VESIHALLITUS—NATIONAL BOARD OF WATERS, FINLAND

Tiedotus
Report 184

»VANHALLA» JA »UUDELLA» MENETELMÄLLÄ SAATUJEN VESIKEMIALLISTEN TULOSTEN VERTAILTAVUUS

English summary: Comparability of results of water analyses made by different methods

HILKKA HIRVIKALLIO, KIRSTI HAAPALA, KAIJA KORHONEN JA RITVA NIEMI

VEDEN KIINTOAINEEN MÄÄRITYS

ERILAISTEN SUODATTIMIEN VERTAILU

English summary: Determination of suspended matter content of water. Comparison of different filters

SIMO ISOAHO, RITVA NIEMI JA PIRJO LIHTAMO

VEDEN KLORIDIPITOISUUDEN MÄÄRITYS

NELJÄN MÄÄRITYSMENETELMÄN VERTAILU ERILAISILLA LUONNONVESILLÄ

English summary: Determination of chloride content of water. Comparison of four methods with different natural waters

IRMA MÄKINEN

VERTAILUNÄYTETUTKIMUKSET VESIHALLINNON LABORATORIOISSA JA JULKISEN VALVONNAN ALAISISSA TUTKIMUSLAITOKSISSA VUOSINA 1973—1977

English summary: Intercalibration studies in Water Board laboratories and covernment-controlled laboratories during the years 1973—1977

HELSINKI 1979

ISBN 951-46-4502-2
ISSN 0355-0745

"VANHALLA" JA "UUDELLA" MENETELMÄLLÄ SAATUJEN VESIKEMIALLISTEN TULOSTEN VERTAILTAVUUS

English summary: Comparability of results of water analyses made by different methods

S I S Ä L L Y S L U E T T E L O

A L K U S A N A T

Vesientutkimuslaitoksen vuoden 1976 ohjelmaan sisältyi selvitys, jossa tuli verrata "vanhalla" ja "uudella" menetelmällä saatuja tutkimustuloksia. Tehtävän suorittamista varten muodostettiin työryhmä, jonka jäseninä olivat MMK Marketta Ahtiainen (PKv), MMK Ilkka Isotalo (Tuv), MMK Ilppo Kettunen (Kyv), FK Pertti Sevola (Vav) ja MMK Irmeli Taipalinen (Kuv). Tutkimuksen koordinoijana ja tulosten kokoajana toimi FL Kirsti Haapala (vesihallitus, tutkimuslaboratorio). Tulosten käsittelyssä työryhmää avusti FK Kari Aalto (vesihallitus, talousosasto).

J O H D A N T O

Vesiviranomainen on lähes kahden vuosikymmenen ajan säännöllisesti kerännyt tietoja Suomen vesistöistä. Tänä aikana on vesianalytiikka kuten muukin ympäristötutkimus kehittynyt voimakkaasti. Vesianalytiikan kehittämisellä pyritään tarkempiin tuloksiin, pienien pitoisuuksien mittaamiseen ja mahdollisimman nopeisiin ja taloudellisiin analyysisuorituksiin. Vesianalyysien osalta tämä on merkinnyt, että monien aineiden määrityksissä on siirrytty uusiin määritysmenetelmiin. Menetelmien muutosten mahdollisesti aiheuttamat vaikutukset on erityisesti otettava huomioon vesistöjen tilan pitkäaikaisissa seurannoissa. Tulosten vertailukelpoisuuden parantamiseksi on vesitutkimuksia varten 1970-luvulla kehitetty suomalaisia standardimenetelmiä.

Vesihallinnon laboratorioissa on yleensä uuteen menetelmään siirryttäessä analysoitu näytteitä jonkin aikaa sekä vanhaa että uutta menetelmää käyttäen. Menettelyllä on tutkijoille kerätty aineistoa mahdollisten systemaattisten erojen havaitsemiseksi tuloksissa menetelmämuutosten yhteydessä. Vertailua on suoritettu kaikissa piirihallinnon laboratorioissa. Tähän raporttiin valittiin kuitenkin vain vesitutkimustoimiston ja muutaman piirilaboratorion tuloksia aineiston käsittelyn helpottamiseksi. Vertailuaineistot vaihtelevat muutamasta kymmenestä yli tuhanteen vertailuparitulokseen. Muutamien aineiden osalta on käytettävissä vain yhden tai muutaman laboratorion suorittamia vertailututkimuksia.

Pääosa näytteistä edustaa vesistövesiä, koska jätevesissä esiintyvien monien häiriötekijöiden arvioiminen olisi tilastollisessa tarkastelussa vaikeata. Alueellisesti tarkastellen voidaan olettaa Kuopion ja Pohjois-Karjalan vesipiirien näytteiden yleensä sisältäneen runsaasti humusta. Turun ja Vaasan vesipiirien alueiden näytteissä savisamennus on saattanut häiritä määrityksiä.

Analyysimenetelmien muutoksen vaikutusta voidaan myös arvioida seuraamalla pitoisuuksia ajan funktiona. Tarkastelua varten koottiin esimerkkivesistöstä Vuohijärvestä pintaveden väri- ja $KMnO_4$-luvun tuloksia vuodesta 1961 alkaen.

Vesihallituksen suorittamat vertailunäytetutkimukset osoittavat, että systemaattiset virheet, joiden seurauksena tulokset ovat säännöllisesti joko liian suuria tai liian pieniä, ovat vesianalyysitulosten tavallisimmin esiintyviä virheitä. Satunnaisvirheiden osuus on yleensä pieni. On myös todettu, että vesikemiallisissa rutiinimenetelmissä on yhden laboratorion tulosten toistuvuus yleensä sama työntekijästä riippumatta.

1. VUOSINA 1969...1976 MUUTTUNEET ANALYYSIMENETELMÄT

1.1 YLEISTÄ

Vesihallinnon laboratorioissa on analyysimenetelmiä muutettu eri syistä. Tavallisin syy menetelmän muuttamiseen on ollut aikaisemmin käytössä olleen menetelmän riittämätön herkkyys. Muita syitä ovat olleet menetelmässä käytettävien reagenssien aiheuttamat haitat tai menetelmän hitaus.

Monet piirihallinnon laboratorioissa käytössä olevat menetelmät ovat suomalaisia standardimenetelmiä. Myös näitä voidaan muuttaa tai korjata, jos perusteltua syytä ilmenee. Standardimenetelmiä on toistaiseksi vain tavanomaisempia vesianalyysejä varten. Kaukana standardimenetelmäasteesta ollaan erityisesti monien vesissä esiintyvien orgaanisten aineiden määrityksissä.

Analyysimenetelmien muutokset vesihallinnon piirilaboratorioissa perustuvat pääasiallisesti Nordforskin vesiensuojelukomitean analyysityöryhmän tutkimuksiin ja suosituksiin (Julkaisut 1977:2; 1971:6; 1973:1; 1973:3; 1974:8 ja 1974:10). Nämä suositukset ovat olleet pohjana myös pohjoismaisille ja suomalaisille standardimenetelmille.

