heti alussa on paikallaan, on että myös kenttävälineet vaativat huolellista hoitoa. Laitteita ei kannata ostaa ellei niille ole määrätty hoitajaa. Tarkoituksensa sopivat, luotettavat kenttämenetelmät voidaan myös akkreditoida (todeta päteväksi).

Työryhmä on saanut apua sekä vesi- ja ympäristöhallinnon, että muiden organisaatioiden asiantuntijoilta samoin kuin eri liikkeiltä, jotka edustavat erilaisia kenttävälineitä. Kaikille asiantuntijoille haluamme esittää parhaimmat kiitokset hyvästä yhteistyöstä.

Helsingissä 28. huhtikuuta 1992

Kenttämenetelmätyöryhmä: Kirsti Haapala
Ilppo Kettunen
Pertti Sevola
Annika Sipilä
Riitta Tuominen

1. KENTTÄMENETELMIEN TARVE VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUKSESSA
(Riitta Tuominen, lab)

Kentällä suoritettava tutkimustoiminta on periaatteeltaan kartoittavaa tai muutoksia seuraavaa. Sen tarkoituksena ei ole aina olla valmista, rekisterikelpoista tietoa tuottavaa, vaan tuottaa välittömästi hyödynnettävää ja toimintaa ohjaavaa tietoa. Tuotetun tiedon taso saa näin ollen olla kiinteässä laboratoriossa tuotettua tasoa huonompi, mutta kuitenkin siksi korkeatasoista, että se täyttää kenttätyön tavoitteet. Joissakin tapauksissa kenttämittareilla suoritettu määrittäminen on rekisterikelpoista.

Kenttäkäyttöisellä analytiikalla on mahdollista:

- tutkia pistokoeluonteisesti näytteitä, kun ollaan suorittamassa valvontatehtäviä
- rajata tarkempi näytteenotto sinne, missä likaantumista todella esiintyy ja välttää tarpeetonta näytteenottoa
- tuottaa laboratoriolle analyysien pohjatiedoksi arvio näytteen likaisuudesta tai haitta-ainesisällöstä ja täten välttää laboratoriolaitteiden ylikuormittamista
- seurata laboratorioille otettavan näytteen laatua esim. pohjavesitutkimuksissa
- päättää kunnostustöiden tarpeellisuudesta onnettomuustyyppisissä likaantumistapauksissa, joissa toimenpiteet on käynnistettävä nopeasti
- kohdistaa saastuneen maa-alueen saneeraustyöt nimenomaan saastuneisiin osiin
- varmistaa työturvallisuus (esim. tarkkailemalla kaatopaikkakaasun räjähdysherkkyyttä tai onnettomuusalueen ilman kaasupitoisuuksia).

Eräiden vedenlaatutekijöiden alueellisen tai ajallisen vaihtelun kartoittaminen:

- alueelliset kartoitukset tiheällä (horisontaalisella tai vertikaalisella) mittausvälillä
- jatkuva tai lyhyin välein tapahtuva mittaus

Vesi- ja ympäristöpiireissä tällaista tarvetta on erityisesti valvonnassa ja suunnittelussa (jätteiden käsittelypaikkojen seuranta, kaatopaikkojen valvonta, pohjavesialueiden uhkatekijöiden kartoitus, valtion jätehuoltotöiden suunnittelu, saastuneiden maa-alueiden kartoitus jne.) sekä tutkimuksessa. Taulukossa 1 on arvioitu eri tilanteissa tarvittavia kenttämittauksia.

Taulukko 1. Ympäristötutkimuksissa tarvittavia kenttämitauksia.

Analyysi	1	2	3	4
Lämpötila	x	x	x	x
Happi	x	x	x	x
pH	x	x	x	x
Rauta, tot.	x	x	x	x
Rauta, suod.	x	x	x	x
Sameus	x	x	x	x
eh-potentiaali	x	x		
Alkaliniteetti		x		
Kalsium		x		
Hiilidioksidi		x		
Mangaani	x	x		x
Ammonium				x
Nitraatti				x
Sähkönjohtavuus	x		x	
Permanganaattiluku	x	x		x

1 = pohjaveden koepumppaus, 2 = vedenkäsittelykokeet

3 = likaantumistutkimus ja 4 = haja-asutuksen kaivotutkimus

Yhdyskuntajätevesien tutkimuksessa kenttämittareita tarvitaan esimerkiksi seurattaessa kemiallista saostusta. Mitattavat muuttujat ovat tällöin pH, alkaliniteetti, kiintoaine, sameus ja fosfaattifosfori. Määritykset aktiivilietettä tutkittaessa olisivat happi, redox, lämpötila, mikroskopointi, hapen kulutus, ammonium (NH_4) ja nitraatti (N_{No_3}).

Pohjavesi- ja kaivovesitutkimuksissa tarvitaan mm. seuraavia määrityksiä: rauta, mangaani, alkaliniteetti, happi, kupari, nitraatti, nitriitti ja hiilidioksidi.

Kaatopaikkojen ja jätehuollon valvonnassa kenttämittarit ovat tärkeitä. Kaatopaikkatutkimuksissa tärkeitä määrityksiä ovat ammonium, kiintoaine, kovuus, kloridi, sähkönjohtavuus ja joskus myös sulfaatti ja BOD.

Saastuneiden maa-alueiden tutkimuksissa tärkeässä osassa ovat orgaaniset yhdisteryhmät, kuten kloorifenolit sekä raskasmetallit (etenkin As, Cu, Cr), joita on käytetty runsaasti puun suojauskemikaaleissa mm. sahoillamme.

Kenttämittausmahdollisuuksien ja laitteiden kehitystä tulee jatkuvasti seurata. Kehitys tuo mukanaan uusia vesi- ja ympäristöhallinnossakin tarvittavia menetelmiä, jotka sopivat myös kenttätyöskentelyyn. Esimerkiksi fotometri- ja lasertekniikkaan perustuvia vedenlaadun kaukomittausmenetelmiä kehitetään voimakkaasti.

2. KENTTÄMÄÄRITYSVÄLINEISTÄ

2.1 KOLORIMETRISET TESTIT (Riitta Tuominen, lab)

2.1.1 Testiliuskat

Testiliuskoja käytetään haluttaessa nopeasti arvioida jonkin aineen pitoisuus. Pienin pitoisuus, johon testiliuskoilla päästään, on noin 1 mg/l. Yleisin testiliuska jota käytetään on pH-liuska. Markkinoilla on olemassa myös muita testiliusko-

ja. Esimerkiksi Merckin Merckoquant testiliuskoilla voidaan tehdä taulukossa 3 esitettyjä määrittäyksiä.

Taulukko 3. Merckoquant testiliuskat eri määrittäyksiin.

Määrittäys	Määrittäysalue mg/l
Al	10-250
N _{NH4}	10-400
As	0.1-3
Ca	25-250
Co	10-1000
Cu	10-300
CN	1-30
Ni	10-500
N _{NO3}	10-500
N _{NO2}	1-50
K	300-2000
SO	200-1600
Zn	10-250

2.1.2 Testipakkaukset titrausta varten

Hachilta on saatavissa tippalaskenta-titrausmenetelmät sekä digitaalilitraattorit.

Tippalaskenta-titrausmenetelmien perustana on tippa- tai pipettipullo, joista titrausliuos lisätään määritettävään liuokseen. Menetelmän tarkkuus on n. $\pm 5\%$, joten menetelmää käytetään määrittäyksissä, joissa tuloksen tarkkuus ei ole kriittinen. Näytteeseen on lisättävä yhdistelmäindikaattori ja titrausliuos.

Digitaalilitraattorin tarkkuus voi olla jopa $\pm 1\%$. Samaa titraattoria voidaan käyttää moniin eri määrittäyksiin ainoastaan titrausliuosta vaihtamalla. Sekä tippalaskentatitrausmenetelmällä että digitaalilitrauksella voidaan tehdä taulukossa 4 esitettyjä määrittäyksiä.

Taulukko 4. Digitaalititraattorilla ja tippalaskenta-titrausmenetelmällä tehtäviä kenttämääriä.

Määrittäminen	alue (mg/l)	Jakoväli	Menetelmä
Asiditeetti tai alkaliniteetti	0-100	5	T
	0-400	20	T
	0-100	0.1	D
	0-1000	1	D
Kokonaiskovuus	0-100	0.1	D
	0-1000	1	D
	0-20	1	T
	0-400	20	T
Hiilidioksidi	0-100	0.2	D
	0-1000	2.0	D
	0-40	2.0	T
	0-100	5.0	T
Kloridi (Cl)	10-100	0.1	D
	100-1000	1.0	D
	100-8000	20	D
	0-100	5	T
	0-400	20	T

D = digitaalititraattori

T = tippalaskenta-titrausmenetelmä

Myös Merckin Aquamerck titrauspakkauksilla voidaan tehdä edellä mainittuja määriä.

2.1.3 Testipakkaukset kolorimetristä reaktiota varten

2.1.3.1 Värikarttaan vertailu

Hachin yksinkertaisin määrittäminen on värikuutio. Värikuutiosta on yhdistettynä näytekyvetti ja värin vertailuasteikko. Reagenssi lisätään näytteeseen, joka on kyvetissä ja verrataan muodostuvaa väriä portaikon väriasteikoihin. Värikuutiota voidaan käyttää mm. taulukossa 5 esitetyissä määrittämissä.

Useimmissa määrittämissä jakoväli on melko suuri, joten tarkkoihin tuloksiin ei päästä.

Merckillä on Aquaquant testipakkaukset. Koeputkeen laitetaan näytettä, jonka jälkeen niihin tiputetaan reagenssit. Väriinvoimakkuus ilmaisee mitattavan aineen pitoisuuden. Väriä verrataan värikarttaan. Taulukossa 6 on esimerkkejä määrittämisistä.

Taulukko 5. Kenttämääriytyksiä, jotka perustuvat värikuution käyttöön.

Määrittäminen	Määrittämissä (mg/l)	Jakoväli
Kloori	0-2.5	0.5
Kromi	0-3.0	0.6
Jodi	0-2.5	0.5
6-arvoinen kromi	0-1.0	0.2
Kupari	0-2.5	0.5
Rauta	0-5.0	1.0
Ammonium	0-2.5	0.5
	0-0.8	0.2
Nitriitti	0-1.0	0.2
Nitraatti	0-50	1.0
pH	6.5-8.5	0.5
pH	5.5-7.5	0.5
Ortofosfaatti	0-5	1.0

Taulukko 6. Esimerkkejä Aquaquant-määrittämisistä.

Määrittäminen	Määrittämissä mg/l
Al	0.07-0.8
N _{NH4}	0.05-0.8
	0.025-0.4
	0.2-8.0
Cl	5-300
Cu	0.05-0.5
CN	0.002-0.3
	0.03-0.7
Mg	4-30
Ni	0.02-0.5
N _{NO2}	0.005-0.1
	0.1-2.0
Si	0.01-0.25
SO ₄	25-300
Zn	0.1-5.0

2.1.3.2 Komparaattori

Herkkyydeltään samankaltaisia kuin värikartat ovat komparaattorit. Mittauksessa kahteen lasiputkeen laitetaan näytettä ja tämän lisäksi toiseen lasiputkeen reagenssit. Lasiputket sijoitetaan komparaattoriin. Pitoisuudet määritetään pyöritysmällä värikiikkaa, jonka värin voimakkuutta verrataan näytteessä muodostuneeseen väriin. Värikiikkaa pyöritytetään, kunnes tarkasteluaukoista näkyvät värit täsmäävät. Tulos luetaan suoraan milligrammoina litraa kohti. Komparaattoreiden etu testiliuskoihin ja värikarttoihin verrattuna on, että niillä voidaan helpommin mitata myös sameita ja värillisiä näytteitä.

Kymen vesi- ja ympäristöpiirissä on määritetty fosfaattifosforia sekä Hachin että Merckin komparaattoreilla, ja todettu, että Hachin komparaattori antaa paremmat tulokset, koska se on portaaton. Merckin komparaattorissa on kymmenen portaan

asteikko, ja esimerkiksi määritettäessä fosfaattifosforia jakoväli oli liian suuri.

Taulukossa 7 on muutamia esimerkkejä määrittämisestä, joita voidaan tehdä Hachin ja Merckin komparaattoreilla.

Taulukko 7. Hach'in ja Merck'in komparaattorimäärittämisä.

Määrittäminen	Määrittämisarvo (mg/l)		Jakoväli Hach
	Merck	Hach	
Kloori		0-3.5	0.1
6-arvoinen kromi		0-1.	0.1
Cu	0.3-10	0-5	0.1
Rauta		0-0.1	0.01
		0-1	0.02
		0-5	0.1
		0-10	0.2
Mn	0.3-10	0-3	0.1
		0-0.7	0.05
N _{NH4}		0-3	0.1
N _{NO3}		0-1	0.02
		0-10	0.2
	10-90	0-50	1.0
PO ₄	1.5-100	0-5	0.1
Kok-P		0-1	0.02
		0-5	0.1
		0-50	1.0
SiO ₂	0.1-5	0-40	1.0
	0.3-10	0-800	20
Zn	0.1-5		
SO ₄	25-300		

Hachin komparaattorissa jakoväli on pieni, joten tietyissä määrittämisissä saatetaan päästä varsin tarkkoihin tuloksiin.

2.1.3.3 Fotometrit

Kenttäkäyttöisiä fotometrejä myyvät esim. Merck, Hach ja SpektroMess Oy. Fotometrien etu edellä käsiteltyihin kolorometrisiin testeihin nähden on niiden parempi herkkyys ja määrittämis-tarkkuus. Tulokset voivat jopa olla vertailukelpoisia laboratorioissa saatuihin tuloksiin.

Mikäli laboratoriossa olevat laitteet ovat ylikuormitettuja, tai tuloksia tarvitaan nopeasti, kannattaa tiettyjen määrittämis-kohdalla harkita kenttäfotometriä käyttöä. Kenttäfotometrit ovat erityisen käyttökelpoisia määrittämisissä, jotka tulisi tehdä mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen silloin, kun kestäväintä ei voida käyttää.

Kymen vesi- ja ympäristöpiirissä on testattu SpektroMessin Dr Langea ja Merckin SQ:ta. Tuloksia ja kommentteja esitetään kappaleissa 6.4 ja 6.5.

Yksi ongelma kenttäkäyttöön soveltuviin laitteisiin on niillä tehtävien määrittämis-kalibrointi. Mikäli kyettäisiin kehittämään korvikkeita reagensseja sisältäville kertakäyttökyveteille (joiden sisällöstä valmistajat eivät anna tarkkaa tietoa), tulisi menetelmien käyttö olennaisesti edullisemmaksi.

Näin voidaan tehdä esimerkiksi COD_{cr}-määrityksessä. Kuitenkin on muistettava, että kertakäyttökyvettienkin kustannus voi usein olla muihin näytteenotto- ja valvontakuluihin verrattuna varsin pieni.

2.1.4 Ainespesifiset ilmaisinputket kaasuille (Kirsti Kalevi, ttt)

Työturvallisuuslainsäädännön edellyttämän tarkkailun vaatimien mittausten tarpeisiin on kehitetty helppokäyttöinen ilmaisinputkisarja kaasuille. Tätä Drägerwerkin kehittämää ilmaisinputkiohjelmua voidaan myös käyttää muihin ilman epäpuhtauksien mittauksiin.

Mittausyksikkö koostuu Dräger-putkesta ja paljepumpusta tai automaattisesta sähköpumpusta, jolla tutkittavaa ilmaa ime-tään putken läpi. Tutkittavat aineet adsorboituvat putken täytemateriaaliin. Tämä on ns. aktiivinen mittausmenetelmä. Aktiiviseen mittaukseen tarkoitettujen putkien lisäksi on Dräger-putkia, jotka toimivat diffuusioperiaatteella eivätkä tarvitse pumppua. Tämä on ns. passiivinen mittausmenetelmä. Käytettävät putket ovat suoraan osoitavia ns. diffuusio- tai keräilyputkia. Suoraan näyttävillä lyhytaikais-, pitkäaikais- ja diffuusioputkilla saadaan nopea pitoisuuden osoitus mit-tauspaikalla. Sensijaan keräilyputket vaativat laboratorio-analyysin.

Dräger-putket ovat suljettuja lasiputkia, joissa on täytteenä mitattavan kaasun mukainen reagenssiaine. Täytepreparaatit ovat kestäviä ja niiden varastointiaika on vähintään kaksi vuotta.

Useimmat Dräger-putket on tarkoitettu yhden aineen tutkimiseen. Jos mitattavassa ilmassa on useampia kaasuja tai jos mitataan liuotainaineseoksia, on otettava huomioon muiden aineiden mahdollinen vaikutus mittaustulokseen. Toiminta-ohjeet ilmenevät ko. ilmaisinputken käyttöohjeesta.

Drägerillä on tällä hetkellä 8 putkityyppiä ja yli 200 erilaista lyhytaikaisilmaisinputkea, joilla voidaan mitata noin 500 kaasua ja höyryä. Suurin osa Dräger-putkista on pakattu 10 kpl:een toimitusrasioihin.

Lyhytaikaisilmaisinputkilla saadut mittaustulokset arvioidaan eri menetelmin putkityypin mukaan.

- Asteikko-menetelmä: Pitoisuus luetaan värjäytymän pituuden mukaan suoraan asteikolta.
- Värivertailu-menetelmä: Värjäytymän vahvuus analysoidaan vertaamalla sitä samassa tai eri putkessa olevaan värimalliin.
- Merkkirengas-menetelmä: Mittaus on valmis, kun värjäytymä ulottuu putkessa olevaan merkkirenkaaseen.
- Kvalitatiivinen-menetelmä: Testiputket antavat ainoastaan Kvalitatiivisen on/ei-osoituksen värimuutoksena.

Kaasuntoteamislaitteen käyttö on yksinkertaista. Sopivaksi valitun ilmaisinputken päät avataan katkaisemalla ne joko paljepumpussa olevalla katkaisimella tai erillisellä putken katkaisimella. Putki kiinnitetään pumppuun tiiviisti. Pumpun palje puristetaan kokoon tasaisesti yhtäjaksoisella liik-keellä, jolloin ilma poistuu pumpussa olevasta venttiilistä. Pumpun imuvaihe on täysin automaattinen, kun palkeen annea-taan hitaasti avautua. Paljepumppu imee ilmaisinputken läpi

kaasunäytteen, jonka tilavuus yhdellä painalluksella on 100 cm³. Tarvittava painallusmäärä ilmoitetaan kunkin putken käyttöohjeessa ja sieltä löytyvät myös ohjeet saadun värjäytymän lukemiseksi.

Käyttökokemuksen perusteella laite on helppokäyttöinen. Noin 300 sivuisesta saksan- tai englanninkielisestä käsikirjasta löytyy tietoa mittaussovellutuksista, tarkkuuksista, muiden aineiden vaikutuksista jne. Pumpun tiiviys on tarkastettava aina ennen mittausta. Pumppu suljetaan avaamattomalla ilmaisinputkella ja palje painetaan kokoon. Jos palje ei avaudu täysin 10 minuutissa, on pumppu riittävän tiivis.

Kaatopaikkakaasun tutkimuksissa Dräger-ilmaisinputkia on käytetty bentseenin, tolueenin ja rikkivedyn pitoisuustasojen määrittämiseen. Tulokset ovat kautta linjan olleet jonkin verran suurempia kuin laboratoriossa kaasukromatografisesti saadut. Ilmaisinputkilla on kuitenkin saatu käyttökelpoisia arvioita kaasun haitta-aineiden pitoisuustasoista varsinaisia laboratoriotutkimuksia varten.