1.2 VERTAILUTUTKIMUKSEN KOHTEENA OLEVAT ANALYYSIMENETELMÄT

Vesihallinnon laboratorioiden käyttämiä menetelmiä on esitetty vesihallituksen tiedotuksissa A 3, 85 ja 121. Työryhmän jäsenillä on ollut käytettävissään vertailuaineistoa seuraavien menetelmien osalta:

Ammoniumtyppi

Vanhalla menetelmällä tarkoitetaan Nessler-menetelmää ja uudella indofenolisinimenetelmää (SFS-standardi 3032), jota on käytetty vuodesta 1971 lähtien.

Happi

Vanhassa menetelmässä käytettiin bromisalisylaattikestävöintiä, josta uudessa määritystavassa (SFS-standardi 3040) on luovuttu. Molemmat määritykset perustuvat Winklerin menetelmään. SFS-standardi on otettu käyttöön vuoden 1976 alussa.

$KMnO_4$-luku

Kymmenen minuutin $KMnO_4$-keitosta on uudessa menetelmässä siirrytty kahdenkymmenen minuutin keittoon vesihauteella. Happamuus ja $KMnO_4$-konsentraatio keittoliuoksessa ovat molemmissa menetelmissä samat. Uusi menetelmä on SFS-standardi 3036, ja sitä on käytetty vuodesta 1970 lähtien.

Kiintoaine

Membraanisuodattimesta (huokoskoko 0,6 um) on siirrytty lasikuitusuodattimeen, jonka huokoskoko vesistövesille on n. 1 µm (SFS-standardi 3037). Kiintoainestandardi on otettu käyttöön vuonna 1975.

Kokonaisfosfori

Rikkihappo-vetyperoksidipoltto on uudessa menetelmässä korvattu happamissa olosuhteissa paineen alla tapahtuvalla peroksodisulfaattihajotuksella. Polton jälkeisen värireaktion periaatteet ovat samat,

joskin uuden modifikaation herkkyys on suurempi. Uusi menetelmä on standardiluonnosasteella. Uutta menetelmää on käytetty vuodesta 1971 lähtien.

Kokonaistyppi

Rikkihappoisesta Devardan metalliseoksen katalysoimasta poltosta ja muodostuneen ammoniakin tislauksesta ja mittauksesta Nessler-reagenssin avulla on siirrytty autoklaavissa tapahtuvaan orgaanisen aineen hajotukseen ja typpiyhdisteiden hapetukseen. Muodostuneen NO_3 + NO_2-seoksen konsentraatio mitataan fotometrisesti amalgoidulla kadmiumpylväällä suoritetun pelkistyksen jälkeen. Uutta menetelmää ei toistaiseksi ole hyväksytty suomalaiseksi standardimenetelmäksi lähinnä työsuojelullisista syistä. Vesihallinnon laboratoriot ovat käyttäneet uutta menetelmää luonnonvesien kokonaistyppimäärityksiin vuodesta 1974 lähtien.

Kovuus

Kovuuden kohdalla on lähinnä muutettu tulosten ilmoitustapaa. Saksalaisten kovuusasteitten (^{o}dH) sijasta uudessa menetelmässä tulokset ilmoitetaan millimooleina kalsiumia ja magnesiumia litraa kohti. Molempien menetelmien periaatteena on kompleksometrinen titraus, mutta reagensseissa on joitakin eroja. Uusi menetelmä on SFS-standardi 3003 ja sitä on käytetty vuodesta 1975 alkaen.

Mangaani

Suomalaisille vesistövesille usein liian epäherkästä persulfaattimenetelmästä on siirrytty autoklaavissa tapahtuvaan orgaanisten aineiden hajotukseen vuonna 1974. Värin muodostuksessa käytetään formaldoksiimireaktiota (SFS-standardi 3033).

Nitraattityppi

Salisylaattimenetelmästä on vuonna 1974 siirrytty amalgoidulla kadmiumpylväällä suoritettavaan pelkistykseen kuten kokonaistyppimäärityksessä. Menetelmä ei ole toistaiseksi hyväksytty suomalaiseksi standardimenetelmäksi.

Rauta

Fenantroliinimenetelmästä on siirrytty peroksodisulfaattihapetukseen happamissa olosuhteissa autoklaavissa ja tripyridyylitriatsiinin (TPTZ) käyttöön värireaktiossa (SFS-standardi 3028). Muutos on tapahtunut vuonna 1974.

Sulfaatti

Vesistö- ja sadevesinäytteiden analysointiin on aikaisemman turbidimetrisen menetelmän sijaan valittu tätä herkempi toriinimenetelmä. Sulfaatille ei gravimetristä menetelmää lukuunottamatta toistaiseksi ole pohjoismaista standardimenetelmää. Uuden menetelmän käyttö turbidimetrisen menetelmän rinnalla on aloitettu vuonna 1976.

Väriluku

Värin mittauksesta voidaan todeta, että menetelmissä on siirrytty komparaattorista suodatinfotometrillä tapahtuvaan mittaukseen ja jälleen takaisin komparaattorin avulla tapahtuvaan visuaaliseen mittaukseen (SFS-standardi 3023). Komparaattoriin siirtymiseen on vaikuttanut ennen kaikkea piirihallinnon laboratorioissa kauan käytössä olleiden suodatinfotometrien korvaaminen spektrofotometreillä. Värin mittausta ei voida suorittaa spektrofotometrillä tulosten vertailukelpoisuuden kärsimättä. Suomalaista standardimenetelmää valittaessa visuaalisen värin määrityksen tarkkuuden katsottiin rittävän vesistötutkimuksiin.

2 VERTAILUTUTKIMUKSEN SUORITUS

2.1 ANALYYSIMENETELMIEN TESTAUS

Parittaisten koetulosten vertailussa käytettiin t-testin periaatetta siten, että laskettiin koetulosten parittaiset erotukset ja testattiin, poikkeavatko näiden keskiarvot nollasta.

t-testiä käytettiin muodossa

$$t = \frac{\bar{x} - E}{s/m}, \text{ jossa}$$

$\bar{x}$ = parittaisten tulosten erotusten (m kpl) keskiarvo
s = parittaisten tulosten erotusten standardipoikkeama
m = parittaisten tulosten erotusten lukumäärä
E = vertailuarvo (tässä nolla).

Regressioanalyysillä pyrittiin lisäksi löytämään sen suoran yhtälö, joka parhaiten kuvaa vanhan ja uuden määritysmenetelmän välistä riippuvuutta. Vanhan ja uuden menetelmän välisen korrelaation suuruutta mitattiin korrelaatiokertoimella (r). Jakautumataulukoissa (kuvat 1...12) on esitetty koko kerätty aineisto.

3 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

3.1 YLEISTÄ

Vanhaa menetelmää kuvaa symboli x ja uutta menetelmää y. Vesipiirien vesitoimistoista on käytetty seuraavia lyhenteitä:
Tuv = Turun vesipiirin vesitoimisto,
Vav = Vaasan vesipiirin vesitoimisto,
Kyv = Kymen vesipiirin vesitoimisto,
Kuv = Kuopion vesipiirin vesitoimisto ja
PKv = Pohjois-Karjalan vesipiirin vesitoimisto.

3.2 AINEKOHTAISET VERTAILUTULOKSET

Ammoniumtyppi (N µg/l)

Tuloksia on vain yhdestä piirilaboratoriosta. t-testin tuloksen (t = - 1,3, vapausasteiden luku df 31) perusteella ei systemaattista eroa voida todeta Nessler (x)- ja indofenolisinimenetelmän (y) välillä.

Regressioyhtälöksi saadaan y = 1,078 x - 73,5. Korrelaatiokertoimen arvo on 0,99. Vanhalla menetelmällä saatujen tulosten keskiarvo (540) on hiukan suurempi kuin uudella menetelmällä analysoitujen tulosten keskiarvo (509).

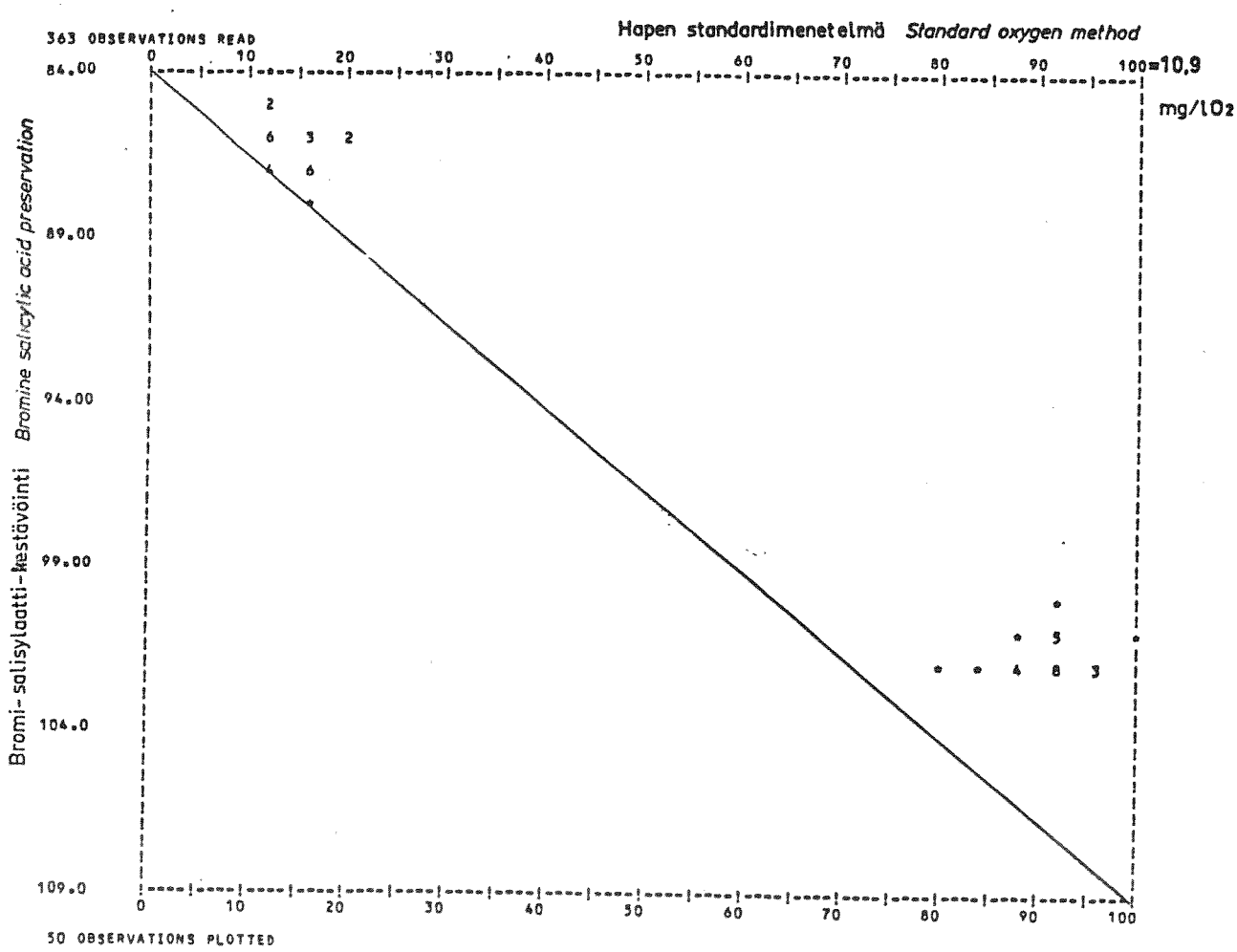
Käytännössä ero tutkittujen kahden menetelmän välillä on lähinnä havaittu mitattaessa pieniä ammoniumtyppipitoisuuksia (alle 100 µg/l N). Nessler-menetelmän herkkyys ei tällöin riitä, ja tulosten tarkkuus on huono.

Happi (O_2 mg/l).

Samoin kuin edellä tuloksia on vain yhdestä piirilaboratoriosta. t-testin tulos 10,0** (df = 49) viittaa merkitsevään eroon bromisalisylaattikestävöinnin ja kentällä suoritetun standardi-menetelmän mukaisen saostuksen välillä.

Regressioyhtälöksi saadaan käytettävissä olevalla aineistolla y = 1,245 x - 2,0. Bromisalisylaattikestävöinnillä analysoitujen tulosten keskiarvo (9,4) on vähän pienempi kuin standardimenetelmällä saatujen tulosten keskiarvo (9,7). Menetelmien välistä korrelaatiota esittää kuva 1.

Jo käytännön kokemusten perusteella on happimäärityksessä tiedetty olevan eroja kestävöintitapojen erilaisuudesta johtuen. Nollapitoisuuksien toteaminen bromisalisylaatilla kestävöidyistä näytteistä ei käytännössä ole onnistunut. Tähän viittaa myös saatu regressioyhtälö, vaikka käytettävissä olevat tulokset olivat vähäisiä. Uudella määritystavalla päästäneen lähemmäksi oikeata tasoa varsinkin luonnonvesien happimäärityksissä, joissa määritystä häiritseviä tekijöitä on vähän.



Kuva 1. Bromisalisylaattikestävöinnillä ja standardimenetelmällä saatujen tulosten vertailu.

Fig. 1. Comparison of results obtained by method using bromine salicylic acid preservation method and by the standard oxygen method.