2.2 KENTTÄMITTARIT

2.2.1 Happimittarit (Pertti Sevola, Vavy)

Markkinoilla on useita kenttäkäyttöisiä happimittareita, joiden hinnat vaihtelevat 4000-15000 markkaan. Mittareiden suositeltu käyttöalue vaihtelee. Useimmiten happea mittaavia antureita käytetään prosessiteollisuudessa ja jätevesipuhdistamoiden käyttötarkkailussa. Jätevesien biologisessa puhdistuksessa riittävä happimäärä ilmastusaltaassa on puhdistuksen onnistumisen perusedellytys. Mittareita on vaihtelevalla menestyksellä käytetty myös luonnonvesien happipitoisuuden mittauksessa kentällä. Mittareissa käytettävät yleisimmät anturityypit ovat:

- hapen osapainetta mittaavat lämpötilakompensoidut elektrodit
- amperometriset elektrodit, joissa mittaus tapahtuu Clark-kaksoiselektrodimenetelmän mukaan. Kaksoiselektrodi voi olla lyijyanodi
- koaksiaali hopeakatodi anturi (missä katodi on ontto rei'itetty hopeasyylinteri) tai kultakatodihopea-anodi anturi. Anturia peittää happea läpäisevä (polyeteeni) kalvo. Elektrodi on täytetty elektrolyytinesteellä.
- sähkökemialliseen reaktioon perustuvat anturit
- anturit, joissa ulkopuolista polarisaatiojännitettä ei tarvita. Toiminta perustuu hapen diffuusioon kaasua läpäisevän kalvon läpi, sekä sitä seuraavaan hapen vähenemiseen katodissa, mikä saa aikaa sähkövirtaustulon, joka on suhteessa hapen osapaineeseen. Näyte virtaa elektrodin ohi ja veden sisältämä liuennut happi diffu-soituu kalvon läpi. Minimivirtauksen ylittäminen on tärkeää. Jos virtaus on liian hidas häviää happi elektrodin ympäriltä. Liikkumattomassa vedessä sopiva virtaus saadaan aikaan anturia liikuttamalla tai eräissä malleissa

anturiin liitetyllä propellilla, joka pitää vettä sopivassa liikkeessä anturin lähellä.

Mittarit ilmoittavat happipitoisuuden joko mg/l tai prosentteina kyllästysarvosta. Mittarit on yleensä kalibroitava aina ennen käyttöä. Lämpötila mitataan mittauksen yhteydessä. Lämpötilan kompensointi tapahtuu useimmissa malleissa käsin säätämällä. Ilmanpaineen kompensointi on yleensä automaattinen. Varsinkin merivesiä mitattaessa pitää huomata myös suolapitoisuuden kompensointi, mitä mahdollisuutta kaikissa mittareissa ei ole. Suola vähentää hapen liukenemistä veteen. Mikäli mitataan vain kyllästys-%, kompensointia ei tarvita. Eräät liuenneita happia mittaavat anturit voidaan kytkeä myös suoraan tavalliseen laboratorio pH/mV-mittariin, jolloin ne kalibroinnin jälkeen näytävät liuenneen hapen mg/l 0-14 asteikolla.

Anturit soveltuvat happipitoisuuden määrittämiseen nesteessä. Jätevedet tai erilaiset prosessinesteet rajoittavat kuitenkin eräiden anturityyppien käyttöä tai tulokset ovat epävarmoja. Antureiden käyttölämpötila-alue, yleensä välillä 0-40°C, kattaa normaalisti kenttämittaukset vesistöissä. Jäätymistä anturit eivät kuitenkaan yleensä kestä ja akku- tai paristokäyttöisten mittareiden käyttö on muutenkin hidasta ja epävarmaa kylmissä oloissa. Hyvinkin hoidettujen antureiden käyttöikä on rajoitettu. Erityisesti sellaista antureiden, joissa on herkästi vaurioituvia kalvoja tai jotka sisältävät elektrolyytinesteitä, käsittely vaatii huolellisuutta. Kalibroidulla anturilla oikein tehdyillä mittauksilla voidaan saada luotettavia tuloksia (+- 1-2 % mittauksista). Varsinkin kentällä käytettäessä mittareille on kuitenkin tyyppillistä tulosten luotettavuuden suuri riippuvuus käyttäjästä. Huolellinen käyttäjä, jonka käteen "mittari istuu" voi saada jatkuvasti varsin vertailukelpoisia tuloksia laboratoriossa titraamalla saatuihin tuloksiin verrattuna. Kärsimätön ja huolimaton käyttäjä puolestaan voi saada tulokseksi lähes mitä tahansa.

2.2.2 pH-mittarit (Jukka Palko, Ouvia)

Näytteen vetyionikonsentraation mittaukseen tarvitaan millivolttimittari ja elektrodi (lasi- ja referenssielektrodit). Kentällä käytetyt millivolttimittarit voidaan jakaa toimintansa suhteen karkeasti neljään luokkaan:

Kynämittarit, jotka ovat kiinteästi yhden pisteen kautta kalibroituja ja niiden ilmoitustarkkuus on yksi kymmenesosa pH-yksikköä. Ne ovat siistejä, helposti kuljetettavia ja helppokäyttöisiä maastomittareita. Kynämittarit vaativat huolellisen kalibroinnin ja tuoreet patterit sekä hitaan rauhallisen tutkimustemmon. Mittausaika oikean tuloksen saamiseksi saattaa olla yli 2 minuuttia. Hinta on noin 500 mk. Kynämittareita voi suositella vain suuntaa-antaviin tarkistusmittauksiin.

Käsin kalibroittavat mittarit, joissa kalibrointi tapahtuu kahden pisteen kautta käsin säätämällä. Lämpötila säädetään käsin. Käyttölämpötila -5...+15°C. Mittari ei anna virheilmoitusta jos toimitaan mittausalueen ulkopuolella. Mittausalue on 0...14.00-/+1999 mV, +/-1 mV vastaa 0.01 pH yksikköä, vastus 10^{-12} ohmia ja virta $< 10^{-12}$ A, jolloin 9V patteri kestää noin 300 h. Tämä mittari on vanhahtava, mutta käyttökelpoinen ja edullinen. Mallista WTW pH90 on pitkäaikaisia hyviä kokemuksia. Hinnat ovat noin 2000 mk.

Mikroprosessoriohjatut mittarit, joissa on automaattinen standardien kalibrointi ja auto read -toiminto. Mittausalue 0...14.00/+1250 mV, vastus $>5 \cdot 10^{12}$ ja virta $<5 \cdot 10^{-13}$ A, jolloin 9 V patterilla mittarin käyttöaika on 500 h. Automaattinen standardiliuosten kalibrointi voidaan tehdä vähintään kolmeen pisteeseen (pH 4.01/7.00/10.00 25°C:ssa). Mittari keskeyttää mittauksen jos elektrodi tai mittari ei ole toimintakuntoinen. Useat mallit ilmoittavat vian syyn koodinavulla. Mittaria saa varattavalla akulla, joka kestää noin 70 h. Malleista WTW pH96 ja Knick 751 on pitkäaikaisia hyviä kokemuksia. Kummallakin mallilla on DIN-liitäntä, mikä pitää ottaa huomioon elektrodin kaapelia valittaessa. Hinnat ovat noin 2500 mk. Tiedon ulosottoväylän (pH: 100mV/pH, mV: 1 mV/mV, lämpötila: 10 mV/C) lisäkustannus 500 mk.

Automaattisesti lämpötilan kompensoiva mittari, joka sisältää lämpötilasauvan. Lämpötilan mittausalue on 0...100°C, mittarin vastus on 10^{12} ohmia ja virta $<5 \cdot 10^{-13}$ A, jolloin 9 V patterilla mittarin käyttöaika on 200 h. Mallista WTW pH91 on pitkäaikaisia hyviä kokemuksia. Toiminnon lisähinta on noin 700 mk.

Automaattinen lämpötilakompensointi on tärkeä vesinäytteiden määrittämisessä, maa- ja sedimenttinäytteiden kenttämittauksessa sitä ei yleensä käytetä. Automaattisesti kalibroituva mittari ovat luotettavampia kuin mittarit, joissa kalibrointi on tehtävä käsin. Mikroprosessoriohjattujen mittareiden säätökytkimet ovat painokytkimiä, jotka on suojattu kosteudelta. Mittareiden paino on 250-300 g. Knickin malliin saadaan kantohihna, joten sitä voidaan pitää kaulassa mittauksen aikana. Lisäksi Knickin malleihin saa muovisen suojapussin (hinta noin 300 mk), joka estää kosteuden pääsyn elektrodijohdon liittokseen ja patteripesään. Kantolaukku, joka yleensä sisältää standardiliuosten pullot, elektrodin täyttöliuospullon ja tilan elektrodille, on vakiovaruste. Merkkiä WTW tuo maahan Christian Berner ja Knickiä GW Berg.

Pitkäaikaiset, hyvät käyttökokemukset ovat olemassa Ingoldin elektrodeista (maahantuojat Christian Berner ja GW Berg). Elektrodivalikoima on laaja. Standardiyhdistelmäelektrodeja mallistossa on kaikkiaan parikymmentä kappaletta. Referenssielektrodi ympäröi lasielektrodia koaksiaalisesti ja referenssielektrolyytti (3 M KCl/kyllästetty AgCl) on yhteydessä näytteeseen huokoisen keraamisen diaphragman välityksellä. On myös saatavana geelielektrodi, jossa elektrolyytti on imeytetty geelimuotoon. Tämän elektrodin elektrolyyttiliuosta ei voida täyttää, minkä vuoksi sen käyttöikä on pienempi kuin täytettävän elektrodin. Sitä vastoin geelielektrolyytti pienentää elektrodin huollon tarvetta. Käyttötarkoituksen mukaan seuraavat Ingold-elektrodivalinnat ovat suositeltavia:

U402-S7	Yleiselektrodi vesinäytteille ja maanäytesyksensioille
HA405-60-88TE-S7	Soveltuu puhtaille, huonosti ionisoiduille vesille
Lot453-S7	Matalaimpedanssinen elektrodi alle nollasteen lämpötilojen mittaamiseen
HA405-60-88TE-S7	Orgaanisille liuottimille
Lot402-611-S7	Virtaaville pienille vesimäärille, tälle on saatavana myös virtauskammio tyyppi 611 (0.5 ml)

LoT453-S7	Polysulfonielektrodi, jossa rengasdiaphragma (ns. lattapää). Erityisen sopiva suoraan mittaukseen kiinteistä näytteistä (maasta)
LoT406-M6-DXK-S7	Neulamaisen membraaniosansa vuoksi soveltuu kiinteille aineille.

Elektrodeille on saatavissa puhdistusliuos, joka sisältää vetyfluorihappoa kyllästetyssä urealiuoksessa. Elektrodien säännöllinen puhdistaminen liuoksella on tärkeätä, koska etenkin maanäytteitä analysoitaessa keraamisen diaphragman pintaan pyrkii saostumaan mm. erilaisia sulfideja. Jos puhdistusliuos ei ole tarpeeksi tehokas, diaphragma voidaan puhdistaa alumiinioksidia sisältävällä tahnalla (ei kaupallinen) tai hienolla hiekkapaperilla. Elektrolyyttiliuosta saa kaupallisena, mutta se voidaan valmistaa myös itse.

2.2.3 Redoxpotentiaali-mittarit (Jukka Palko, Ouvy)

Redoxpotentiaalimittaukseen tarvitaan millivolttimittari ja metallielektrodi. Sama millivolttimittari kuin pH-mittauksessa soveltuu myös redoxpotentiaalimittaukseen. Automaattista kalibrointiominaisuutta ei tarvita mittauksessa. Redoxpotentiaalimittaus on pH-riippuvainen ja se ilmoitetaan yleensä pH-arvossa 7.0, minkä vuoksi pH-mittaus on tehtävä samassa yhteydessä.

Standardiyhdistelmäelektrodissa on Ag/AgCl referenssiosa ja metallina joko platina, kulta tai hopea, elektrolyyttinä on 3 M KCl kyllästetyssä AgCl-liuoksessa. Metallin yhdistelmäelektrodeissa yleensä renkaana, elektrolyyttiliuos on kosketuksessa näytteen kanssa huokoisen keraamisen diaphragman välityksellä. Platinaelektrodi on yleisimmin käytetty. Ingoldilta löytyy malli Pt 4805-S7. Elektrodi on tarkoitettu vesinäytteille, mutta sitä on käytetty onnistuneesti myös maanäytteiden analysoinnissa. Diaphragman puhdistamiseen pätevät samat säännöt kuin pH-elektrodille.

2.2.4 Sähkönjohtavuusmittarit (Jukka Palko, Ouvy ja Helena Poutanen, ttt)

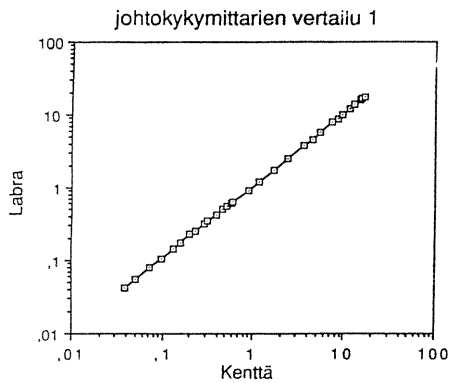
Sähkönjohtavuusmittareita on useita eri malleja. Perusmallin mittasellissa on kaksi elektrodisysteemiä ja lämpötila säädetään käsin. Tämä on luotettava ja käyttökelpoinen malli (esim. WTW LF 90). Hinta noin 2600 mk.

Kehittyneemmässä versiossa on epälineaarinen lämpötilakompensointi luonnonvesille ja neljän elektrodin mittakenno (2 virtaelektrodia ja 2 jännite-elektrodia) (esim. malli WTW LF 92). Hinta noin 3500 mk.

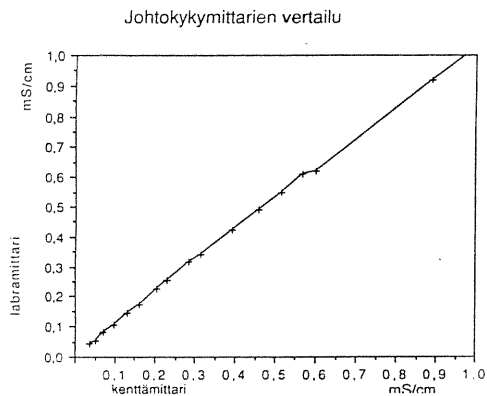
Mikroprosessoriohjatun sähkönjohtavuusmittarin painokytkimet ovat suojatut kosteudelta. Siinä on epälineaarinen lämpötilakompensointi (säätö 0-2 %/°C) ja referenssilämpötila voidaan vaihtaa 20°C:een. Lisäksi kennovakio on säädettävä, joten siinä voidaan käyttää muiden valmistajien mitta-antureita. Lisäksi mittareissa on tiedon ulosottoväylä (esim. malli WTW LF 95). Hinta noin 4000 mk.

Kuvat 1 - 3. Philips Ph 9525 kenttämittarin tulokset ja laboratorion tulokset itse valmistetuista standardinäytteistä.

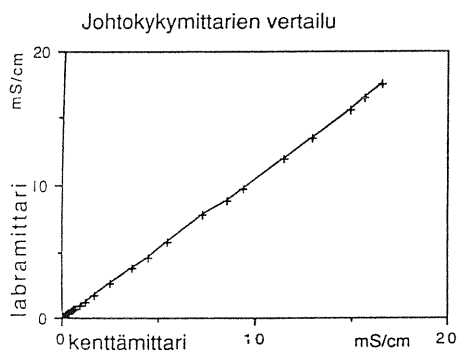
Kuva 1.



Kuva 2.



Kuva 3.



2.2.5 Kiintoainemittarit (Ari Niemelä, vet ja Riitta Tuominen, lab)

Veden sisältämälle kiintoaineelle ja lietteen kuiva-aineelle ei ole olemassa varsinaisia testirasioita. Laitteistoja näiden määrittämiseen löytyy, mutta ne ovat melko kalliita. Vaatimuksina menetelmälle voidaan pitää, että se on halpa, nopea, helppo ja riittävän tarkka. Tutkittuja menetelmiä ovat homogenisointi ja sitä seuraava sameusmittaus sekä homogenisointi ja suodatusjäljen vertailu.

Homogenisointi ja sameusmittaus

Homogenisointiin käytettiin tavallista kotitaloussekoittajaa ja näytteet mitattiin sen jälkeen laboratoriosameusmittarilla. Tuloksia verrattiin kiintoaineen standardimenetelmällä saatuihin. Tuloksista ilmeni, että menetelmä sopii hyvin kiintoaineen nopeaksi ja yksinkertaiseksi määrittäykseksi alueella 10-200 mg SS/l.

Homogenisointi ja suodinvertailu

Standardimenetelmässä käytettävälle suotimelle jäävä kiintoaineen määrä sellaisenaan antaa arvion kiintoainepitoisuudesta. Tulos riippuu myös suodatettavan veden määrästä. Menetelmän käyttökelpoisuutta testattiin käyttämällä standardimenetelmän suodinpaperia ja suodattamalla 3 kertaa saman kiintoainepitoisuuden sisältävää vettä (20 mg SS/l ja 30 mg SS/l). Vertailtavuus oli hyvä. Toisena kokeena suodatettiin pitoisuudet 10-140 mg SS/l. Tulosten perusteella menetelmä soveltuu tasolle 10-50 mg SS/l, eikä tarkkuutta voida pitää suurempana kuin ± 5 mg/l.

Lisätietoja saa Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarjasta Nro 203 (toim. Ari Niemelä).

2.2.6 Kaasumittari (Kirsti Kalevi, ttt)

Kaatopaikkakaasun tutkimuksissa on käytetty jatkuvatoimista Crowcon Triple 84TR -kaasumittaria. Laite on kannettava ja helpokäyttöinen analysointilaitteisto syttyville kaasulle (metaani ja määrättyt muut hiilivedyt), toksiselle kaasulle (rikkivety) ja hapelle.

Laitteen virtalähteenä on vaihdettava nikkelikadmiumakku, joka voidaan ladata joko laitteessa olevan luukun kautta tai irroitettamalla laitteesta. Tämä mahdollistaa laitteen käyttövalmiuden 24 tuntia vuorokaudessa.

Taulukossa 8 on esitettyä laitteen kalibrointi-arvot, puhtaan ilman arvot ja hälytysrajat.

Taulukko 8. Kaasumittarin kalibrointi-arvot, puhtaan ilman arvot ja hälytysrajat.

Yhdiste	Puhdas ilma	Hälytyskynnys	Laite kalibroitu
Metaani	00	20 % LEL	100 % LEL
Rikkivety	00	10 ppm	25 ppm
Happi	21 %	<19 % tai >24 %	25 %

(LEL = Alempi räjähdysraja, metaanille 5 % ilmassa)

Laite on yleensä kalibroitu valmiiksi ja on melko stabiili pitkän aikaa. Helpoin tapa tarkistaa kalibroinnin pysyvyys on puhtaan ilman analysointi. Jos jokin puhtaan ilman lukemista heittää enemmän kuin $\pm 1\%$, olisi tarpeellista kalibroida laite uudelleen.

Mittarin kalibroimiseen on saatavissa kaasutestipakkauksia ja erityisiä kaasuseoksia. Kalibrointi on parasta suorittaa laboratorioissa, sillä kentällä se on hankalaa. Kentällä voidaan kuitenkin suorittaa vielä tarkistus "puhtaassa" ilmassa. Kaasuja tutkittaessa laitteen merkkivalo syttyy ja kuuluu kova terävä ääni, kun yhdisteiden hälytyskynnys on ylitetty. Metaanilla tämä kynnys on 20 % LEL:istä ja rikkivedyllä 10 ppm. Hapelle mittari hälyttää kahdessa tapauksessa: 1. jos happipitoisuus putoaa alle 19 %:n tai 2. jos se nousee yli 24 %.

Mittaria on kaatopaikkakaasututkimuksissa käytetty lähinnä varmistamaan, että purkautuvassa kaasussa ei ole happea. Tällöin on saatu varmuus siitä, että kyseessä on puhdas kaatopaikkakaasu. Mittari antaa myös arvion rikkivedyn määrästä. Arvio on karkea ja yleensä liian suuri laboratoriomittauksiin verrattuna, sillä mittari ottaa huomioon myös muita yhdisteitä kuin rikkivetyä. Metaanin osalta mittari ei toimi kaatopaikkatulosuhteissa, koska se on kalibroitu vain metaanin alemmalle räjähdysrajalle (5 % metaania ilmassa), ja kaatopaikkakaasussa pitoisuus on huomattavasti suurempi.

Laitetta käytetään mm. vesi- ja viemärilaitoksissa viemäriputkistojen ilmanlaadun tarkistamiseen työsuojelumielessä.

2.3 TUTKIMUSAUTOT, -ALUKSET JA AUTOMAATTIASEMAT (Ilppo Kettunen, Kyvy)

2.3.1 Liikkuvat laboratoriot

Kun kenttätutkimuksilta edellytetään parempaa laatutasoa, voidaan käyttää laboratorioautoja, automaattisia, siirrettäviä tutkimusasemia ja tutkimusaluksia.

Näille yksiköille on yhteisenä piirteenä tasalämpöisessä, kuivassa tilassa, käsin tai automaattisesti suoritettu analysointi. Näytteiden otto suoritetaan joko jatkuvatoimisesti läpivirtauksena, erilaisten keräilyjärjestelmien avulla tai erikseen kerättyinä ja analysoitavaksi tuotuin.

2.3.2 Laboratorioautot

Laboratorioautoja voidaan käyttää laajoihin valtakunnallisiin projektityyppisiin kartoitustutkimuksiin. Ne voivat toimia joko näytteiden keräilytehtävissä tai keruu- ja analysointitehtävissä. Varustetasoon kuuluvat mm. jääkaappi, pakastin ja erilaiset näytteiden käsittelyyn liittyvät laitteet kuten suodatusvälineistö, kuivauskaappi tai -uuni, lämpökaappi ja sentrifuugi. Analysointi- ja mittausvälineinä voivat olla pH-mittari, johtavuusmittari, happimittari tai titrausvälineet, kolorimetri, sameusmittari, mikroskooppi ja tehtävästä riippuen erilaisia siirrettäviä maastomittareita. Oman laitteistokokonaisuutensa muodostavat ilmanäytteiden keruu- ja analysointivälineistöt.

Laboratorioautojen etuja ovat liikkuvuus tutkimuskohteelta toiselle ja se että monet määritykset voidaan suorittaa välittömästi näytteenoton jälkeen. Autot voidaan varustaa atklaitteilla, joiden avulla kerätty tulomateriaali voidaan siirtää esim. tutkimuksen keskusyksikön käyttöön. Laboratorioautojen heikkoja puolia ovat, että laitteistot ovat herkkiä ympäristön aiheuttamille häiriöille, joita ovat mm. sähkövirran labiilisuus, tärinä ja ongelmat laitteiden kalibroinnissa

ja testauksissa. Sää- ja tieolosuhteet asettavat myös rajoituksia laboratorioautojen käytölle. Tutkimustulokset eivät siten yleensä vastaa tutkimuslaboratorioiden tuloksille asetettuja laatuvaatimuksia.

2.3.3 Tutkimusalukset

Tutkimusaluksilla voidaan tehdä joko pelkästään näytteenottoa ja karkeaa näytteiden esikäsittelyä tai hyvinkin vaativia mittauksia, jolloin saadaan luotettavia rekisterikelpoisia tutkimustuloksia. Tutkimustoiminnan pienaluksilla tehtävä kenttätyö muodostuu yleensä näytteiden keruusta ja yksinkertaisista kenttämittauksista.

Näytteenoton yhteydessä tehdään säätilan havainnot, kuten ilman lämpötila, tuulen suunta ja voimakkuus sekä pilvisuus. Vedestä tehtäviä mittauksia ovat lämpötila ja näkösyvyys sekä havainnot sameudesta, öljykalvoista tai silminnähtävästä leväkasvustosta. Kenttämittareilla voidaan mitata pienveneestä mm. hapen pitoisuus, lämpötila, sähkönjohtavuus ja saliniteetti sekä kaiku-luotaimella kokonaissyvyys ja mahdollisesti joitakin tietoja sedimenttien laadusta. Pienaluksilla tehtävien mittausten tulokset eivät yleensä ole rekisterikelpoisia.

Suuremmissa, varsinaisissa tutkimusaluksissa on oma laboratorio. Nämä laboratoriot pyritään rakentamaan vastaamaan sekä välinetasoltaan, että analysointiympäristöltään varsinaisia tutkimuslaboratorioita. Tällöin kenttätyön ja analysoinnin välinen aikaviive - mahdollinen virhelähde -voidaan eliminoida ja saada rekisterikelpoista tietoa välittömästi hyödynnettäväksi. Tutkimusalusten laboratoriot ovat usein lähes yhtä hyvin varustettuja kuin kiinteät tutkimusyksiköt maissa. Niiden analysointivälinevalikoimaan kuuluvat mm. eri määrityksissä tarvittavat titrausvälineet, spektrofotometrit, uunit, lämpökaapit, mikroskoopit, hauteet, kasvatusaltaat ja -kaapit jne. Tutkimusalusten sisäinen tiedonsiirto ja -käsittely on automatisoitu.

Tutkimusalusten yhtenä etuna on hydrologisten mittausvälineiden tehokas käyttö ja mahdollisuus muokata tuotettua tietoa atk-sovellutusten avulla myös vesikemiallisissa tutkimuksissa. Tutkimusalusten laitteistojen tehokas käyttö vaatii pitkälle koulutettua henkilökuntaa. Suomen oloissa käyttöaika jää pitkän talven takia lyhyeksi.

2.3.4 Automaattiset tutkimusasemat

Tiedon keruun tarve on pyritty täyttämään jatkuvatoimisilla automaattisilla tutkimusasemilla. Tyypiltään nämä jakaantuvat joko pelkästään näytteiden ottoon tarkoitettuihin tai myös analysoiviin asemiin. Näytteitä ajan tai virtaaman mukaan ottavat asemat voivat mitata samalla esimerkiksi virtaamia, lämpötilaa, pH-arvoa ja sähkönjohtavuutta. Tulostus tapahtuu atk:n avulla suoraan keskusyksikköön tai käyrästöinä nauhalle. Varsinainen automaattinen tutkimusasema on edellistä kehittyneempi. Siinä läpivirtausperiaatteella mitataan muutamaa perusmuuttujaa, useimmiten lämpötilaa, happamuutta, sähkönjohtavuutta, klorideja, hapen pitoisuutta ja sameutta. Tiedot käsitellään automaattisesti ja tulostetaan keskusmuistiin. Tulokset eivät aina ole rekisterikelpoisia. Syynä on laitteiden luotettavuuden vaihtelu, ongelmat kalibroinnissa jne.

Automaattisten tutkimusasemien etuna on välitön, runsas tiedon tuotto ja tuloksen nopea hyödynnettävyys.

Hallinnossamme on kehitelty automaattista Procol-mittausjärjestelmää. Aluksi lähinnä hydrologiseen seurantaan (vedenkorkeus) ja vesistöjen käytön ohjaukseen (esim. patoluukkujen hoito), mutta myös veden laadun seurantaan. Asiaa koskeva suunnitelma on julkaistu vihreässä sarjassa (Procol-kaukomittausjärjestelmän kehittämishjelma 1988-89. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja Nro 257. 29 sivua). Procol- asemien tuloksia voidaan lukea VAX-verkon kautta ja siitä on erillinen Heikki Heikkilän laatima ohje.

3. KENTTÄMENETELMILLE ASETETTAVIA VAATIMUKSIA

Yleisenä ohjeena voidaan sanoa, että kenttämittareiden käyttö vaatii huolellisuutta ja mittareita pitää hoitaa. Tulokset voivat olla hyvin paljon mittaajasta riippuvaisia. Anturimitausten käyttö voi tulla kalliiksi, kun anturien käyttöikä on varsin lyhyt, ne rikkoutuvat helposti ja ovat hinnaltaan melko kalliita. Kenttämittareiden tulisi olla kenttäkäyttöön suunniteltuja ja rakennettuja. Niiden tulisi sietää kuljetusta ja erilaisia sääoloja, erityisesti kosteutta ja kylmyyttä. Niitä tulisi voida käyttää myös talvella. Niiden pitäisi olla varustettuja suoja- ja kantokotelolla, eivätkä ne saisi olla liian suuria ja/tai painavia. Ladattava akku ja verkkoliitäntämahdollisuus ovat hyviä ominaisuuksia varsinkin laitteilla, joita käytetään paljon. Kenttämittareiden tulee olla helposti huollettavia ja helposti testattavia. Niillä saavutettavien etujen on vastaaviin laboratoriomenetelmiin verrattuna oltava huomattavat. Määritysten tulee olla halvempia ja nopeampia kuin laboratorioanalyysit.

4. LAITTEIDEN HANKINTA, HUOLTO JA KÄYTTÖÖNOTTO-OPASTUS

Piirissä kenttälaitteiden hankinta tulisi keskittää yhdelle työntekijälle. Tämä mahdollistaisi asiantuntemuksen lisääntymisen ja tiedonkulun muista piireistä ja keskusvirastosta tälle työntekijälle. Samoin laitekehityksen, joka on todella nopeaa, seuraaminen helpottuisi. Vastuu kenttälaitteiden hoidosta on tarkoituksenmukaista keskittää muutamalle työntekijälle. Usein voi olla hyvä, että nämä ovat piirilaboratoriosta tai näyttöhenkilökuntaan kuuluvia. Näin voidaan varmistaa laitteiden asianmukainen säilytys, huollot ja korjaukset, laitteiden asiallinen käyttö ja tulosten mahdollisimman hyvä luotettavuus.

Vastuuhenkilöiden tehtäviin kuuluu opastaa kenttämenetelmien tarvitsijoita laitteiden käytössä ja hoitaa kenttämenetelmien edellyttämien reagenssien ja standardi- ym. liuosten tilaukset tai valmistamiset. Kenttämenetelmien käyttäjälle tulee antaa suomenkielinen ohje määritystä varten. Laitteen käyttäjän tulee huolehtia siitä, että laite palautetaan hyvässä kunnossa. Mahdollisista vioista ilmoitetaan vastuuhenkilölle. Säännöllisin välein verrataan kenttämenetelmän ja laboratoriomenetelmän antamien tulosten yhteensopivuutta. Laitteiden käyttäjän tulee olla tietoinen menetelmän antamien tulosten tarkkuudesta verrattuna laboratoriomenetelmään.

5. KEHITYSNÄKYMÄ

Mittauslaitteisiin on jo nyt liitettävissä tiedon käsittely- ja keruulaitteita. Monet uppoelektrodien tai anturien käyttöön perustuvat menetelmät antavat tarkempia ja oikeampia tuloksia, kuin mitä voidaan saada kuljettamalla näyte laboratorioon mitattavaksi. Monet mittaukset voidaan automatisoida. Vesi- ja ympäristöhallinnossa on automaattisten kenttämittauslaitteiden käyttöä tutkittu paljon. Yleinen käsitys lienee kuitenkin, että lukuunottamatta joitakin erityistapauksia automaattisten mittauslaitteiden käyttö on kallista ja meidän ilmasto-oloissamme hankalaa. Vain harvoin näillä laitteilla voidaan saada lisätietoa, joka tekee automaattisen mittauksen kannattavaksi.

SUOSITELTAVAA LUKEMISTA

Mm. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja nro:t 33 ja 203

6. ESIMERKKEJÄ KENTTÄMENETELMIEN KÄYTÖSTÄ ERILAISISSA NÄYTTEENOTTO-TAPAUKSISSA

6.1 POHJAVESITUTKIMUKSET, KOEPUMPPAUKSET JA KAIVOT (Jorma Lappalainen, Kuvy)

6.1.1 Yleistä

Kenttämittareiden käyttö pohjavesiselvityksissä tulee kyseeseen lähinnä kerrosvesinäytteiden analysoinnissa, koepumppauksissa ja haja-asutusalueiden kaivojen esitutkimuksissa sekä pohjaveden käsittelytarpeen arvioimisessa. Tulevaisuudessa kenttämittareita tarvittaneen yhä enenevässä määrin pohjaveden likaantumisen tutkimiseen.

Kenttämittareiden etuna voitaneen pitää, että ne oleellisesti nopeuttavat ja helpottavat työskentelyä maastossa.

Kenttämittareita voidaan käyttää, jos analyysitulokset tarvitaan heti jatkotoimenpiteitä varten tai rekisterikelpoisia analyysituloksia ei tarvita.

6.1.2 Käytössä olevat laitteet

Pohjavesiselvityksissä on käytetty koeluontoisesti happimittareita, jotka lasketaan johdon varassa pohjavesiputkeen. Niiden käyttö on kuitenkin ollut vähäistä, koska saadut tulokset ovat olleet suuresti poikkeavia laboratoriotuloksiin nähden ja niitä on vaikeaa käyttää kentällä.

1980-luvun loppupuolella alettiin käyttää laitteistoa (=HACH DREL/1C), jolla saatiin mitattua lähes kaikki tarvittavat muuttujat. Käyttö rajoittui kuitenkin tavanomaisiin määrityksiin eli lähinnä mitattiin rauta, mangaani, nitraatti, happi, hiilidioksidi, kokonaiskovuus, alkaliniteetti ja kupari. Laitteen toimintaperiaatteena on sekä kolorimetrimittaus että titraus. Laite on viisarinäyttöinen. Kullekin aineelle on oma logaritminen asteikkoliuskansa.

Vuonna 1991 hankittiin laite (HACH DR/2000), joka toimii samoilla periaatteilla kuin edeltäjänsä, mutta nyt laite on varustettu digitaalisella näytöllä.

6.1.3 Käyttökokemukset

Laitteiden käyttö vaati alussa paljon opetteluja, joskin laitteita seuraa hyvin selkeä ja seikkaperäinen ohje kullekin määritykselle.

Viisarinäyttöinen HACH DREL/1C logaritmisine asteikkoineen on kuitenkin suhteellisen vaikeakäyttöinen, koska lukematarkkuus on vähäinen. Suurimmat virheet tulevatkin juuri lukemavaiheessa, koska asteikkojaotus on tehty joissakin määrityksissä 0.5 mg/l jaolla. Lukematarkkuus on kuitenkin tottuneen henkilön käytössä yllättävän paikkansapitävä.

HACH:n DREL/1C analyysituloksia on vertailtu testisarjoilla pohja- ja pintavesistä laboratoriotuloksiin. Niiden mukaan alkaliniteetti-, kovuus- ja nitraattitulokset olivat lähes identtisiä, erot olivat alle 1 %. Rauta- ja mangaanituloksissa virheet olivat noin 5 %, kun pitoisuudet olivat yli 0.5 mg/l. Pitoisuuksien ollessa alle 0.5 mg/l virheet olivat lähes 10 %. Happi- ja hiilidioksidituloksissa virheet olivat alle 0.5 %.

Laite soveltuu hyvin pohjavesien laadun arviointeihin, varsinkin kun yleensä pohjavesiselvityksissä on tarkoitus saada selvyys vain suuruusluokasta. Laitteen antamiin tuloksiin voi luottaa miltei täysin, kun vain osaa käyttää laitetta oikein. Virhelähteinä ovat varsinkin titrattavissa näytteissä valaistusolosuhteet, jotka vaikeuttavat titrauksen loppupisteen määrittämistä.

6.1.4 Vertailututkimus

Uuden digitaalisen laitteen luotettavuutta testattiin 30 näytteen vertailusarjalla. Näytteet otettiin haja-asutusalueiden kylmä- ja lämminvesihanoista. Määritykset tehtiin samanaikaisesti kenttämittarilla ja laboratoriossa. Vertailussa analysoitiin alkaliniteetti, kupari, mangaani, nitraatti, rauta, sinkki ja sähkönjohtavuus.

Alkaliteetissa laboratoriossa mitattujen eri näytteiden tulosten ja kenttämittarilla mitattujen näytteiden tulosten erotusten keskiarvo oli 0.073 mmol/l ja erotusten keskihajonta $s = 0.053$ mmol/l. Kuparin osalta vastaavat luvut olivat $\bar{x} = 0.034$ mg/l ja $s = 0.029$ mg/l. Mangaanin osalta ne olivat $\bar{x} = 0.014$ mg/l ja $s = 0.017$ mg/l. Nitraatissa mitattavissa olevat pitoisuudet olivat niin pieniä, että laitteella ei juurikaan voi mitata niin pieniä pitoisuuksia. Virheet olivat hyvin suuria, joskin virheillä ei olisi ollut käytännön merkitystä, koska pitoisuudet eivät olleet lähelläkään Lääkintöhallituksen raja-arvoja. Raudan osalta virhepoikkeamat olivat $\bar{x} = 0.148$ mg/l ja $s = 0.340$ mg/l. Lukemia nosti kaksi hyvin paljon virheellistä arvoa. Edellä mainitut poistettuna $\bar{x} = 0.061$ mg/l ja $s = 0.089$ mg/l. Sinkin (vain 15 näytettä) luvut olivat $\bar{x} = 0.09$ mg/l ja $s = 0.225$ mg/l. Sähkönjohtavuuden vastaavat luvut olivat $\bar{x} = 3.63$ mS/m ja $s = 3.00$ mS/m. Sähkönjohtavuus mitattiin erillisellä sähkönjohtokykykymittarilla. Tulokset on esitetty myös kuvissa 4-10. On kuitenkin huomattava, että joissakin määrityksissä pitoisuudet olivat niin pieniä, että todellista kuvaa laitteen luotettavuudesta ei saatu.

Poikkeavuudet laboratoriotuloksiin ovat yleensä niin pieniä, ettei niillä ole käytännön kannalta mitään merkitystä. Tärkeintä on saada selvyyttä mitattavan muuttujan suuruusluokasta.

6.1.5 Riskit

Vaikkakin laitteiden käyttö on helppoa ja yksinkertaista, on mukana myös riskejä, sillä useimmat pienoistyyppisiin pakatut reagenssit ovat vaarallisia elimistölle. Jotkut nestemäiset aineet ovat vaarallisia iholle joutuessaan. Mukana on myös suoranaisia myrkkijä. Näin ollen kaikkien näytteiden analysointi ei onnistu maastossa, vaan ne vaativat hyvän työskentelytilan sekä mahdollisuuden huolehtia jätteistä asianmukaisesti.

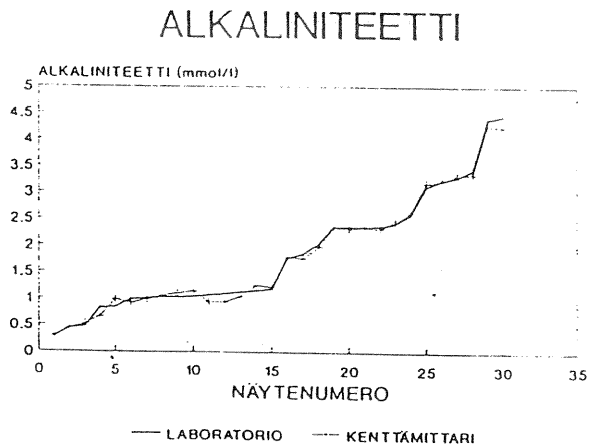
Laitetta ei siis voi käyttää kuka hyvänsä, vaan käyttäjän on tiedettävä niin määrityksistä kuin myös määrityksiin käytettävistä reagensseista.