$KMnO_4$-luku (mg/l)

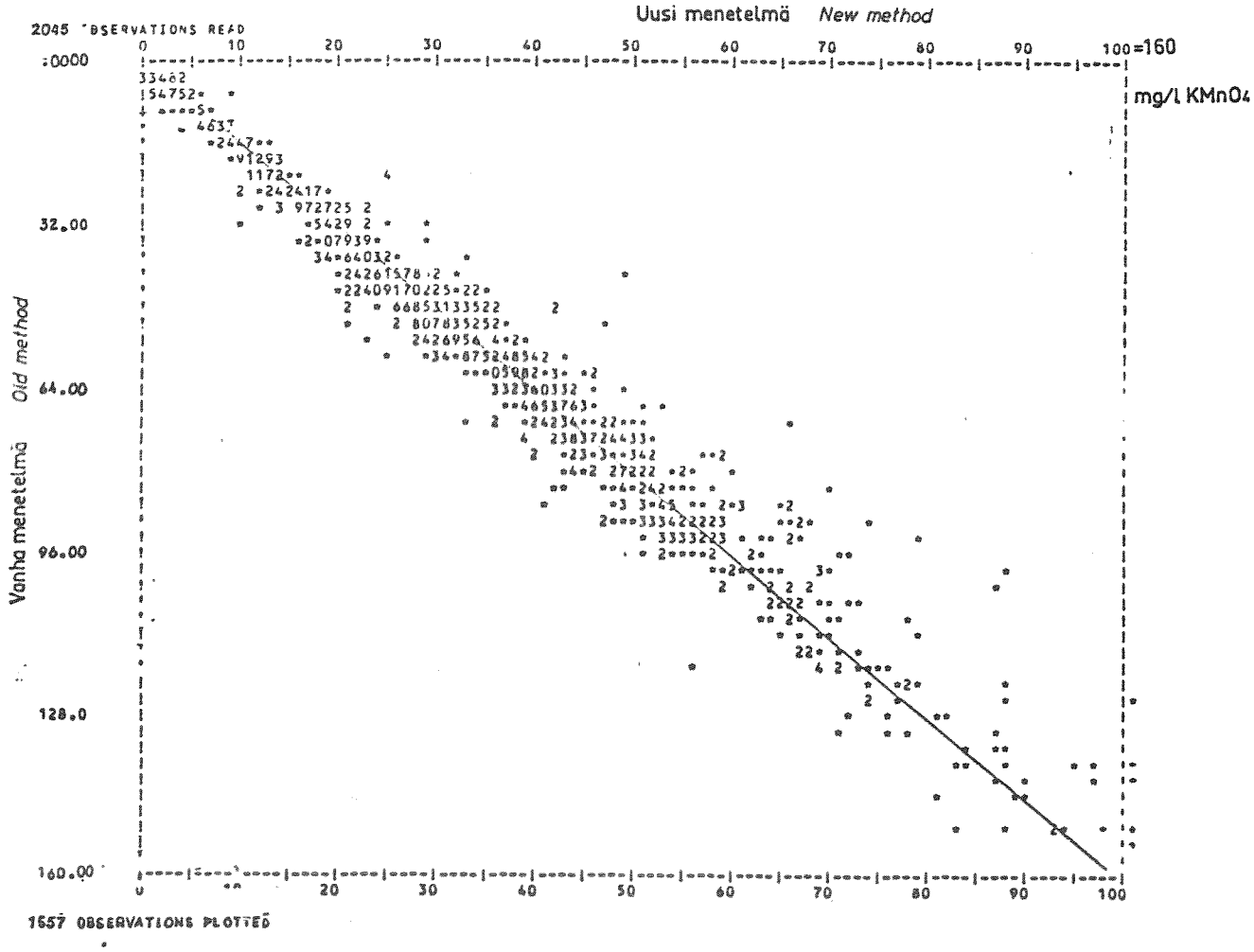
Vertailupareja on neljästä piirilaboratoriosta. Lisäksi vesitutkimustoimisto on koonnut kaikkien vesipiirien laboratorioiden tuloksia, jotka on saatu molempia menetelmiä käyttäen vuoden 1970 virtahavaintopaikkojen näytteiden analysoinnista. t-testien tulokset, vapausasteiden luku (df), regressioyhtälöt, vanhan ja uuden menetelmän keskiarvot ($\bar{x}/\bar{y}$) ja korrelaatiokertoimet (r) on esitetty taulukossa 1. Koko aineiston ja virtahavaintopaikkojen 1970 tulosten jakautuminen on esitetty kuvissa 2 ja 3.

Taulukko 1. Kemiallisen hapenkulutuksen kahden määritysmenetelmän vertailutulokset. Näytteenottoalueiden selitykset on esitetty tekstissä (3.1).

Table 1. Results of comparison of COD values obtained by two different methods. Sampling areas explained in text (3.1).

Alue *Area*	t	df	regressioyhtälö *regression equation*	$\bar{x}/\bar{y}$	r
Tuv	2,9**	26	y = 1,176x - 3,9	44/48	0,996
Kuv	- 5,7***	1139	y = 1,021x - 1,9	48/47	0,984
PKv	- 2,7**	43	y = 1,066x - 4,4	38/37	0,955
Vav	- 1,6	15	y = 0,924x + 3,4	69/67	0,994
Koko maa $KMnO_4$-luku ≥ 40 mg/l	- 0,5	341	y = 0,968x + 2,1	72/72	0,993
Koko maa $KMnO_4$-luku < 40 mg/l	- 5,0***	217	y = 0,950x + 0,45	30/29	0,933
Koko aineisto *Total material*	- 3,9***	1485	y = 0,902x + 4,2	56/55	0,931

Tilastolliset menetelmät osoittavat, että usein saadaan uudella määritystavalla vähän pienempiä tuloksia kuin vanhalla tavalla. Käytännössä erot ovat kuitenkin merkityksettömiä, kuten ryhmien keskiarvojen vertailu osoittaa (taulukko 1). Syy tulosten vähäiseen pienenemiseen lienee tulosten laskutavan muutoksessa. Uudessa määritysmenetelmässä lähdetään siitä, että laboratoriot käyttävät määrityksessä hyvälaatuista tislattua vettä. Tislatun veden kulutukselle ei tästä syystä suoriteta korjausta. Jos tislattu vesi kuitenkin kuluttaa kaliumpermanganaattia, tulokset jäävät liian pieniksi. $KMnO_4$-luvun määritys on esimerkki ryhmämääritysmenetelmästä, jossa tulosten vertailukelpoisuuden säilyminen on erityisesti riippuvainen mittausmenetelmän yksityiskohdista.