6.1.6 Lopuksi

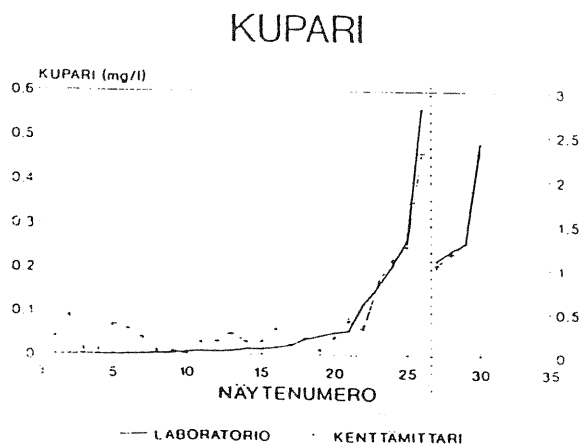
Laitteiden käytöstä ei ole muuta kuin hyvää kerrottavaa. On kuitenkin syytä muistaa, ettei laitteesta saa tehdä itsetarkoitusta, vaan sen avulla vähennetään laboratorion kuormitusta, silloin kun kenttämittarilla saadaan riittävän tarkkoja tuloksia. Laitteen käyttökustannukset ovat siksi pieniä, että kentällä voidaan tehdä useampia rinnakkaismäärityksiä. Mm. raudan määrityshinta on noin 1 mk/määritys ja hapen noin 10 mk/määritys. Vesinäyte, josta analysoidaan happi, hiilidioksidi, kovuus, kupari, mangaani, rauta ja typpiyhdisteet maksaa noin 35 mk.

Kuvat 4 - 10. Hach DR/2000 kenttämittarin tulokset ja laboratorion tulokset talousvesistä.

Kuva 4.

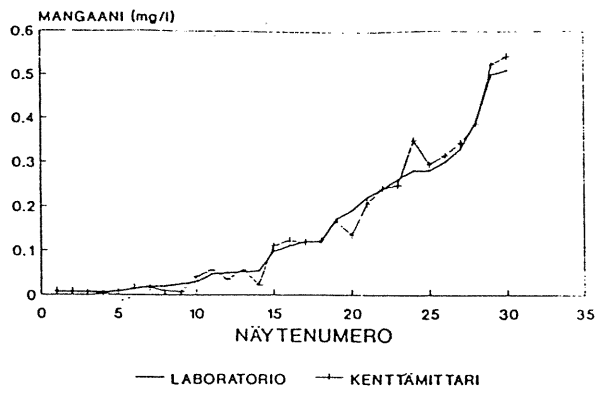


Kuva 5.



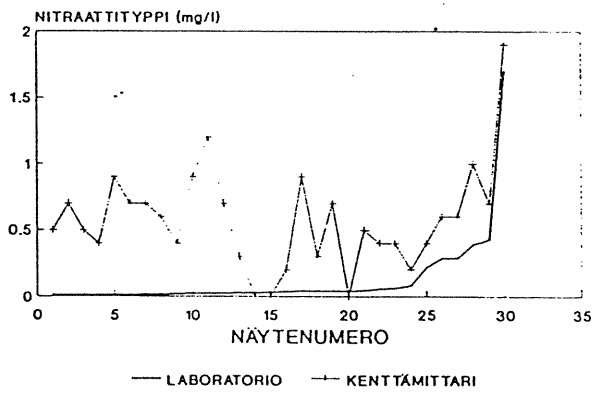
Kuva 6.

MANGAANI



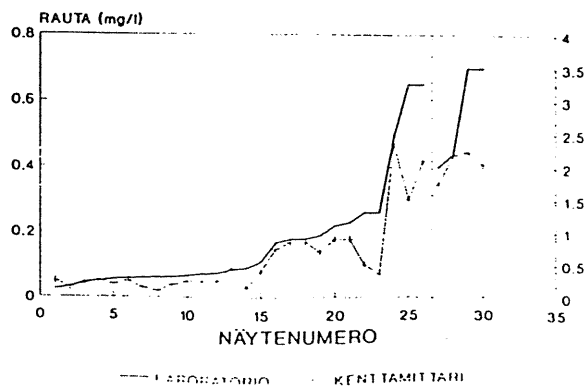
Kuva 7.

NITRAATTI



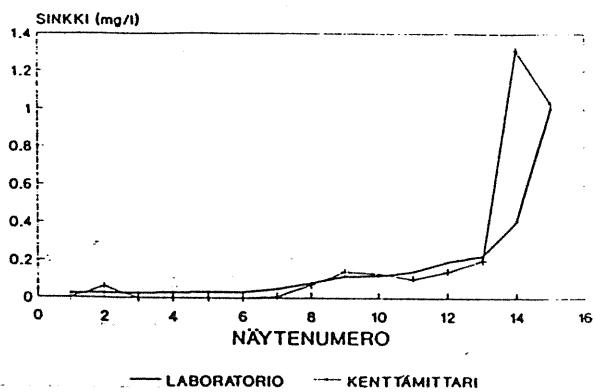
Kuva 8.

RAUTA



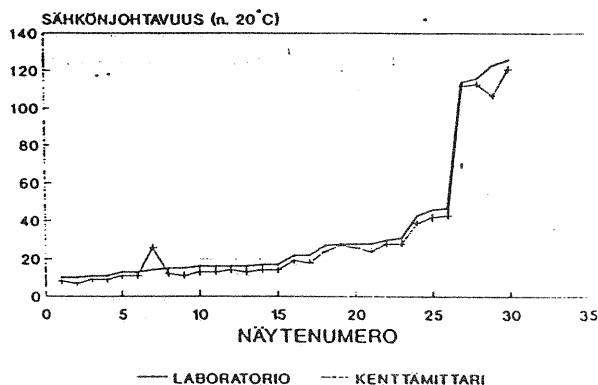
Kuva 9.

SINKKI



Kuva 10.

SÄHKÖNJOHTAVUUS



6.2 VESISTÖTUTKIMUKSET (Pertti Sevola, Vavy)

6.2.1 Automaattisten pH-mittausasemien tutkimustulokset vuosina 1985-1990

Vaasan vesi- ja ympäristöpiirissä on kokeiltu pH:n mittausta kentällä virtaavissa vesissä kolmella eri järjestelyllä: 1) siirrettävillä piirtävillä mittareilla, 2) kuivatuspumppaamoiden yhteyteen kiinteästi asennetuilla piirtävillä mittareilla ja 3) automaattisen Procol-vedenlaatuaseman yhteyteen asennetuilla rekisteröivillä mittareilla, jotka tallentavat tiedon automaattiaseman muistiyksikköön, josta se kerätään vesi- ja ympäristöhallinnon Vax-järjestelmään.

Mittauksissa on käytetty seuraavia laitteita:

1) GCI (Great Lakes Instruments, Inc, USA) PA 77 kannettava pH-analysointilaitteisto. Laitteessa on osoittava mittari ja se rekisteröi tulokset myös paperille. Yhden hiilipaperirullan kesto-aika on 30 vuorokautta. Laitteessa on automaattinen lämpötilakompensointi (0-95° C). Laite toimii 220 V verkko-voimalla tai ladattavilla akuilla. Sen paino on 11,1 kg. Anturina on GLI malli P60L-4-1, jonka mittausalue on pH 2-12. Anturin lämpötila-alue on 0-65° C. Laitetta on mittauksissa käytetty enimmäkseen verkkovirralla ja se on sijoitettu, joko lämmitettävään limnigrafiaseman koppisiin tai lämpöeristettyyn laatikkoon, jossa talvella palava hehkulamppu pitää lämpötilan plussan puolella. Anturia on pidetty tutkittavassa joessa ympäri vuoden, lukuunottamatta lyhyitä jäiden muodostumis- ja jäänlähtöaikoja. Anturi on sijoitettu sisähalkeisijaltaan noin 10 cm (75-110 mm) laajuiseen rei-itettyyn PVC-muoviputkeen, joka suojaa anturia joessa kulkevalta moskalta. Putki myös hidastaa virtausta ylivirtaamakausiin niin, ettei se ylitä anturin virtausmaksimia, 10 jalkaa sekunnissa. Kesällä putki on kiinnitetty vapaasti kelluvaan ponttoonilaituriin niin, että anturi pysyy lyhytaikaistenkin vedenkorkeusvaihtelujen aikana samalla syvyydellä, noin 1 metri pinnasta. Talvella, kun pysyvä jääpeite on muodostunut suojaputki porataan jään läpi ja anturi lasketaan sen sisälle noin metrin syvyyteen. Suojaputken ympärillä on jään läpiviennin kohdalla käytetty metalliputkea suojana jäätä vastaan. Suojaputken antureineen annetaan jäätyä kiinni ja ne poistetaan vasta vähän ennen jäiden lähtöä joesta.

2) Kyrönjoen vesistöjärjestelyn yhteydessä on kahteen kuivatuspumppaamoon, Seinänsuun ja Kuokkajärven pumppaamot Kyrön-

joen keskiosan ns. Rintalan pengerrysalueella, asennettu lupaehtojen mukaisesti jatkuvasti mittaavat pH-mittarit. Mittareilla mitataan kuivatusalueelta Kyrönjokeen pumpattavien vesien pH:ta. Kuivatusalue on kokonaan rikkimaa-alueita ja pumpattavien vesien pH on alhainen, pH 4-6. Molemmilla asemilla on xxx piirtävä ja viisarikäyttöinen pH-mittari, jonka anturina on Ulmaelektron polypropyleenipidikkeeseen sijoitettu elektrodi nro 117346. Anturin mitta-alue on 0-11, ja lämpötila-alue -5 - + 40° C. Elektrodit on sijoitettu pumppuase- milla tiiliseen pumppauskaivoon ennen pumppuja Kuokkajärvellä 2 metrin ja Seinänsuussa 3 metrin syvyyteen. Pumppujen olles- sa käynnissä pumppukaivossa on varsin voimakas virtaus, mikä osaltaan pitää elektrodeja puhtaana, mutta saattaa vaikuttaa myös mittaustulokseen. Kuokkajärven elektrodi on ollut käy- tössä vuodesta 1985 lähtien. Elektrodi on kalibroitu joka toinen vuosi ja se puhdistetaan 2-3 kertaa vuodessa. Kalib- rointi ja puhdistustiheys on ollut sama Seinänsuun pumppaa- molla, mutta elektrodin suolasilta on uusittu kaksi kertaa asennuksen (v. 1985) jälkeen, viimeksi joulukuussa 1989.

3) Procol-asema

Kyrönjoen Hiirikoskella (Vähäkyrö) oleva Procol asema on otettu käyttöön vuonna 1990. Vedenkorkeuden ja lämpötilan lisäksi asema mittaa automaattisesti veden happipitoisuuden, sameuden, sähkönjohtavuuden ja pH:n. Vesi pumpataan uppopumpulla aseman sisällä olevaan kouruun, johon anturit on asennettu. Vesi virtaa takaisin jokeen mittauskourun läpi. Tässä raportissa on tarkasteltu ainoastaan pH-mittauksia. pH:n mittaussyksikkönä Procol-asemalla on PHT-400 pH-lähetin (Afora), mittauselektrodina ja vertailuelektrodina on elekt- rodi no 117392 ja lämpötilan kompensointianturina Pt 100. Puhdistusväli on noin kaksi viikkoa ja kalibrointiväli 3 kk. Vertailuelektrodin täyttö tehdään noin 12 kk:n välein. Elektrodit on suunniteltu prosessiteollisuuden käyttöön ja niiden mittaustulokset lämpötila-alue on -5 - + 110°C.

6.2.2 Tulosten vertailu

Seuraavassa on tarkasteltu automaattisen pH-mittauksen tuloksia kahdella kuivatuspumppaamolla, Seinänsuun ja Kuokkajärvi Rintalan pengerrysalueella Kyrönjoen varrella, vuosina 1985-1990. Joessa tehtyjä mittauksia on tarkas- teltu kolmessa paikassa Kyrönjoessa, Nikkola (Ilmajoki), Hanhikoski (Ylistaro) ja Koivulahdessa valtatie 8:n sillan alapuolella vuosina 1988-1990 ja Maalahdenjoessa vuosina 1987-1990. Lisäksi on tarkasteltu Kyrönjoen Hiirikosken (Vähäkyrö) rakennetun Procol-aseman tuloksia vuodelta 1990. Kenttämittausten tuloksia on verrattu laboratoriossa SFS- standardien mukaan tehtyihin mittaustuloksiin.

Mittausasemilta on otettu tasaisin välein näytteet, jotka on mitattu standardin mukaisesti laboratoriossa. Eri ase- mien tulokset ja vastaavat laboratoriomääritykset on esi- tetty vuosittain kuvina. Kuviin on piirretty myös labora- toriomäärityksen ja kenttämittauksen tulosten ero. Esimer- kiksi jos ero on -1,5 yksikköä se tarkoittaa, että kentällä mitattu tulos on 1,5 pH-yksikköä pienempi kuin laboratorios- sa mitattu tulos.

Mittaustuloksia on testattu t- testillä.

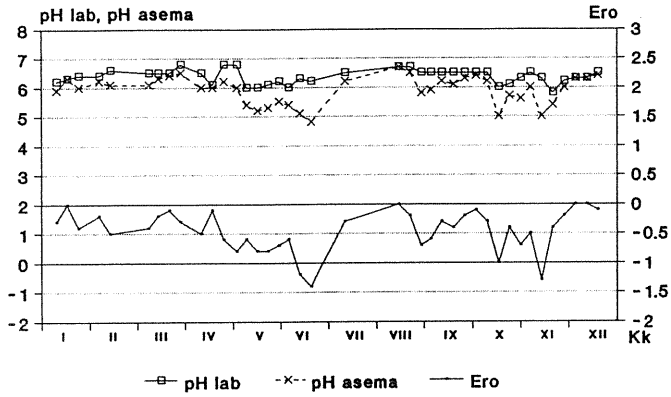
Kuokkajärven asemalla erot laboratoriomittausten kanssa olivat +- 0,5 pH-yksikköä vuosina 1985-1990 (kuvat 11-16). Asemalla mitattu pH oli useimmiten alempi kuin laboratoriossa mitattu pH. Vuoden 1985 lopussa erot olivat jopa yhden pH-yksikön suuruisia. Myös seuraavana vuonna kenttämittaukset antoivat vertailutuloksia pienempiä arvoja. Vuosina 1987-1989 erot olivat alle 0,5 pH-yksikköä. Vuosina 1989 ja 1990 saatiin tuloksia, joissa pH erot olivat jopa yli 1 yksikköä. Seinänsuun pumppaamalla (kuvat 17-22) erot olivat laboratoriomittauksiin verrattuna ajoittain suuria, jopa lähes 1,5 pH-yksikköä. Vuosina 1986-88 erot olivat muutamaa poikkeusta lukuunottamatta alle 0,5 yksikköä. Vuonna 1989 erot taas suurenivat, mutta pienenivät elektrodin vaihtamisen jälkeen joulukuussa 1989. Vuonna 1990 kenttämittaukset antoivat hieman laboratoriomittauksia alhaisempia arvoja.

Joesta tehdyt pH-mittaukset erosivat laboratoriomittauksista 0,5 - 1 pH-yksikköä. Kuvat 23-25 Nikkola (Ilmajoki), kuvat 26-27 Hanhikoski (Ylistaro), kuvat 28-30 Koivulahti, kuvat 31-34 Maalahdenjoki ja kuvat 35-38 Hiirikoski (Vähäkyrö).

Kuokkajärven pumppuasema

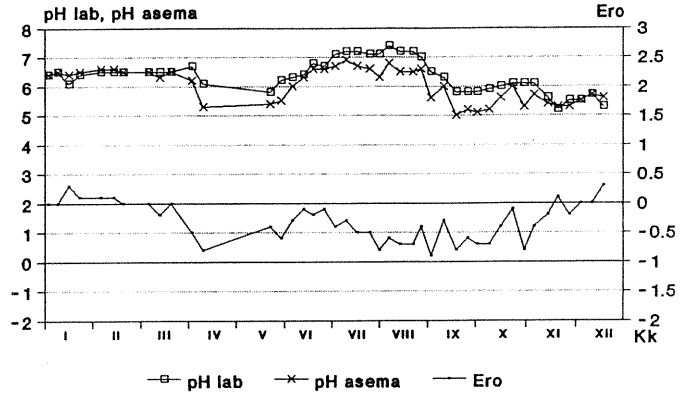
Kuva 11.

1985



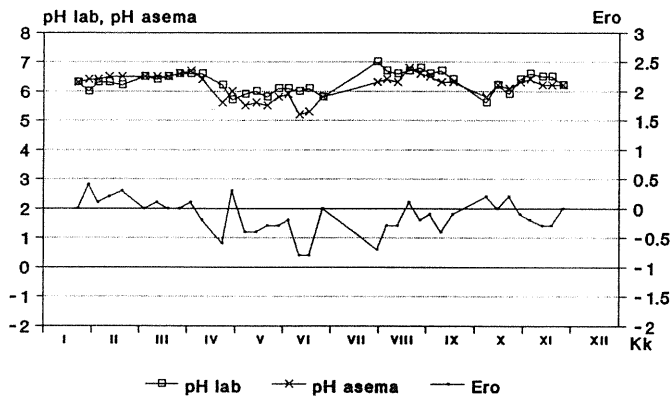
Kuva 12.

1986



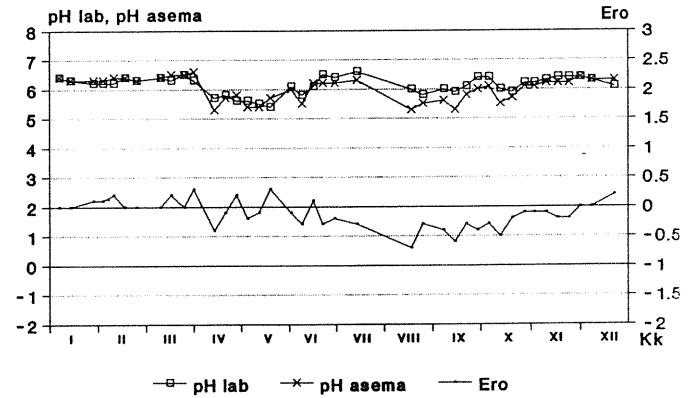
Kuva 13.

1987



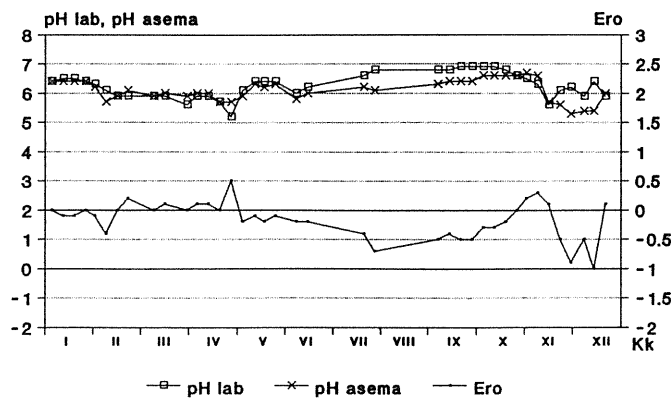
Kuva 14.

1988



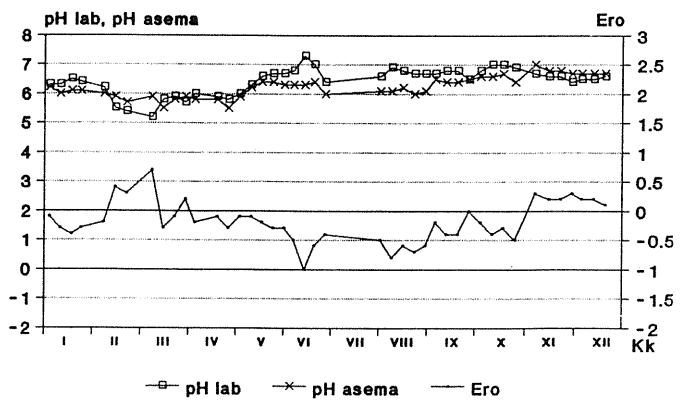
Kuva 15.

1989



Kuva 16.