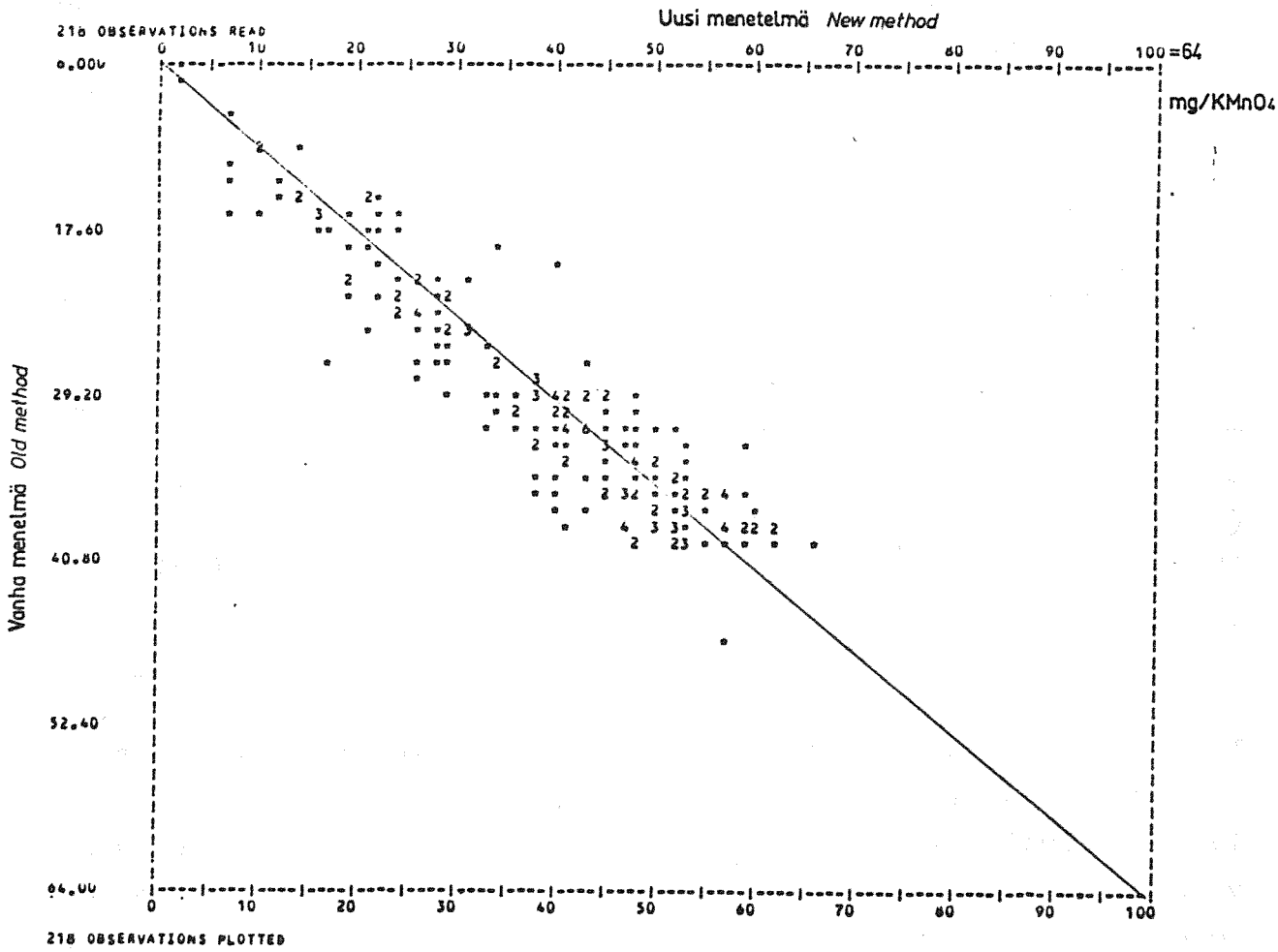


Kuva 2. Kaliumpermanganaattiluvun analyysimenetelmien vertailu.
Fig. 2. Comparison of two different methods for determining COD with $KMnO_4$.

Kuva 13 esittää $KMnO_4$-luvun tuloksia Vuohijärvessä vuodesta 1961 lähtien. $KMnO_4$-luvun tulosten osalta ei analyysimenetelmän muutoksen vaikutusta voida graafisessa esityksessä todeta.

Kiintoaine (mg/l)

Tuloksia on kahdesta piirilaboratoriosta. Taulukossa 2 esitetään t-testien tulokset, vapausasteiden luku (df), muodostetut regressioyhtälöt, ryhmien keskiarvot ($\bar{x}$ ja $\bar{y}$) sekä korrelaatiokertoimet (r). Kaikkien tulosten jakautuminen on esitetty kuvassa 4.



Kuva 3. Kahdella menetelmällä saatujen pienien $KMnO_4$-tulosten ($\leq$ 40 mg/l) vertailu. Näytteet virtahavaintopaikoilta vuonna 1970.

Fig. 3. Comparison of low $KMnO_4$ results ($\leq$ 40 mg/l) obtained by two different methods in running waters in 1970.

Taulukko 2. Kiintoaineen määrityksessä käytetyn kahden menetelmän vertailu t-testillä ja regressioanalyysillä. Alueiden selvitykset tekstissä (3.1).

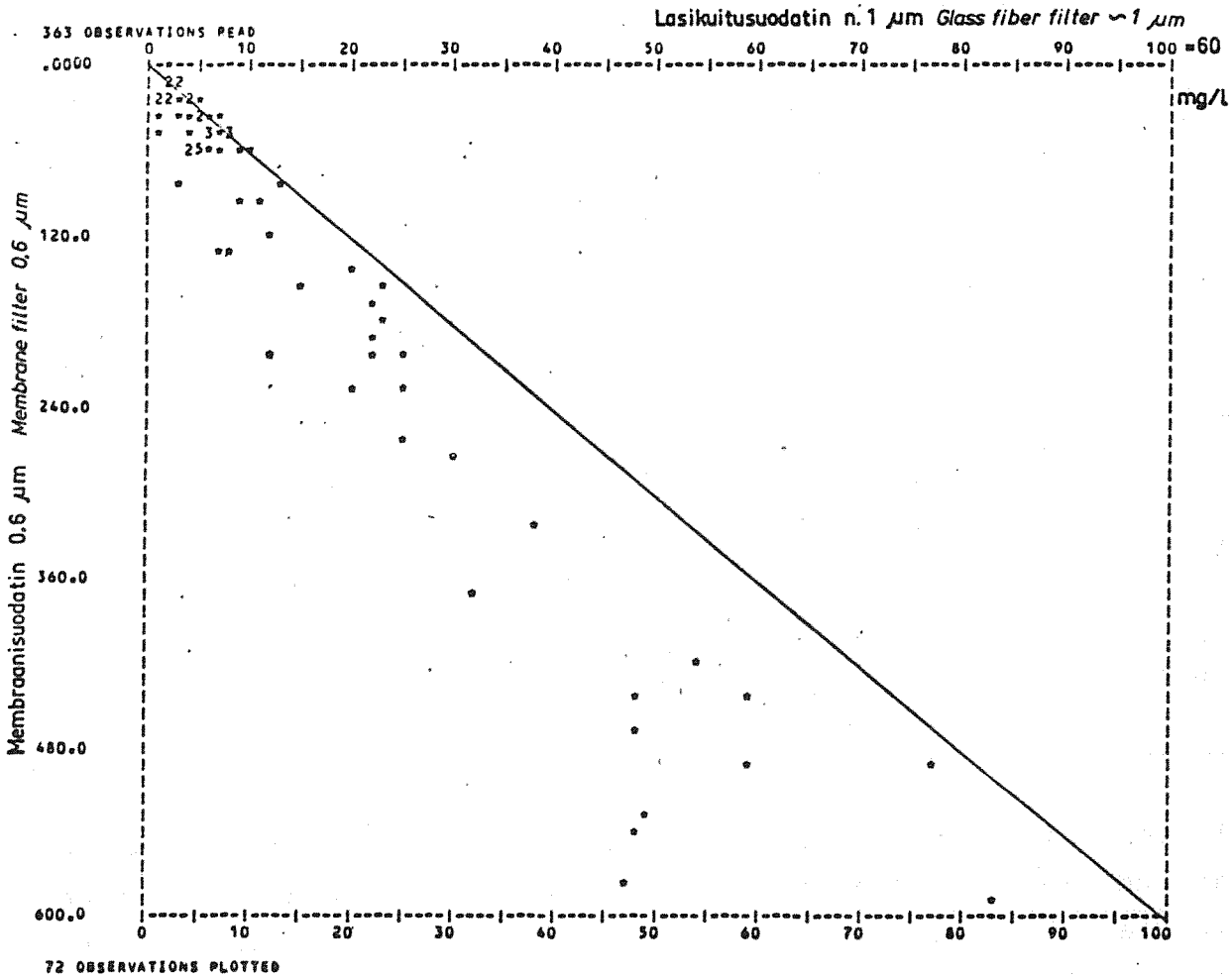
Table 2. Results of comparison of two methods used to determine suspended matter. Sampling explained in text (3.1).

alue *area*	t	df	regressioyhtälö *regression equation*	$\bar{x}/\bar{y}$	r
Tuv	- 3,5**	44	y = 0,720x - 0,2	29/21	0,964
PKv	- 5,9***	39	y = 0,924x - 5,2	44/35	0,995
koko aineisto *total material*	- 5,9***	83	y = 0,863x - 3,5	36/28	0,982

Tulokset osoittavat selvästi, että suodattimien laadun vaihtaminen on merkittävästi pienentänyt kiintoainemäärityksen tuloksia. Uudella menetelmällä saadut tulokset ovat näiden vertailujen perusteella vain n. 78 % aikaisemmista. Lasikuitusuodattimen valinta standardimenetelmään perustuu siihen, että tästä suodattimesta liukenee suodatuksen aikana veteen vain vähän aineita. Suodosta voidaan siten käyttää erilaisten liuenneiden aineiden määrityksiin. Puhtauskriteeri ei kuitenkaan yksinään riitä, vaan huokoskoon tulisi luonnonvesille olla pienempi. Tällä hetkellä suuntaus on käyttää analyyttisesti mahdollisimman puhtaita suodattimia, joilla on 0,45 µm:n huokoskoko. Kiintoainemäärityksen kehittäminen ja standardisointi jatkuu edelleen.

Kokonaisfosfori (µg/l)

Vertailutuoksia kerättiin yhteensä 116 neljän vesipiirin alueen näytteistä. Tulokset on esitetty taulukossa 3. Kaikkien tulosten jakautumista esittää kuva 5.



Kuva 4. Kiintoainemääritysmenetelmien vertailu.

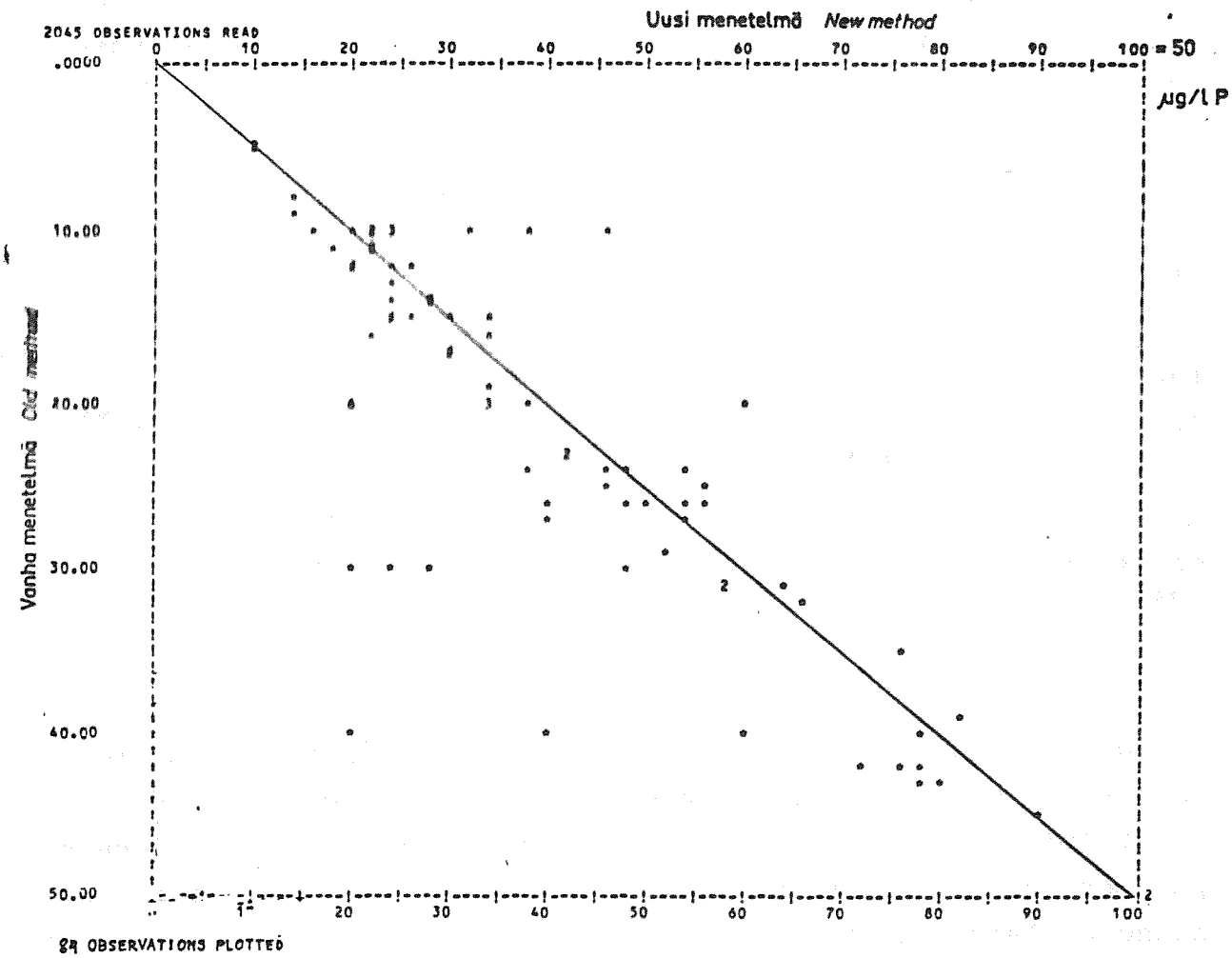
Fig. 4. Comparison of methods for determining suspended matter.