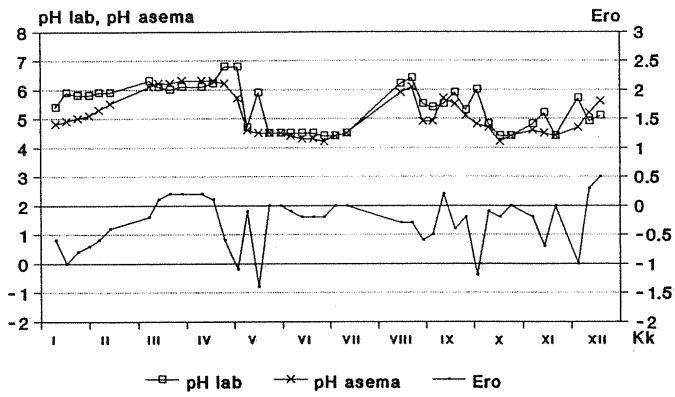
1990



Seinänsuun pumppuasema

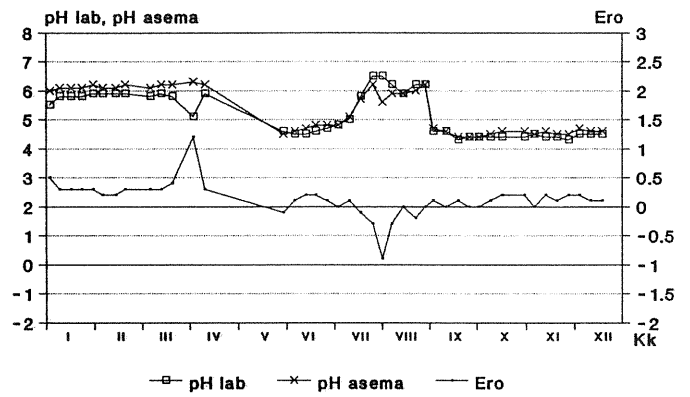
Kuva 17.

1985



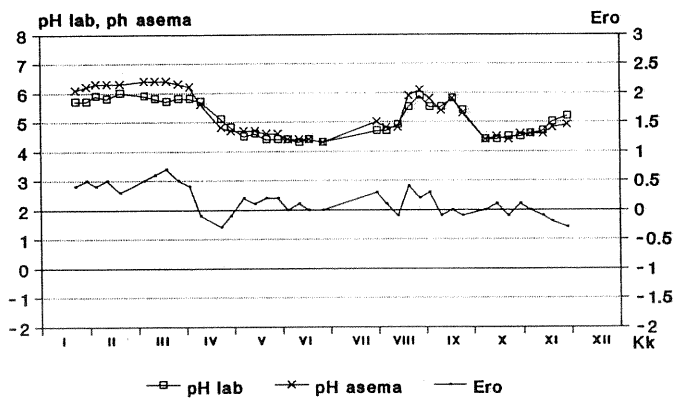
Kuva 18.

1986



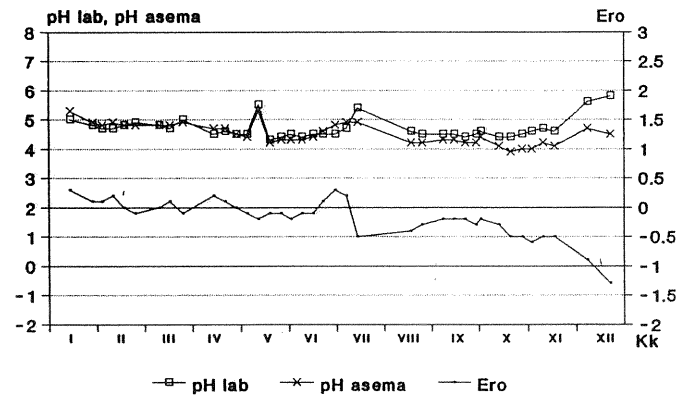
Kuva 19.

1987



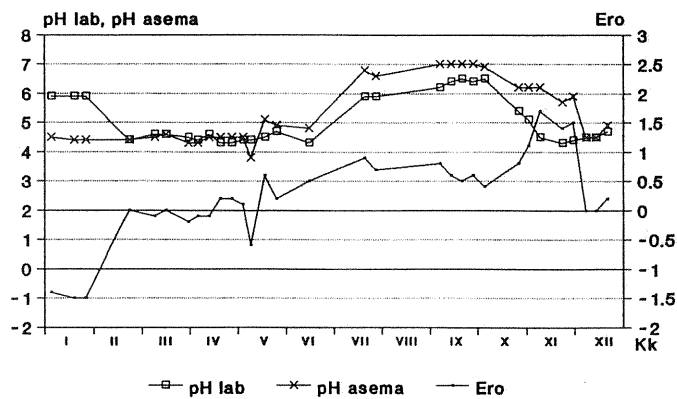
Kuva 20.

1988



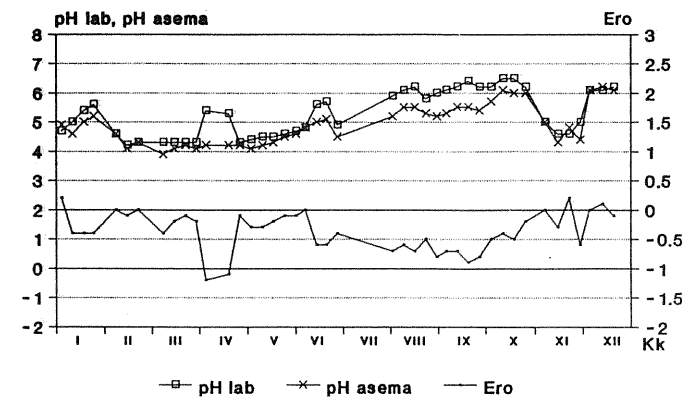
Kuva 21.

1989



Kuva 22.

1990



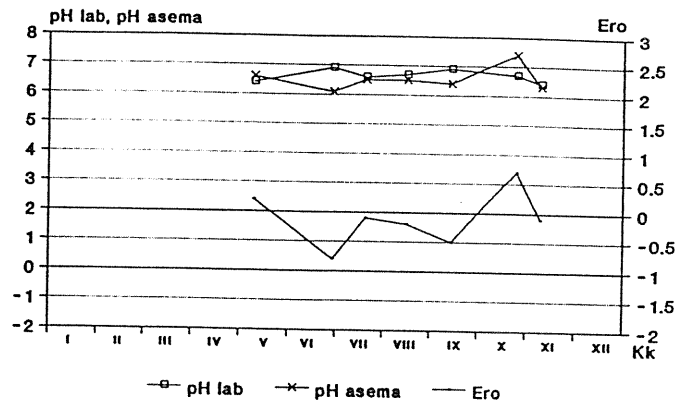
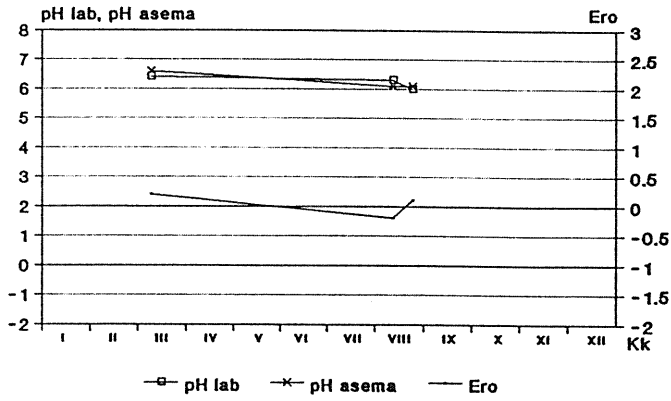
Nikkola

Kuva 23.

Kuva 24.

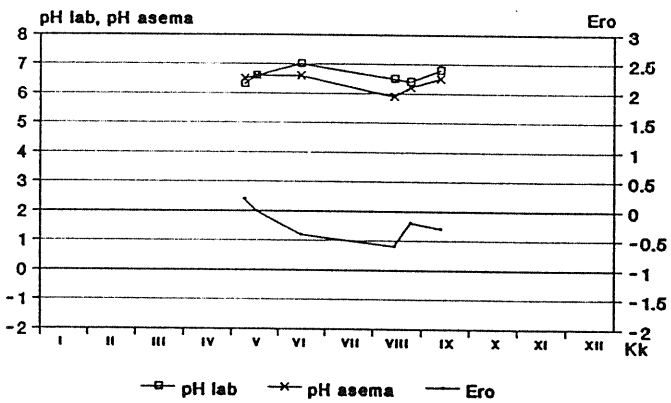
1988

1989



Kuva 25.

1990



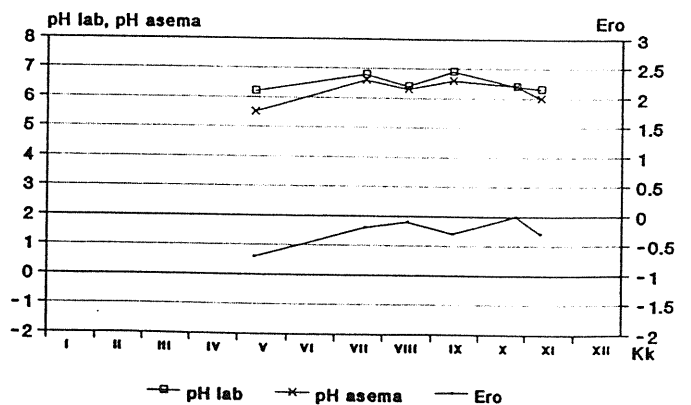
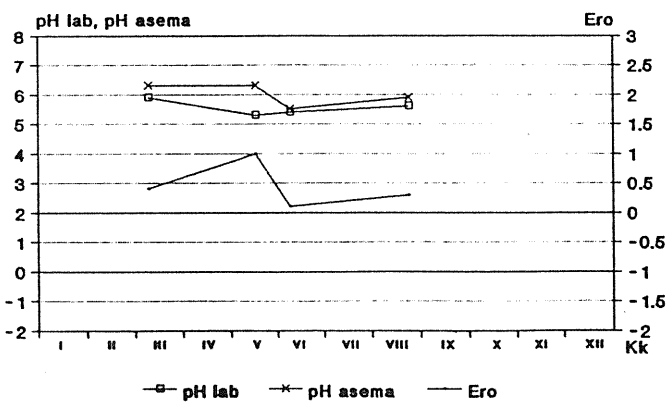
Hanhikoski

Kuva 26.

Kuva 27.

1988

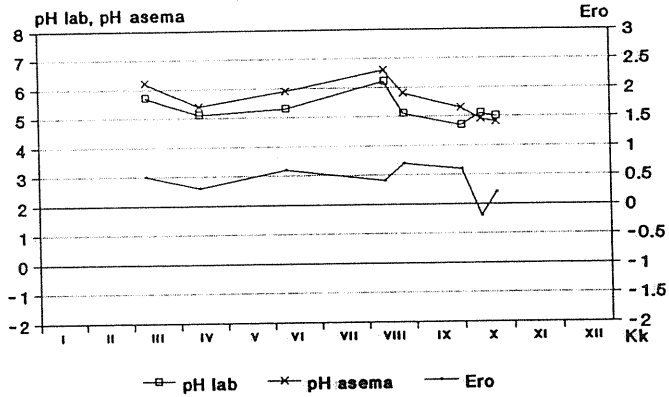
1989



Koivulahti vt.8

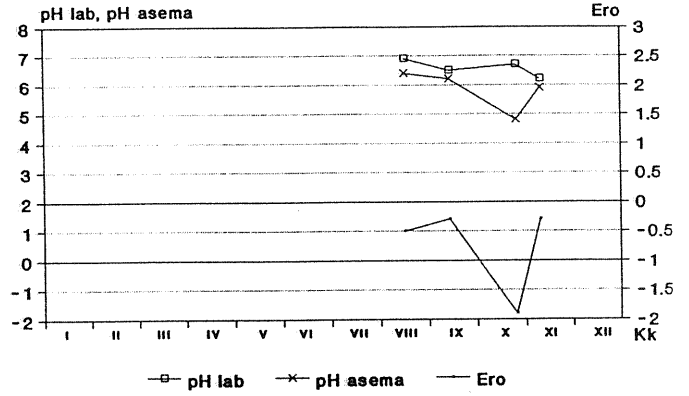
Kuva 28.

1988



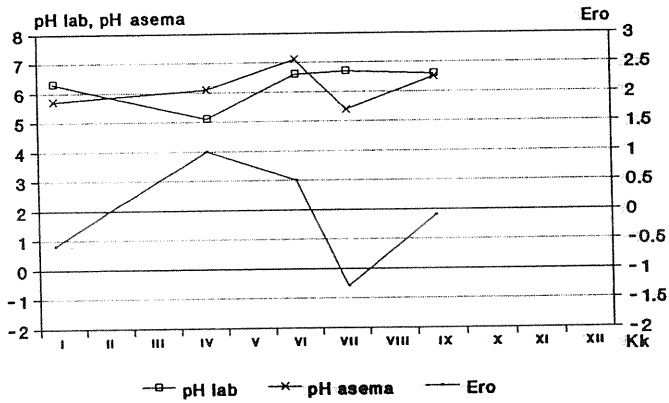
Kuva 29.

1989



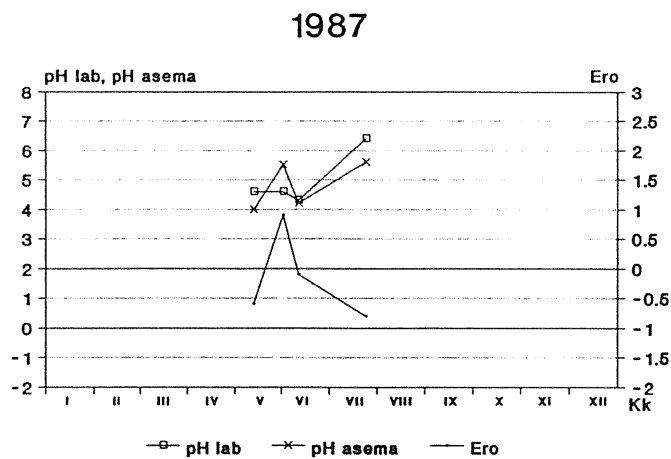
Kuva 30.

1990

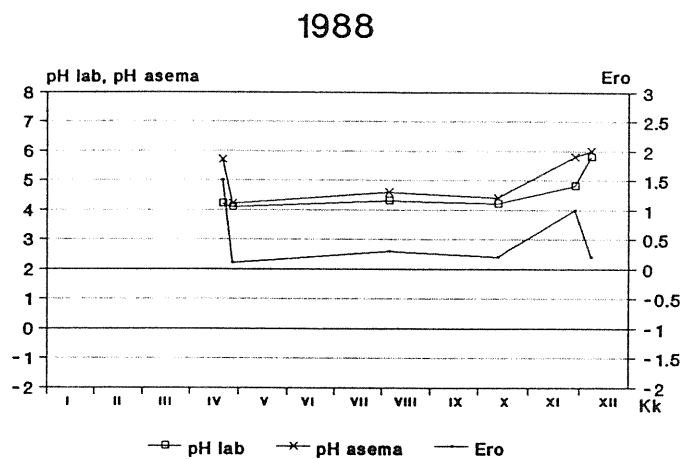


Maalahdenjoki

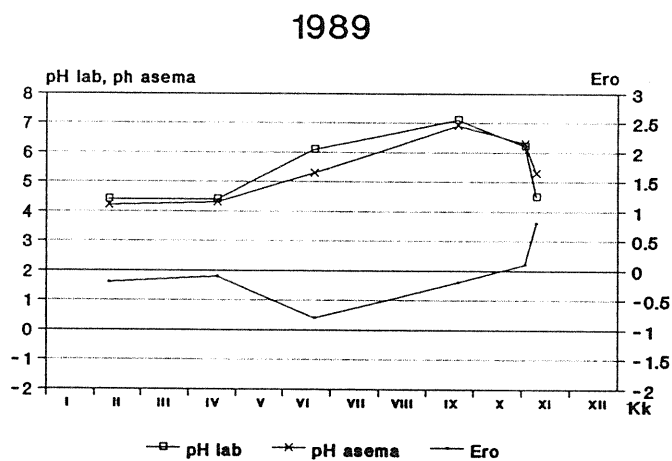
Kuva 31.



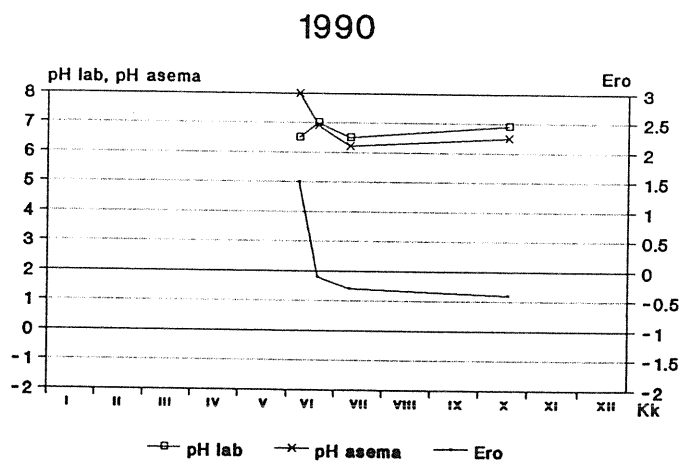
Kuva 32.



Kuva 33.



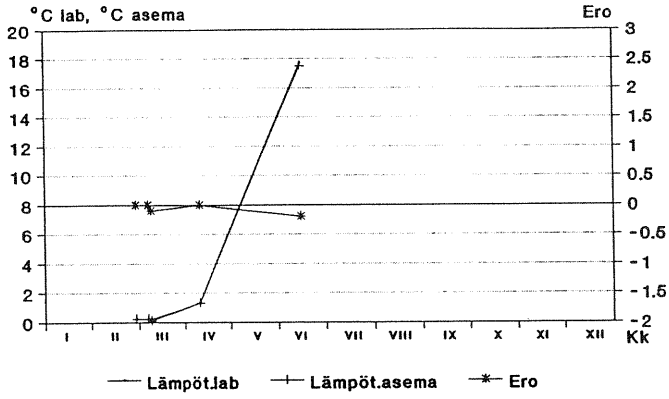
Kuva 34.



Hiirikoski 1990

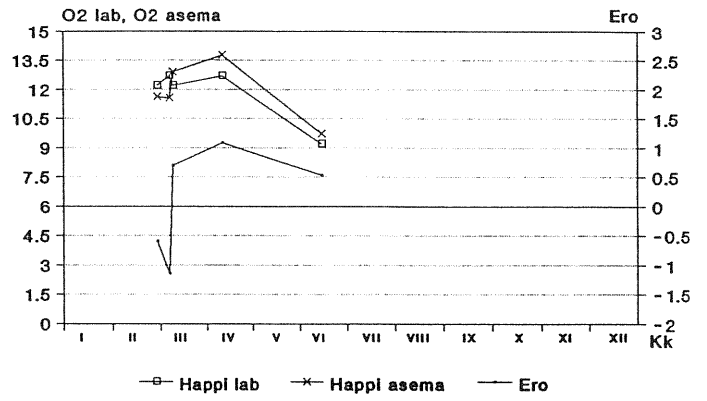
Kuva 35.

Lämpötila



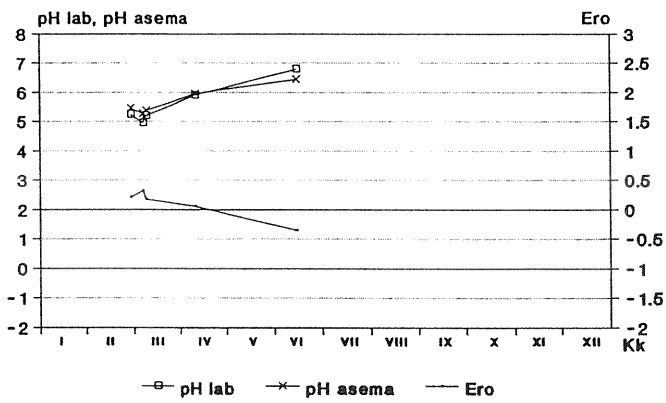
Kuva 36.

Happi



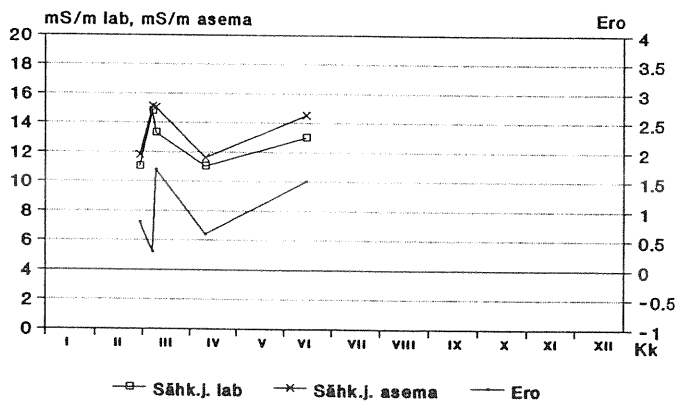
Kuva 37.

pH



Kuva 38.

Sähkönjohto



6.2.3 Tulosten tarkastelu

Laboratorio ja kenttämittausten erot olivat perättäisissä pH-mittauksissa yleensä samansuuntaisia, joko suurempia tai pienempiä. Puhdistus ja kalibrointijaksojen loppupuolella erot suurenevät ja saattoivat myös olla välillä suurempia välillä pienempiä. Kenttämittausten tuloserot olivat kuitenkin laboratoriomäärittysten vaatimustasoon (SFS 3021-standardi) verrattuna suuria, eivätkä ne täytä esimerkiksi vedenlaaturekisteriin vietäville tuloksille asetettavia vaatimuksia. Standardi vaatii $\pm 0,02$ pH yksikön toistettavuuden ja $\pm 0,05$ yksikön tarkkuuden. Kenttämittareita kalibroitaessa ne on tavallisesti vain säädetty vastaamaan kalibrointiliuosten pH:ta eikä mV-muutokseen pH yksikköä kohti ole kiinnitetty huomiota.

T-testillä mitattuna kenttämittausten ja laboratoriomäärittysten välillä ei ollut tilastollisesti merkittävää eroa. pH:n taso ja muutosten suunta saadaankin mittareilla usein riittävän luotettavasti, että se palvelee tässä käsiteltyjen mittausten tarkoitusta. Vaativimmissa mittauksissa, kuten tuotantobiologisissa tutkimuksissa tai vesistöjen happamoitumistutkimuksissa mittareilla maastossa tehtäviin mittauksiin on suhtauduttava kuitenkin kriittisesti. Mittaustulosten hajonta ja yksittäisten kentällä ja laboratoriossa tehtyjen mittausten erot eivät kuitenkaan täytä standardin asettamaa toistettavuus tai tarkkuusvaatimusta.

Puhdistamalla elektrodit ja kalibroimalla mittarit useammin saataisiin mittaustulosten erot laboratoriotulosten kanssa pieneneväksi. Mittareiden huolellisella hoitamisella voidaan päästä tuloksiin, joissa erot laboratoriomittauksiin ovat pienempiä kuin $0,5$ pH-yksikköä. Jatkuvassa mittauksessa pH-muutokset ovat olleet samansuuntaisia sekä kentällä että laboratoriossa tehdyissä mittauksissa. Mikäli mittareita hoidetaan hyvin ne voivat täyttää hyvin tehtävänsä monissa käytännön tilanteissa. Pohjanmaan joissa tekemiemme mittausten tarkoitus on ollut äkillisten pH-muutosten havaitseminen ja lyhytaikaisten happamien jaksojen löytäminen. pH:n laskiessa alle "hälytysrajan", tässä tapauksessa pH 5, käynnistyy laajennettu seurantaohjelma ja kalastajille ja Vaasan kaupungin vesilaitokselle annetaan varoitus. pH on Pohjanmaan rikkipuhtausmittausten hyvä ilmentäjä monille kemiallisille ja biologisille muutoksille. Seuraamalla jatkuvasti kriittisillä alueilla pH:ta voidaan laajemmalla tutkimuksella ja vaikutusten selvittämisellä kohdistaa tarkoituksenmukaisemmin. Kuivatuspumppaamoilla pH:n mittausta sisältyy vesioikeuden lupaehtoihin ja sitä käytetään mm. pumppauksen säätelyyn niin, ettei pumpattava vesi vaikuttaa liikaa purkuvesistön tilaan. Edellä kuvatussa, lähes prosessin seurantaan verrattavassa mittauksessa, kenttämittarit ovat täyttäneet tehtävänsä tyydyttävästi. Jatkossa kuitenkin puhdistukseen, kalibrointiin ja mittareiden kontrolliin tullessa kiinnittämään enemmän huomiota.

Tutkimuksissa, kuten happamoitumistutkimuksissa, missä vaaditaan suurta tarkkuutta, tulee kenttämittauksiin suhtautua kriittisesti. Huolellisesti tehtyinä yksittäismittauksina niillä voidaan kuitenkin päästä lähes laboratoriomittausta vastaavaan tarkkuuteen.

6.2.4 Happimittaukset vesistöissä

Vaasan vesi- ja ympäristöpiirissä on käytetty maastomittauksissa seuraavia happimittareita

1) YSI Model 51 B, jota tuo maahan Prolab OY. Valmistaja on USA:lainen Yellow Springs Instruments co. Mittari on yleinen myös jäteveden puhdistamoilla. Anturina on käytetty YSI 5739 liuenneen hapen anturia. Vesistötutkimuksissa siihen on liitetty 30 metrin kaapeli, jonka avulla voidaan tehdä vertikaalisia mittauksia. Valmistajan mukaan mittarin toimintalämpötila on -5 – $+45^{\circ}\text{C}$. Lämpötila kompensatio voidaan säätää käsin 0 – 45°C . Anturissa on kultakatodi ja hopea-anodi ja sen peittää teflonin membraanikalvo. Elektrolyyttinä on puolikyllästetty KCL-liuos.

2) EIL liuenneen hapen anturi malli 8012, maahantuoja OY Honeywell AB. EIL-anturi kytketään pH/mV-mittariin. Tässä selvityksessä sitä on testattu vain laboratorio-oloissa. Mittarina on käytetty pH mittaria Radiometer PHM 67. Anturia käytettiin 1-2 vuotta BOD-määrittämisessä melko hyvällä kokemuksella. Anturin vanhetessa, noin kahden vuoden käytön jälkeen, sitä ei huollosta huolimatta enää ole saatu riittävän varmaksi ja sen käytöstä BOD-määrittämisessä on luovuttu.

3) OXI-96 happimittari, jossa elektrodi EO-96, maahantuoja Christian Berner.

4) AQUA-OXY happikonsentraation ja lämpötilan määrittäyslaitte, valmistaja AMS, 200031 ESSR, Tallinna, Vismari 16.

Laite toimii ampeerimittausperiaatteella. Happi pelkistyy anturissa sähkökemiallisesti. Pelkistynyt happi diffundoituu katodille selektiivisen membraanikalvon läpi. Syntyvä sähkövirta on (lämpötilan ollessa) vakio verrannollinen hapen konsentraatioon mitattavassa vedessä. Lämpötilakorjaus tehdään mitattaessa, mittaamalla ensin tutkittavan veden lämpötila.

6.2.5 Happimittaukset vesistöissä

Kyrönjoen Hiirikoskella (Vähäkyrö) olevassa Procol-asemassa vesi pumpataan joesta uppopumpulla asemalla olevaan kouruun, johon happianturi on sijoitettu. Liikuteltavia mittareita käytettäessä elektrodi lasketaan kaapelin varassa käsin haluttuun syvyyteen. Mittausta edeltää tarvittavat lämpötila-kompensaatiosäädöt, mikäli laitteessa ei ole automaattista lämpötilan kompensointia. Riittävän virtausnopeuden saavuttamiseksi elektrodia liikutellaan vedessä ylös-alas. Mittausten varmistamiseksi otetaan happinäytteet laboratoriossa titraamalla tehtävää määrittäystä (SFS 3040) varten. Vertikaalisarjoissa kontrollinäyte otetaan pinnasta ja pohjan läheltä sekä tarvittaessa välisyvyydestä, mikäli happipitoisuudessa tapahtuu alaspäin mentäessä suuri muutos. Mikäli vertikaalisarjoja tehdään samasta järvestä peräkkäin useita, kuten järvikartoituksissa tai jätevesien vaikutusalueen kartoituksessa, kontrollinäytteitä voidaan ottaa sarjaa kohden vähemmän.

Tässä selvityksessä tarkasteltavat kannettavilla happimittareilla tehdyt määrittäykset on tehty laboratoriossa EIL-anturilla, OXI-96- ja Aqua Oxy-mittareilla ja maastossa, maaliskuussa 1977 Lappajärvellä, YSI Modell 51B-mittarilla.

6.2.6 Happimittausten tulokset

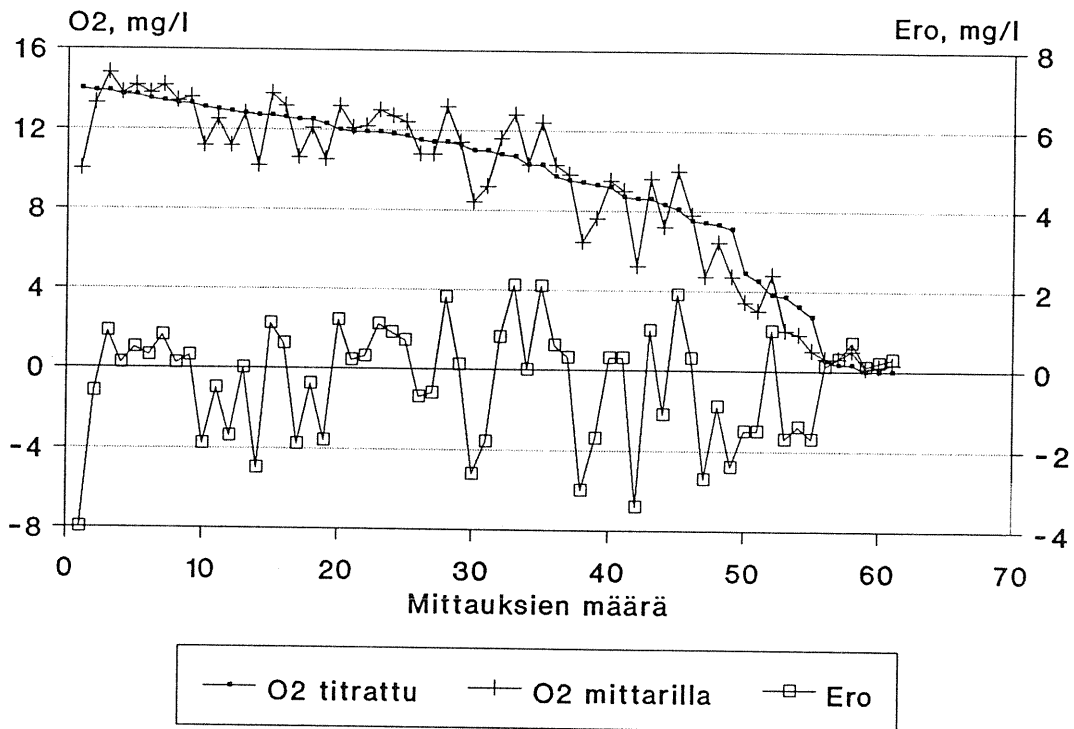
Happimittausten tulokset on esitetty kuvissa 39-42. Labora-

torio-oloissa antureilla tehdyt mittaukset ovat melko lähellä Winkler-menetelmällä saatuja arvoja, erot ovat $\pm 0,5-1$ mg O₂/l. Kentällä tehdyissä mittauksissa hajonta on selvästi suurempi, erot ovat jopa 2-4 mg/l ja ne vaihtelevat titrattujen tulosten molemmiin puolin. Procol asemalla vertailupareja on ollut käytettävissä vähän, mutta mittaustulosten ero näyttää olevan enemmän systemaattinen ja vaihtelevan pienemmissä rajoissa kuin "käsillä" tehdyissä kenttämittauksissa.

Kuvat 39 - 42

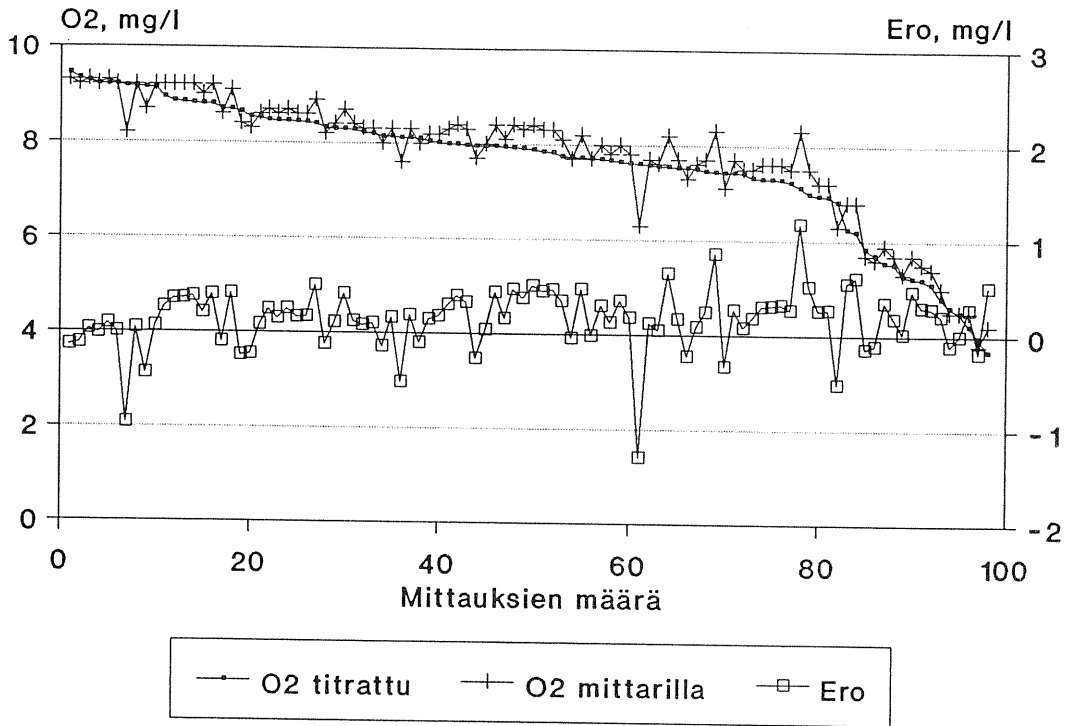
Kuva 39.

YSI Modell 51B



Tehty maastossa -20 C, 22-28.3.1977

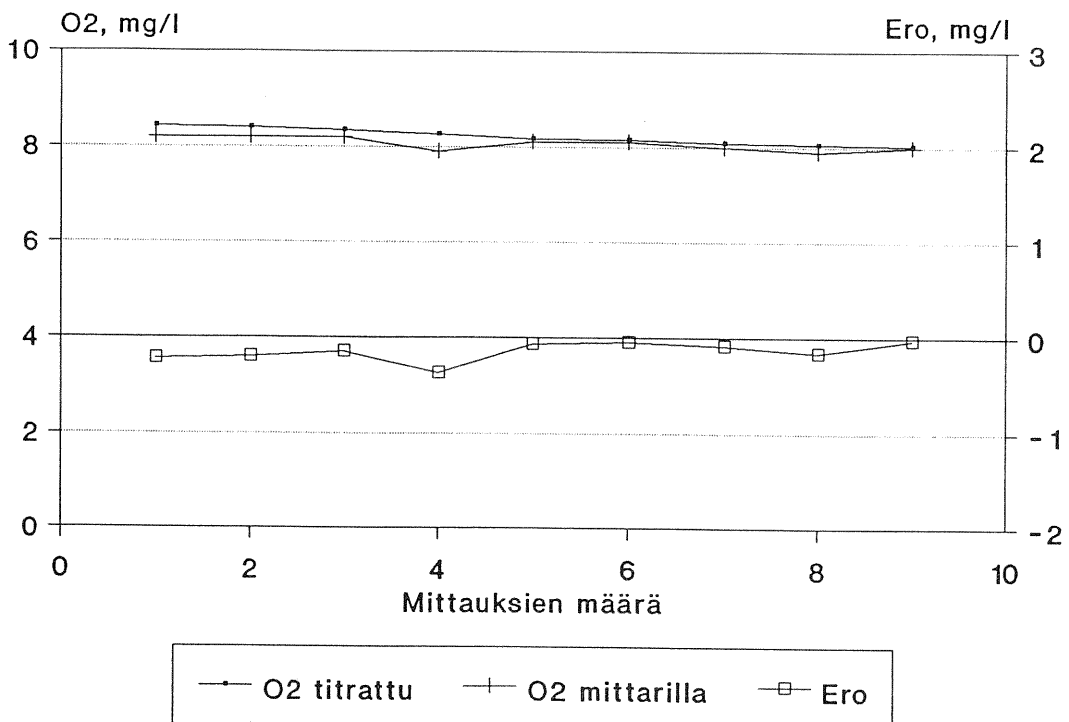
OXI 96



Tehty laboratoriossa, 9.10.90-18.6.91

Kuva 41.

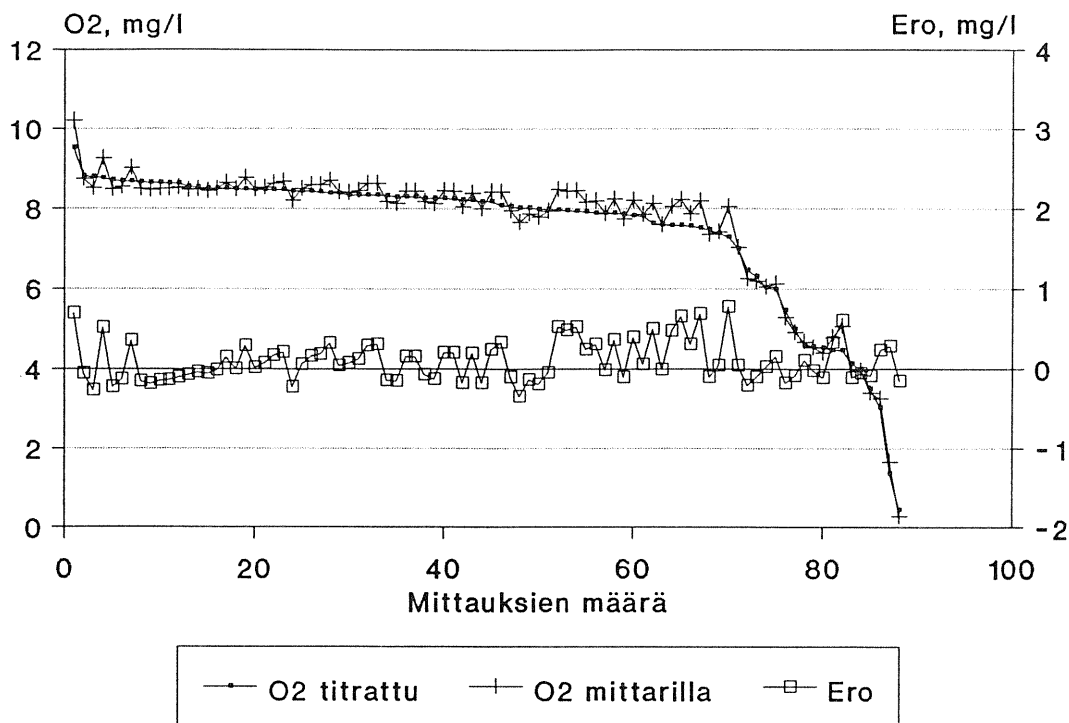
AQUA OXY



Tehty laboratoriossa, 15.3-7.5.1991

Kuva 42.

EIL 8012



Tehty laboratoriossa, 6.5-1.6.1987

6.2.7 Happitulosten tarkastelua

Liuenneen hapen määrittystä koskevassa standardissa (SFS 3040) ei ole mainittu "hyväksyttävän" määrittelyn virherajoja, toistettavuutta tai tarkkuutta. Jos titraus ja reagenssien tarkistus suoritetaan huolellisesti ohjeiden mukaan, ja lisäksi otetaan huomioon tulosta laskettaessa hapen liukoisuus makeaan tai suolaiseen veteen lämpötilan tai saliniteetin kanssa saadaan kuitenkin hyvin toistettavissa oleva "oikea" tulos.