Taulukko 3. t-testin ja regressioanalyysin tulokset kahdessa fosforimäärityksessä käytetyn menetelmän vertailussa. Alueiden selvitykset tekstissä (3.1).

Table 3. Results of comparison of two methods used to determine phosphorus. Sampling areas explained in text (3.1).

alue *area*	t	df	regressioyhtälö *regression equation*	$\bar{x}/\bar{y}$	r
Tuv	- 1,5	13	y = 1,014x - 2,7	41/39	0,996
Kuv	- 2,8**	32	y = 0,789x + 0,5	24/20	0,836
PKv	- 4,9***	38	y = 0,973x - 1,2	28/27	0,991
Vav	2,2*	29	y = 1,039x + 1,5	923/961	1,000
Kaikki tulokset *Total results*	1,6	115	y = 1,040x - 2,9	260/268	1,000

Tulokset viittaavat siihen, että luonnonvesien määrityksissä saadaan uudella menetelmällä usein pienempiä tuloksia kuin aikaisemmin käytössä olleella menetelmällä. Tähän voi osittain vaikuttaa se, että aikaisemman menetelmän herkkyys oli pienempi, ja tulokset pyöristettiin ja ilmoitettiin 10 µg/l tarkkuudella. Toinen todennäköinen syy on, että aikaisemmin käytössä ollut hapetusmenetelmä (väkevä rikkihappo ja vetyperoksidi) hajotti tehokkaammin eräät orgaaniset fosforiyhdisteet kuin uudessa menetelmässä käytetty peroksodisulfaattihapetus. Tämä on erityisesti tullut esille eräiden jätevesien kokonaisfosforimäärityksissä. Eri menetelmien tulosten väliset erot luonnonvesissä ovat kuitenkin pieniä ja jäävät yleensä alle uudessa menetelmässä luvatun toistettavuuden ja tarkkuuden, mikä on ± 5 µg/l P.



Kuva 5. Kahden kokonaisfosforimäärityksessä käytetyn menetelmän tulosten vertailu.

Fig. 5. Comparison of two methods used to determine total phosphorus.

Kokonaistyppi (µg/l)

Työryhmän käytettävissä oli 126 vertailuparia neljän vesipiirin alueelta. Tulokset on esitetty taulukossa 4. Kaikkien tulosten jakautuminen on esitetty kuvassa 6.

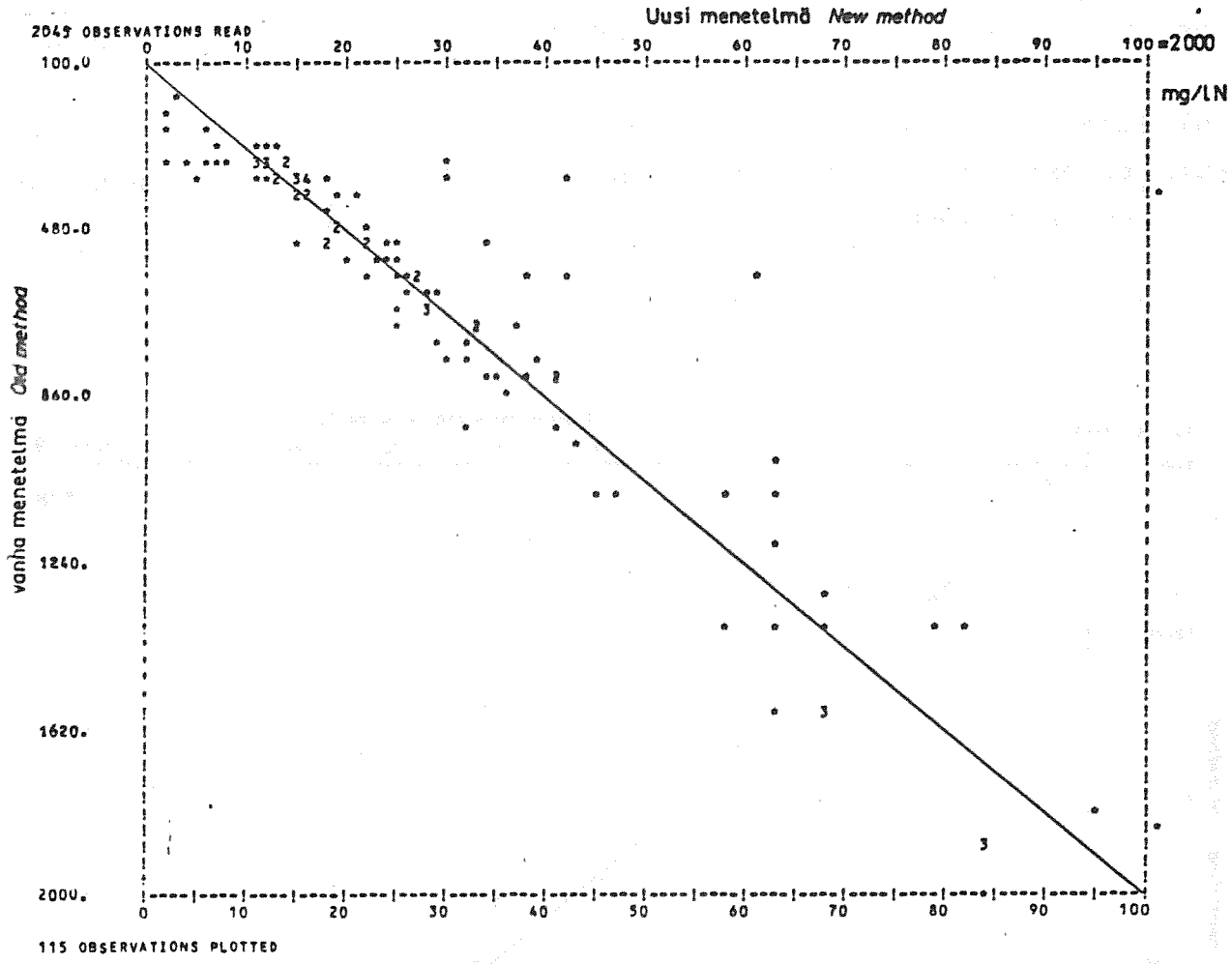
Taulukko 4. t-testin ja regressioanalyysin tulokset kahden kokonaistyppimäärityksessä käytetyn menetelmän vertailussa.
Table 4. Results of comparison of two methods used to determine total nitrogen.

alue *area*	t	df	regressioyhtälö *regression equation*	$\bar{x}/\bar{y}$	r
Tuv	- 4,4***	43	y = 0,917x + 4	1162/1070	0,986
Kyv	0,8	31	y = 0,683x + 312	674/772	0,542***
Kuv	3,8***	10	y = 0,625x + 475	606/854	0,557°
PKv	0,1	38	y = 0,984x + 21	1102/1105	0,997
Kaikki tulokset *Total results*	0,4	125	y = 0,943x + 71	971/986	0,952

Eri alueilta kerättyjen vertailuparien tulokset poikkeavat toisistaan siinä määrin, ettei mitään yleistä johtopäätöstä voida tehdä menetelmien antamien tulosten välisistä eroista. Käytettiinpä kumpaa menetelmää tahansa menetelmän toistuvuus ja tarkkuus voivat olla huonoja. Tähän viittaavat Kymen ja Kuopion vesipiirien vesitoimistojen alueilta kerättyjen näytteiden tulokset (taulukko 4). Kumpikin menetelmä edellyttää erittäin huolellista työskentelyä ja hyviä työolosuhteita. Kerätyissä vertailuaineistoissa saattaa myös olla työntekijän tottumattomuuden aiheuttamaa vaikutusta tuloksiin.