T-testillä mitattuna laboratoriossa titratut ja kentällä mitatut havaintosarjat eivät eroa tilastollisesti merkittävästi toisistaan. Kuten kuvista nähdään varsinkin vesistöissä tehtävissä mittauksissa hajonta on kuitenkin huomattava. Tilastollisesti merkittävää eroa ei tule, kun verrattavan kenttämittauksen tulokset vaihtelevat laboratoriomittausten molemmiin puolin. Mittareita käytettäessä onkin kussakin tapauksessa erikseen arvioitava riittääkö niillä saavutettava tarkkuus tutkimuksen tarpeisiin.

Kenttäkäyttöisiä mittareita käytettäessä virhelähteitä on useita lähtien mittarin kalibroinnista kenttäolosuhteista johtuviin.

Mittareiden stabilisoituminen kentällä on melko hidasta ja mittaus vaatii huolellisuutta ja kärsivällisyyttä. Varsinkin talvella tai muuten kylmissä oloissa paristo tai akkukäyttöisten mittareiden toiminta hidastuu tai siinä voi olla häiriöitä. Anturia pitää liikutella riittävän virtauksen synnyttämiseksi (eräissä antureissa on mukana propelli, joka pitää vettä tarvittavassa liikkeessä anturin mittauspinnalla), mutta liikuttelunopeus vaikuttaa mittaustulokseen. Oikean liikuttelutahdin löytäminen on tärkeää ja sen eroista johtuvat suureksi osaksi kenttämittareille tyypilliset käyttäjäkohtaiset erot tuloksissa. Procol- asemalla, missä veden virtausnopeus mittauskourussa on vakio, erot titraustuloksiin ovatkin usein systemaattisia. Toisaalta pumppaus ja veden virtaaminen avoimessa kourussa ennen mittauksia saattaa vaikuttaa happipitoisuuteen vedessä Procol- asemilla. Kokenut ja huolellinen käyttäjä voi kenttämittareilla saada varsin hyviä tuloksia. Mittareiden antamat tulokset eivät missään tapauksessa täytä esimerkiksi vedenlaaturekisteriin vietäville tuloksille asetettavia vaatimuksia, mutta niitä voidaan käyttää kartoituksissa, missä happimittauksia tehdään runsaasti samalta alueelta. Mittareita käytetään yleisesti myös jäteveden puhdistamoiden toimivuuden seurannassa. Puhdistamoilla ongelmana on useimmiten antureiden herkkyys likaantumiselle, antureiden lyhyt käyttöikä, antureiden puhdistaminen ja usein tarvittava kalibrointi. Etuna on se, että mittaustulos saadaan heti käyttöön. Vesistö tutkimuksissa on suositeltavaa käyttää Winkler- menetelmää happipitoisuuden määrittämiseksi vaikka näytteitä olisi runsaastikin, mikäli halutaan luotettavia vertailukelpoisia tuloksia. Kenttämittareita voidaan kuitenkin käyttää ja niillä voidaan saavuttaa riittävä tarkkuus tiheällä näytteenotolla tehtävässä horisontaalisten tai vertikaalisten erojen kartoittamisessa.

6.3 KUNNALLISET JÄTEVEDET (Tapio Riiheläinen, HKVV)

6.3.1 Tausta

Helsingin kaupungin jäteveden puhdistamoilla ei ole omia käyttölaboratorioita, vaan kaikki laboratoriomääritykset tehdään keskitetysti tutkimustoimiston laboratoriossa. Vesinäytteet otetaan vuorokauden kokoomänäytteinä ja lietenäytteet kertänäytteinä. Ne viedään laboratorioon analysoitavaksi seuraavana aamuna ja ensimmäiset tulokset ovat käytettävissä iltapäivällä eli viive on 1-2 vuorokautta. Prosessia seurataan puhdistamoille kiinteästi asennettujen mittareiden avulla ja sen lisäksi tehdään jonkin verran nk. kenttämäärityksiä. Kenttämääritykset ovat tarkoituksenmukaisia lähinnä silloin, kun tarvitaan nopeasti tietoja prosessinohjaukseen tai kun mittaukset täytyy tehdä välittömästi näytteen huonon säilyvyyden johdosta. Osa määrityksistä tehdään laitevalmistajan ohjeiden mukaan käyttäen mm. heidän "annosreagenssejaan". Osa taas on sovellutuksia standardi- tai muista laboratoriomäärityksistä. Niiden tarvitsemat reagenssit tehdään yleensä laboratoriossa. Seurattavia muutujia ovat

- Fosfaatti
- Biolietteen kiintoaine (SS)
- Lietteen kuivapaino (TS)
- Ammoniakki
- Nitriitti
- Nitraatti
- Kolmiarvoinen rauta
- Aktiivilietteen hapenkulutusnopeus

6.3.2 Fosfaatti

Puhdistetun jäteveden fosfaattipitoisuutta seurataan tehostetusti. Automaattisilla näytteenottimilla otetaan joka päivä vuorokauden kokoomanäytteitä, joiden fosfaattipitoisuudet määritetään fotometrisesti. Kenttämääritys perustuu perinteiseen ammoniumfosfomolybdaattireaktioon, missä seosreagenssi lisätään "annospakkauksesta". Mittaus tehtiin aikaisemmin komparaattorilla vertaamalla reaktiokyvetin värin voimakkuutta kalibroituun referenssivärikiekkoon. Nykyään mittaus tehdään kenttäkäyttöisellä kolorimetrillä.

Kolorimetrisen menetelmän toistettavuus ja vertailukelpoisuus laboratoriotuloksiin on jonkin verran parempi kuin komparaattorin. Koska komparaattorimittaus perustuu visuaaliseen arviointiin, saattavat siinä nimenomaan henkilöiden väliset erot olla suurempia kuin kolorimetriä käytettäessä. Kumpaakin menetelmää voidaan kuitenkin pitää kenttäkäyttöön sopivana ja riittävän luotettavana fosforinpoiston tehokkuuden seurannassa.

Käytännön työssä olemme havainneet kaksi seikkaa, joihin on kiinnitettävä huomiota.

Joissakin komparaattoreissa tulos ilmoitetaan fosfaattina ($\text{mg PO}_4/\text{l}$) eikä fosfaattifosforina ($\text{mg PO}_4\text{-P}/\text{l}$). Tällöin on käytettävä korjauskerrointa 0,33.

Yleensä reaktiot testataan huoneenlämmössä, mistä johtuen suositettu reaktioaika saattaa olla liian lyhyt talviolosuhteissa.

6.3.3 Biolietteen kiintoaine (SS) ja lietteen kuivapaino (TS)

Kiintoainemittaukset laboratoriossa perustuvat suodatukseen ja sakan punnitsemiseen. On-line-mittaukset puolestaan perustuvat valon, ultraäänen tms. absorptioon väliaineessa. HKVV:n tutkimustoimistossa on kehitetty biolietteen kiintoaineen määrittämiseksi sentrifugointimenetelmä. Siinä käytetään laboratoriosentrifugia ja mitta-asteikolla varustettuja sentrifugiputkia.

Putkiin laitetaan määrätilavuus lietettä, sentrifugoidaan 5 minuuttia kierrosnopeudella 1000 r/min ja luetaan sen jälkeen putken mitta-asteikolta erottuneen lietteen tilavuus. Lukemaa vastaava kiintoainepitoisuus katsotaan vertailukäyrältä.

Vertailukäyrä valmistetaan tutkittavan laitoksen biolietteestä siten, että biolietteen annetaan laskeutua ja dekantoitunut vesi kaadetaan eri astiaan. Käyttäen tätä vettä laimennusvetenä tehdään sakeutetusta biolietteestä seuraavat laimennokset:

1. 1/1 liete sellaisenaan
2. 3/4 3 osaa lietettä 1 osa vettä
3. 1/2 1 osa lietettä 1 osa vettä
4. 1/4 1 osa lietettä 3 osaa vettä.

Tehdyt laimennokset sekoitetaan hyvin, täytetään niistä sentrifugiputket merkkiin ja sentrifugoidaan kuten näytteetkin. Määritetään myös jokaisen laimennoksen kiintoainepitoisuus ja

tehdään vertailukäyrä, missä kiintoaine on sentrifugoinnin jälkeisen millilitralukeman funktiona. Tätä käyrää käytetään näytteiden kiintoainepitoisuuden laskemisessa.

Vertailukäyrä on laitoskohtainen ja samallakin laitoksella käyrä saattaa muuttua olosuhteiden muuttuessa. Käytännön kokemuksen perusteella tuloksia voidaan pitää vähintäänkin suuntaa-antavina.

Lietteen kuivapaino määritetään muuten standardin mukaisesti, mutta kuivaukseen käytetään lämpökaapin sijasta mikroaaltouunia, joka on nopeampi.

6.3.4 Typpiyhdisteet

Typenpoistokokeiden yhteydessä on tullut tarve typpiyhdisteiden (ammonium, nitriitti ja nitraatti) määrittämiseen. Ammonium ja nitriitti määritetään fotometrisesti standardimenetelmiä SFS 3032 ja SFS 3029 mukailleen. Molemmat menetelmät ovat varsin selkeitä eikä niiden soveltaminen kenttäkäyttöön ole aiheuttanut ongelmia.

Sen sijaan tyydyttävää nitraattimenetelmää ei ole toistaiseksi löydetty. Elektrodit ovat häiriöalttiita samoin kuin useimmat fotometriset määrittäykset. Kaikkein kyseenalaisin on standardimenetelmän SFS 3030 sovellutus, missä pelkistävä kadmium lisätään näytteen sekaan. Tällaista menetelmää ei sen ympäristöhaittojen takia saisi käyttää missään tapauksessa.

Käytössämme on ollut Nitrachek testiliuskoihin ja niiden lukulaitteeseen perustuva mittaus. Menetelmän periaatetta ei kerrota esitteessä eikä käyttöohjeessa. Mittaus kalibrointineen kestää vain pari minuuttia. Määritysalue 2 -100 mg NO₃-N/l on sopiva, mutta mittaustarkkuus korkeintaan suuntaa-antava eikä sitä voida pitää riittävänä prosessin ohjaukseen.

6.3.5 Kolmiarvoinen rauta

Fosforinpoistokemikaalina käytetään ferrosulfaattia. Kaksiarvoinen ferrorauta, Fe(II), hapettuu jätevedessä kolmiarvoiseksi ferriraudaksi, Fe(III). Reaktionopeus riippuu liuoksen happamuudesta ja lämpötilasta. Jos halutaan selvittää, missä muodossa rauta esiintyy, niin voidaan määrittää kokonaisrauta ja kolmenarvoinen rauta sekä laskea kahdenarvoinen rauta näiden erotuksesta.

Kenttämääritys tehdään fotometrisesti ja se perustuu kolmenarvoisen raudan reaktioon kaliumtiosyanaatin (KSCN) kanssa. Vertailukäyrä tehdään alueelle 1-10 mg Fe(III)/l. Näyte tehdään happamaksi näytteenoton yhteydessä, koska hapettuminen on hidasta happamassa liuoksessa. Määritys on silti syytä tehdä välittömästi näytteenoton jälkeen. Kokonaisrauta määritetään normaaliin tapaan laboratoriossa.

6.3.6 Aktiivilietteen hapenkulutussnopeus (OUR)

Biolietteen happipitoisuutta kohotetaan ilmastamalla, minkä jälkeen happipitoisuuden laskua seurataan happielektrodin avulla. Happimittariin liitetyllä piirturilla saadun käyrän lineaarisen osan kulmakertoimesta saadaan lietteen hapenkulutus-

nopeus. Menetelmä on sovellutus Standard Methods'n menetelmästä 213 A Test on Sludges. Oxygen-Consumption Rate, 1985, 127.

6.4 KEMIALLISTEN KENTTÄMITTAREIDEN SOVELTUVUUS YHDYSKUNTIEN JÄTEVEDENPUHDISTAMOJEN TOIMINNAN SEURAAMISEEN (Paula Routamaa, Kyvy)

Yhdyskuntien jätevesille vesioikeuksien antamissa päästö-määräyksissä annetaan määräykset johdettavien jätevesien määrästä sekä laadusta. Samalla edellytetään puhdistamo hoidettavan parhaalla mahdollisella tavalla sekä nimettävän puhdistamolle vastuullinen hoitaja.

Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamoille annetut lupaehdot jätevesien vesistökuormituksen osalta koskevat BOD₇-, fosfori- sekä ammoniumpitoisuuksia. Puhdistamon toiminnalle on annettu myös BOD₇:n, fosforin ja ammoniakin osalta poistotehojen vähimmäisprosenttiarvot. Lupaehdot tulee saavuttaa laskentajakson kuluessa. Sen pituus vaihtelee puhdistamosta riippuen kolmesta kuukaudesta vuoteen. Lupaehtoja laskettaessa tulee ottaa myös huomioon puhdistamolla sattuneet häiriöt sekä mahdolliset ohjauksutukset.

Puhdistamojen aiheuttamaa vesistökuormitusta on pyritty pienentämään tiukentamalla lupaehtoja. Typpikuormituksen merkitys vesistöjen tilaan on nousemassa esiin yhä enenevässä määrin. Puhdistamoille on asetettu nitrifiointivelvoitteita ja myös typen poisto on tulossa. Nämä edellyttävät puhdistamon hoidolta entistä suurempaa tietämystä prosessin hoidosta. Puhdistamon hoitaja tarvitsee nopeaa analyttistä tietoa prosessin hoidossa samoin kuin mahdollisissa käyttöhäiriöissä ja ohitustilanteissa. Myös viranomaiset tarvitsevat nopeaa tietoa jätevedenpuhdistamon tilasta mm. tarkastuskäyntiensä yhteydessä. Kenttämittareilla voidaan myös osaltaan helpottaa laboratorioden kuormittuneisuutta. Kenttämittareiden käyttökelpoisuutta on lisäämässä niiden kehittyminen tarkemmiksi, helppokäyttöisemmiksi sekä helpommin mukana kuljetettaviksi.

Kymen vesi- ja ympäristöpiirissä testattiin lähinnä kahta fotometriä, Merck SQ 118 ja Dr. Lange Lasa Aquaa. Jätevesistä analysoitiin em. mittareilla fosfaattifosforia, rautaa, ammoniumtyyppiä sekä nitraattityyppiä. Laboratorio analysoi samat näytteet.

Molemmat testatut fotometrit soveltuivat hyvin fosfaattifosforin ja raudan analysointiin. Typpiyhdisteiden osalta tulokset eivät ole yksiselitteisiä. Typpiyhdisteiden analysointia kenttämittareilla tulisikin kehittää edelleen.

Ongelmina määrityksissä oli yhdyskuntajätevesillä lähinnä suuret ravinnepitoisuudet (laimentaminen analysoitaessa) sekä jonkin verran myös kiintoaine. Haittoja pyrittiin poistamaan laimentamalla, suodattamalla sekä mittaamalla näytteistä ns. omaväri.

Testissä käytetyistä reagensseista jotkut ovat syövyttäviä tai terveydelle haitallisia. Laitteiden kertakäyttöiset kyvettitesetit ovat melko kalliita. Merck SQ 118 -reagenssit ovat huokeampia, mutta vastaavasti itse laite on kalliimpi kuin Dr. Lange Lasa Aqua.

Kiinnostusta kemiallisiin kenttämittareihin on erityisesti jätevedenpuhdistamoilla. Siellä niillä voidaan ohjata jäteve-

denpuhdistamon toimintaa. Erityisesti tärkeänä kenttämittareita pidetään silloin, kun laitosta ajetaan nitrifioivana.

Tarkemmin testausta on selvitetty Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarjan julkaisussa nro 301 "Kemiallisten kenttämittareiden soveltuvuus jätevedenpuhdistamoiden toiminnan seuraamiseen".

6.5 KEMIALLISTEN JA FYSIKAALISTEN KENTTÄMITTAREIDEN SOVELTUVUUS METSÄTEOLLISUUSJÄTEVESIEN PUHDISTUSLAITOSTEN TOIMINNAN SEURAAMISEEN (Riitta-Sisko Wirkkala, Kyvy)

6.5.1 Kenttämenetelmien käyttötarve ja käyttökohteet

Myöntäessään metsäteollisuuslaitokselle luvan jätevesien laskemiselle vesistöön vesioikeus antaa tarvittavat päästömääräykset johdettavan jäteveden määrästä ja koostumuksesta. Vesioikeuden päätöksessä edellytetään lisäksi, että teollisuuslaitos hoitaa puhdistuslaitoksiansa niin, että niiden puhdistus-teho on mahdollisimman korkea.

Metsäteollisuuden jätevesien kuormituksen päästömääräykset eli ns. lupaehdot jätevesien vesistökuormituksen osalta koskevat teollisuuslaitosten jätevesien kiintoaine-, BOD₇-, COD_{cr}-, fosfori- ja AOX-kuormitusta. Päästömääräykset myös typpi- ja raskasmetallikuormituksille ovat todennäköisesti mukana jätevesien laskuluvissa lähivuosina. Kuormitusten (t/d, kg/d, kg/tuote-t) päästömääräykset ovat useimmiten joko kuukauden tai kolmen kuukauden liukuvia keskiarvoja ja päästömääräyksiä ei ole jätevesien lika-ainepitoisuuksille. Jäteveden hetkellisen laadun määrittäminen kenttämenetelmillä ei ole näin ollen käyttökelpoinen jätevesien kuormituksen valvonnassa. Hetkellisten ja poikkeavien jätevesipäästöjen suuruuden arvioinnissa kenttämenetelmät ovat käyttökelpoisia riippuen päästötilanteesta.

Vesiviranomaisen valvontatyössä ja jätevesien puhdistuslaitosten hoitajien työssä kenttämenetelmät soveltuvat parhaiten metsäteollisuuslaitosten jätevesipuhdistamoiden toiminnan seurantaan, koska toiminnan tarkkailussa tarvitaan nopeasti ja useammin tehtäviä määrittäyksiä, joiden tulosten ei välttämättä tarvitse olla hyvin tarkkoja.

6.5.2 Puhdistamojen toiminnan seurantaan soveltuvat fysikaaliset ja kemialliset kenttämääritykset

Metsäteollisuusjätevesien puhdistuslaitokset ovat mekaanisia, kemiallisia ja biologisia, joiden toiminnan tarkkailussa on sekä yhteisiä että puhdistamotyyppikohtaisia seurantaparametrejä. Taulukossa 9 on esitetty yhteenveto tarkkailuparametreista erilaisten puhdistamojen tarkkailussa ja käytettävissä olevat kenttämittausmenetelmät.

Useimmilla metsäteollisuuslaitoksilla on jätevesien kuormituksen ja puhdistamojen toiminnan tarkkailussa jatkuvatoimiset pH- sähkönjohtokyky- ja sameusmittarit sekä lisäksi biologisilla puhdistamoilla on käytössä happimittarit. Näiden parametrien mittaamiseen on mahdollisuus käyttää myös kenttämittareita.

Useimmilla metsäteollisuuslaitoksilla on seuraavan viiden vuoden kuluessa jätevesiensä puhdistuksessa käytössä biolo-

edellytyksenä on ravinteiden lisäys puhdistettavaan jäteveeseen. Vesiensuojelutavoitteet edellyttävät kuitenkin, että myös metsäteollisuusjätevesien fosfori- ja typpikuormitus vesistöön pienenee, joten ravinteiden lisäyksen puhdistamoihin on tapahduttava erittäin hallitusti optimoiden puhdistamon puhdistusteho ja ravinteiden kuormitus vesistöön.

Ravinneyhdisteiden määrittäminen kemiallisilla kenttämenetelmällä mahdollistaa sen, että puhdistamon hoitaja ja myös vesiviranomainen valvonta- ja tutkimustyössään voi määrittää nopeammin ja useammin puhdistamon ravinnepitoisuuksia. Määrityksen nopeus on ensiarvoisen tärkeää, koska biokemialliset reaktiot muuttavat nopeasti jätevesinäytteen koostumusta.

Taulukko 9. Metsäteollisuusjätevesien puhdistamoiden toiminnan seurantaparametrit ja parametrien kenttämittaushallittavuus.

Parametri	Puhdistamo			Kenttämittaushallittavuus on/ei
	Mekaaninen	Kemiallinen	Biologinen	
pH	M	K	B	on
Johtokyky	M	K	B	on
Sameus	M	K	B	on
Happi			B	on
Kiintoaine	M		B	ei
BOD ₇	M	K	B	ei
COD _{cr}	M	K	B	on
Kok. P	M	K	B	ei
PO ₄ -P			B	on
Kok. N	M	K	B	ei
NH ₄ -N			B	on
NO ₂ -N			B	on
NO ₃ -N			B	on
AOX	M	K	B	ei
Raskasmetallit	M	K	B	(on)

6.5.3 Kemiallisten kenttämääritysten, fosfaatti-P ja ammonium-N, soveltuvuustestaus sellutehtaan jätevesien analysointiin aktiivilietekäsittelyn yhteydessä

Kymen vesi- ja ympäristöpiirin laboratoriossa testattiin kahta kenttäkäyttöistä fotometriä marras - joulukuussa 1990 sellutehtaan jätevesien aktiivilietepuhdistamon vesien fosfaattifosfori- ja ammoniumtyppipitoisuuden määrittämisessä. Kenttämittaushallittavuusmenetelmät olivat Merck SQ 118 -fotometri Spectroquant-reagenssiluostojen kanssa ja Langen Lasa Aqua -taskufotometri kyvettitestien kanssa.

Taulukoissa 10 ja 11 on esitetty testattujen menetelmien määrittämisperiaate, määrittäminen ja arviot menetelmien soveltuvuudesta kenttämittauksiin sekä määrittämistulosten vertailtavuus laboratoriomäärittämistulosten kanssa. Liitteissä 1 ja 2 on esitetty sellutehtaan jätevesien aktiivilietepuhdistamon vesien fosfaatti-P- ja ammonium-N -määrittämistulokset sekä laboratoriomäärittämisistä että kenttämittauksista.

Taulukko 10. Fosfaattifosforimäärityksen kenttämenetelmien vertailu.

Analyysi: FOSFAATTIFOSFORI, P_{PO4}

Laboratorio:	MERCK 14848	LANGE LCK 602
SFS 3025		
- hapan liuos	71 0,02 - 1,00 mg/l P	0,03 - 2,6 mg/l P
- molybdaatti	72 0,1 - 5,0 mg/l P	0,1 - 8 mg/l PO ₄ ³⁻
- antimoni	73 0,06 - 200 mg/l PO ₄ ³⁻	
- askorbiinihappo 880 nm		
Määrityksen periaate	- hapan liuos - molybdaatti - askorbiinihappo 712 nm	- hapan liuos - molybdaatti - askorbiinihappo 690 nm
Tarvittava näytemäärä	10 ml	2 ml
Reagenssi- lisäykset	10 tippaa P-1A 2 mikrolusikkaa P-2A	0,2 ml reagenssi B DosiCap-korkki
Reaktioajat	n. 5 min (liuotuksen aika)	1
Huom!	- mikrolusikan käyttö hankalahkoa	- sekä näyte- että erityisesti rea- genssi B:n lisäys- määrä liian pieni
Soveltuvuus kentällä mittaa- miseen 0 1 2 3	2	0
Tulosten vertail- tavuus 0 1 2 3	3	1
Suosittelavuus - + ++	++	-

Taulukko 11. Ammoniumtyppimäärityksen kenttämenetelmien vertailu.

Analyysi: AMMONIUMTYYPPI, N_{NH_4}

Laboratorio:	MERCK 14752	LANGE LCK 304
- SFS 3022	5 0,01 - 0,80 mg/l NH_4	0,02 - 2,5 mg/l NH_4
- pH 10,8 - 11,4	6 0,1 - 3,5 mg/l NH_4	
- hypokloriitti	7 0,01 - 0,62 mg/l N	
- fenolinitro- prussidi 630 nm	8 0,1 - 2,7 mg/l N	
Määrityksen periaate	- pH 13 - hypokloriitti - tymoli 690 nm	- pH 12,6 - hypokloriitti - salisylaatti - nitroprussidi 690 nm
Tarvittava näyttemäärä	10 ml	5 ml
Reagenssi- lisäykset	1,3 ml NH_4 -1B 2 mikrolusikallista NH_4 -2B 8 tippaa NH_4 -3B	DosiCap-korkki
Reaktioajat	5 + 5 min	15 min
Huom!	- annosteluruiskun käyttö hankalaa - NH_4 -2B paakkuuntuu - 2-vaiheinen reaktio	- helppo analyysi
Soveltuvuus kentällä mittaa- miseen 0 1 2 3	1	3
Tulosten vertail- tavuus 0 1 2 3	1	2
Suosittelavuus - + ++	+	++

Kumpikin kenttäkäyttöinen fotometri osoittautui käytännöllisyytensä ja helppokäyttöisyytensä vuoksi laitteistona soveltuvaksi kenttämäärityksiin. Merck SQ 118 -fotometrin etuna oli se, että fotometri oli varustettu muistilla (250 analyysitulosta) ja fotometrissä oli näytenumerointimahdollisuus. Langen Lasa Aqua -taskufotometrin etuna oli puolestaan pienempi koko ja ladattavat akut. Fotometrien tarkempi kuvaus on esitetty Paula Routamaan raportissa (Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja, nro 301).

Merckin "Spectroquant" -tyyppinen reagenssien käyttötapa, jossa kutakin määrittystä varten on tarvittavat reagenssit annosteluastioissa, on edullisempi ja tuottaa vähemmän analysointijätettä kuin Langen Lasa Aquan kertakäyttöiset kyvettitestit. Merck SQ 118 -fotometrin korkeampi hinta (16 000 mk) verrattuna Langen Lasa Aqua -taskufotometriin (7 000 mk) korvautuu edullisimmilla analyyseillä. Fosfaattifosforin ja ammoniumtyypen analysoinnin hinta on Merck-fotometrillä noin 2 mk ja Lange-fotometrillä noin 12 mk.

Testatuista kemiallisista kenttämenetelmistä soveltui kenttämittauksiin parhaiten Langen $\text{NH}_4\text{-N}$ -määritys ja huonoimmin Langen $\text{PO}_4\text{-P}$ -määritys. Merck-määrittysten soveltuvuus oli edeltävien väliltä. Soveltuvuutta kenttämittauksiin heikensivät reagenssien annosteluastioiden epäkäytännöllisyys tai liian pienet näyte- ja reagenssilisäysmäärät.

Laboratoriomäärittysten kanssa parhaimmat rinnakkaismäärittystulokset saatiin Merckin P_{PO_4} -määrittysten ja huonoimmat Merckin N_{NH_4} ja Langen P_{PO_4} -määrittysten. Langen N_{NH_4} -määrittysten tulosten vertailtavuus laboratoriomäärittysten kanssa oli keskitasoa.

Kokonaisuudessaan käyttökelpoisia menetelmiä olivat Merckin P_{PO_4} ja Langen N_{NH_4} -määritys ja riittävän käyttökelpoinen oli myös Merckin N_{NH_4} -määritys. Käyttökelpoisuuden edellytyksenä oli kuitenkin jätevesinäytteen esikäsittely.

Testatut kenttämenetelmät eivät osoittautuneet käyttökelpoisiksi noudatettaessa kenttämenetelmien käyttöohjeita sellaisenaan. Koska metsäteollisuusjätevedet ovat voimakkaan värisiä ja koska metsäteollisuusjätevesissä on jäteveden puhdistusasteesta tai alkuperästä riippuen erilaista kiintoainesta, eivät fotometriset määrittämenetelmät ole käyttökelpoisia ilman jätevesinäytteen esikäsittelyä.

Suosittelava ja myös kenttäoloissa mahdollinen jätevesinäytteen esikäsittely olisi näytteen suodatus mikrosuodattimen (esim. Tecnicon) läpi ja näytteen laimennus suhteessa 1 : 5. Tästä esikäsittelystä huolimatta näyte on värillinen ja tämä näytteen omaväri on vähennettävä määrittäytuloksesta. Huomioitavaa on myös se, että metsäteollisuusjätevesien väri on pH:sta riippuvainen eli omaväri-määritys on suoritettava samassa pH:ssa kuin varsinainen määrittäyt reagenssien lisäysten jälkeen.

6.5.4 Kemiallisten kenttämäärittäytysten kehittämistarpeet

Kemiallisten kenttämäärittäytmenetelmien on oltava helppokäyttöisiä, sekä nopeita ja määrittäyttulosten on oltava riittävän vertailukelpoisia laboratoriomäärittäyt tulosten kanssa. Helppokäyttöisyys edellyttää mm., että reagenssien annosteluastiat ovat käteviä sekä tarvittavat näyte- ja reagenssien lisäysmäärät eivät ole liian pieniä (< 1 ml).

Testattujen kemiallisten kenttämääritysmenetelmien heikohko vertailtavuus laboratoriomääritystulosten kanssa selittyy pääosin sillä, että metsäteollisuusjätevesien analytiikka on yleensäkin ongelmallista. Vaikeuksia on erityisesti silloin, kun määrittäminen ei sisällä väriä poistavaa kemiallista hajoitusta. Esimerkiksi Kymen vesi- ja ympäristöpiirin laboratoriossa on osoittautunut nitriitti- ja nitraatti -tyypin analysointi (SFS 3029-autoanalyysointilaitteisto TRAACS 800) metsäteollisuusjätevesistä erittäin ongelmalliseksi, minkä vuoksi kyseisten yhdisteiden analysoinnista on luovuttu.

Testattujen kemiallisten kenttämääritysmenetelmien, ja todennäköisesti myös useimpien muiden kenttämääritysmenetelmien, soveltavuus metsäteollisuusjätevesien analysointiin edellyttää jätevesinäytteen esikäsittelyä. Tämän esikäsittelyn suoritusohjeet olisi liitettävä kemiallisten kenttämääritysten ohjeisiin.

6.6 JÄTEHUOLLON TUTKIMUKSET KAATOPAIKOILLA JA SAASTUNEILLA MAA-ALUEILLA (Helena Poutanen, ttt)

6.6.1 Johdanto

Jätehuollon tutkimus- ja valvontatöissä työkenttätyyppien kirjo on laaja alkaen yhden kemikaalin saastuttamista maa-alueista aina satoja erilaisia jätelajeja sisältäviin kaatopaikkoihin. Kenttämäärityksillä ja -mittauksilla pyritään nopeasti ja kätevästi saamaan alustavaa, kartoittavaa tietoa tutkimusalueiden luonteista ja ongelmista. Jätteen ja maaperän ominaisuuksien ohella tärkeää informaatiota kohteista antavat huokos- ja suotovesien sekä huokoskaasun analyysit (tai mittaukset).

6.6.2 Kokemuksia kenttämääritysmenetelmistä ja laitteista ja niiden soveltuvuudesta jätehuollon tutkimukseen

Vesi- ja ympäristöhallituksen teknillisen tutkimustoimiston jätehuoltotutkimusten yhteydessä on kokeiluluonteisesti käytetty useita kenttämääritysmenetelmiä ja -laitteita. Seuraavassa esitetään kokemuksia ja arvioita näiden soveltuvuudesta jätehuollon alalle.

6.6.2.1 Kolorimetriset kenttämäärityspaketit (Merck: Microquant kromille, kuparille ja syanidille sekä Merckoquant arseenille)

Paketteja on kokeiltu kaatopaikkojen suotovesinäytteille ja metallipaketteja lisäksi kiinteille maanäytteille saha-alueelta. Pakettien mitta-alue todettiin liian korkeaksi, sillä vesinäytteiden pitoisuudet olivat lähes aina alle havaitsemisrajan. Kiinteät näytteet esikäsiteltiin uuttamalla tuoretta näytettä 1 M NH_4Ac -liuokseen, jonka pH oli 4,5 ja määrittäminen tehtiin tästä uutuksesta. Laboratoriomääritysmenetelmässä käytetty uutto on sama, mutta näyte on kuivattu ja uutto tehty 0,5 mm:n seulan läpäisemisestä fraktiosta. Tämä käsittely selittää sen, että kenttämäärityspakettien antamat pitoisuudet olivat alle määrittämissärajat, vaikka laboratorioanalyysillä havaittiin pitoisuuksia, jotka selvästi ylittivät pakettien havaitsemisrajan. Paketit eivät siis sovellu kiinteiden näytteiden tutkimiseen kentällä kokeiltujen analyysien osalta.

6.6.2.2 pH- ja johtokykymittarit

Mittareita on käytetty vain vesinäytteille ja oikean huollon (mm. riittävän usein toistuvan pH-elektrodin vaihdon) myötä mittarit ovat toimineet hyvin. Johtokykymittarin antamia tuloksia verrattiin samoille liuoksille (tislattu vesi + KCl) saatuihin laboratoriomittareiden tuloksiin. Vertailussa todettiin tulosten poikkeavan toisistaan, mutta poikkeaman suuruus oli kauttaaltaan alle 10 %.

6.6.2.3 Fotoionisaattori kaasun haitta-aineille

Laitetta on testattu kaatopaikalla bentseenin mittaamiseen suoraan täytöstä sekä kaasunkeräilyputkesta. Bentseeniä ei havaittu, mutta laboratoriossa vertailutulosten puuttuessa ei voida sanoa johtuuko tämä laitteen havaitsemisrajan alittavista pitoisuuksista vai laitteen toimimattomuudesta.

6.6.2.4 IR-analysaattori kaasun haitta-aineille

Jätehuollon tutkimuksissa laitetta ei ole käytetty, mutta muualla (Helsingin kaupungin elintarvikelaboratorio) tehtyjen havaintojen perusteella laite soveltuu huonosti useita eri haitta-aineita sisältävien kaasujen tutkimuksiin. Sen sijaan yhden tietyn yhdisteen, esim. styreenin, pitoisuuksien tarkkailuun laite sopii. Ilman kosteus saattaa heikentää laitteen toimivuutta.

6.6.3 Kenttämenetelmien käyttöön liittyviä ongelmia

Kenttämenetelmien käyttöön ja niistä saatavien tulosten luotettavuuteen ja hyödynnettävyyteen liittyy erityisesti jätehuollon tutkimuksissa lukuisia ongelmia ja rajoituksia, joista seuraavassa esitetään tärkeimmät:

- analysoitavat näytteet vaativat esikäsitteilyä: vesinäytteet suodatusta tai muuta kiintoaineen poistoa ja kiinteät näytteet homogenointia ja uuttoa
- tutkittavat matriisit ovat kompleksisia ja heterogeenisia, ne sisältävät paljon häiritseviä tekijöitä
- edellisestä johtuen yksittäisten alkuaineiden ja yhdisteiden määritykset eivät ole luotettavia
- useiden laitteiden ja menetelmien mittausherkkyyks ei ole tarpeeksi alhainen tai toisaalta mittausalue ei ole tarpeeksi laaja, sillä tutkittavien näytteiden pitoisuuksissa voi olla useiden kertaluokkien eroja
- laitteiden toiminta-alueet eivät sovi Suomen oloihin, useat mittaukset ovat riippuvaisia lämpötilasta ja optimimittauslämpötila useilla laitteilla on $> + 5^{\circ}\text{C}$.

6.6.4 Kenttämenetelmien kehittämistarpeita jätehuollon työkenttää ajatellen

Edellä on kerrottu kokemuksia vain pienestä osasta markkinoilla olevista kenttälaitteista ja määritysmenetelmistä. Jatkossa tulisikin systemaattisesti testata erilaisia laitteita (esim. röntgenfluoresenssianalysaattori kiinteille näytteille, IR-analysaattori sekä kaasukromatografi) ja arvioida niiden soveltuvuutta eri tutkimusalueille. Näyttää kuitenkin siltä, että olemassaolevien menetelmien sovittaminen jätehuollon kenttätöihin vaatii ainakin menetelmien herkkyyden paranemista.

Jätehuollon kentällä kaivataan erityisesti kiinteille näytteille soveltuvia määritysmenetelmiä, joilla joko suoraan tai nopeasti ja helposti suoritettavan uuton jälkeen voidaan analysoida näytteiden haitta-aineita. Yksittäisten haitta-aineiden analysointi on jätealueiden kompleksisissa oloissa häiriöaltista, joten erityisesti orgaanisessa analytiikassa on syytä keskittyä yhdisteryhmien määrittelyyn. Tärkeitä yhdisteryhmiä ovat kloorifenolit ja raskasmetallit (erityisesti As, Cu, Cr), joita on käytetty puunsuojaus- ja kyllästyskemikaaleissa mm. saha-alueillamme. Yhdisteryhmien määrittelylaitteita tarvitaan kiinteiden näytteiden lisäksi myös vesi- ja kaasunäytteiden tutkimiseen.

SELLUTEHTAAN AKTIIVILIETELAITOKSEN VESIEN FOSFAATTIFOSFORIPITOISUUDET,
LABORATORIOMÄÄRITYS/KENTTÄMITTAUKSET

Näyte	Pvm	Laboratoriomääritys		Merck 14848	Lange 8819 LCK349
		Liuk.kok. P	Liuk. P _{PO4}		
Tulovesi	05.11.1990	(1,1)		1,0	1,0
aktiivi-	07.11.1990	(1,0)		0,95	
liete	12.11.1990	(1,2)		1,2	
laitokselle	14.11.1990	(1,4)	0,84	1,0	
	21.11.1990	1,3	1,1	1,1	
	26.11.1990	1,2	1,2	1,2	
	28.11.1990	1,2	1,1	1,1	
	02.12.1990	1,2	1,2	1,3	1,6
	04.12.1990	1,1	1,0	1,1	1,5
Keskiarvo		1,2	1,1	1,2	
Poistovesi	05.11.1990	(0,7)		0,65	0,69
aktiivi-	07.11.1990	(0,5)		0,55	
liete-	12.11.1990	(0,7)	0,54	0,50	
laitokselta	14.11.1990	(0,6)	0,44	0,60	
	21.11.1990	0,69	0,60	0,55	
	26.11.1990	0,65	0,62	0,65	
	28.11.1990	0,70	0,60	0,65	
	02.12.1990	0,73	0,75	0,75	1,1
	04.12.1990	0,70	0,70	0,65	1,1
Keskiarvo		0,69	0,65	0,65	
Ensineutraloitu jätevesi	05.11.1990	3,8	3,9	3,5	3,5
	07.11.1990	3,6	3,5	3,0	
	12.11.1990	3,5	3,3	3,0	
	14.11.1990	3,2	3,4	2,9	
	21.11.1990	3,2	3,3	3,0	
	26.11.1990	4,2	3,5	3,4	
	28.11.1990	3,9	3,6	3,3	
	02.12.1990	4,0	4,0	3,9	4,1
	04.12.1990	3,6	4,0	3,6	4,1
Keskiarvo		3,7	3,6	3,3	

SELLUTEHTAAN AKTIIVILIETELAITOKSEN VESIEN AMMONIUMTYYPPIPITOISUUDET,
LABORATORIOMÄÄRITYS/KENTTÄMITTAUKSET

Näyte		Laboratorio- määritys	Merck 14752	Lange-8819 LCK304
Jätevesi	Pvm	N _{NH4}		
Tulovesi	05.11.1990	0,30	0,0	
aktiivi-	07.11.1990	< 0,10	0,0	
liete-	12.11.1990	0,49	0,30	0,62
laitokselle	14.11.1990	0,36	0,25	0,43
	21.11.1990	0,57	0,30	0,62
	26.11.1990	0,49	0,30	0,51
	28.11.1990	0,50	0,25	0,47
	02.12.1990	0,37	0,15	0,44
Keskiarvo		0,46	0,26	0,52
Poistovesi	05.11.1990	0,48	0,35	0,78
jätevesi	26.11.1990	0,40	0,35	0,70
	28.11.1990	0,54	0,35	0,82
	02.12.1990	0,42	0,60	0,93
Keskiarvo		0,46	0,41	0,81