Menetelmien hapetusvaiheiden erilaisuuden olisi olettanut vaikuttavan siten, että vanha menetelmä antaisi suurempia tuloksia. Turun vesipiirin vesitoimiston alueelta kerätyt tulokset viittaavatkin tähän. Näyteveden Turun piirin alueelta sisältävät varsin vaikeasti hajoavia orgaanisia typpiyhdisteitä. Pohjois-Karjalan vesipiirin vesitoimiston alueen näytteiden tuloksissa eroa eri menetelmien välillä ei havaita.

Hapetusvaiheen epävarmuuden takia uutta menetelmää ei ole suositeltu käytettäväksi jätevesien kokonaistyppimäärityksissä ellei etukäteen ole varmistettu vanhan ja uuden menetelmän antamien tulosten yhtäpitävyyttä. Uuden menetelmän käytön etuna on työskentelyn nopeutuminen



Kuva 6. Kahden luonnonvesien kokonaistypen analyysimenetelmän vertailu.

Fig. 6. Comparison of two methods used to determine total nitrogen in natural water.

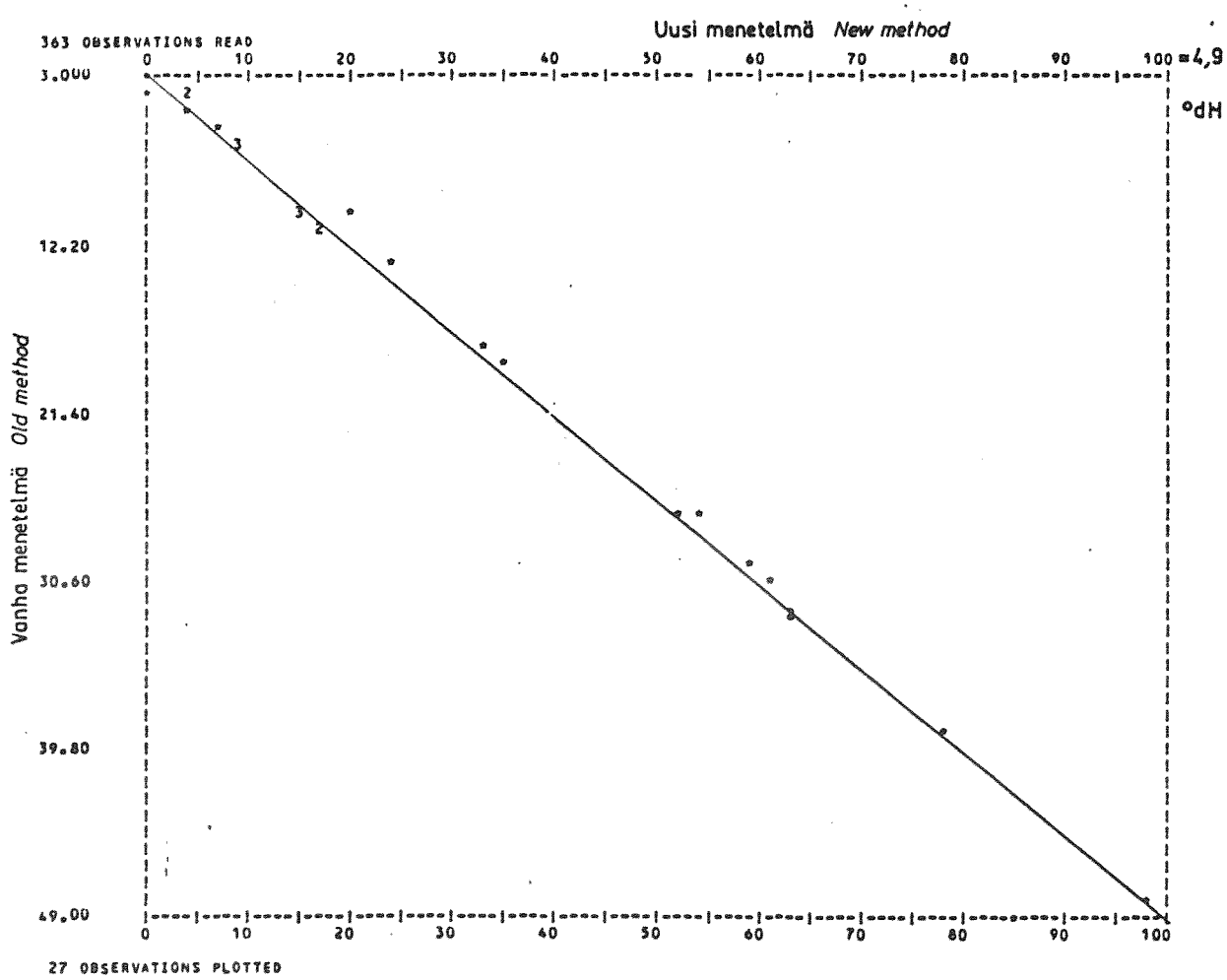
ja yksinkertaistuminen. Vertailu osoittaa, että kokonaistyppimääritysten tuloksissa voi helposti esiintyä suuria poikkeamia oikeasta tasosta.

Kovuus (^{o}dH ja mmol/l)

Yksi piirilaboratorio on verrannut aikaisemmin käytössä olleen titrausmenetelmän ja SFS-standardin mukaisen menetelmän antamia tuloksia. t-testin tuloksen (t = - 0,3, n = 27) perusteella tulosten välillä ei voida todeta eroa. Regressioyhtälöksi saadaan y = 0,952x +0,08 ja korrelaatiokerroin on 0,995. Vanhalla menetelmällä tehtyjen määri-

tysten keskiarvo on 1,76 ja uudella menetelmällä analysoitujen tulosten keskiarvo 1,75. Tulosten jakautuminen on esitetty kuvassa 7.

Tulosten ilmoitustavassa tapahtunut muutos ei luonnollisesti vaikuta tulosten vertailtavuuteen, koska tulokset muutetaan samanlaatuisiksi standardimenetelmässä ilmoitetulla muunnoskertoimella.



Kuva 7. Kahden eri ohjeen mukaan tehtyjen kompleksometristen kovuusmääritysten tulosten vertailu.

Fig. 7. Comparison of two methods for determining hardness.

Mangaani (µg/l)

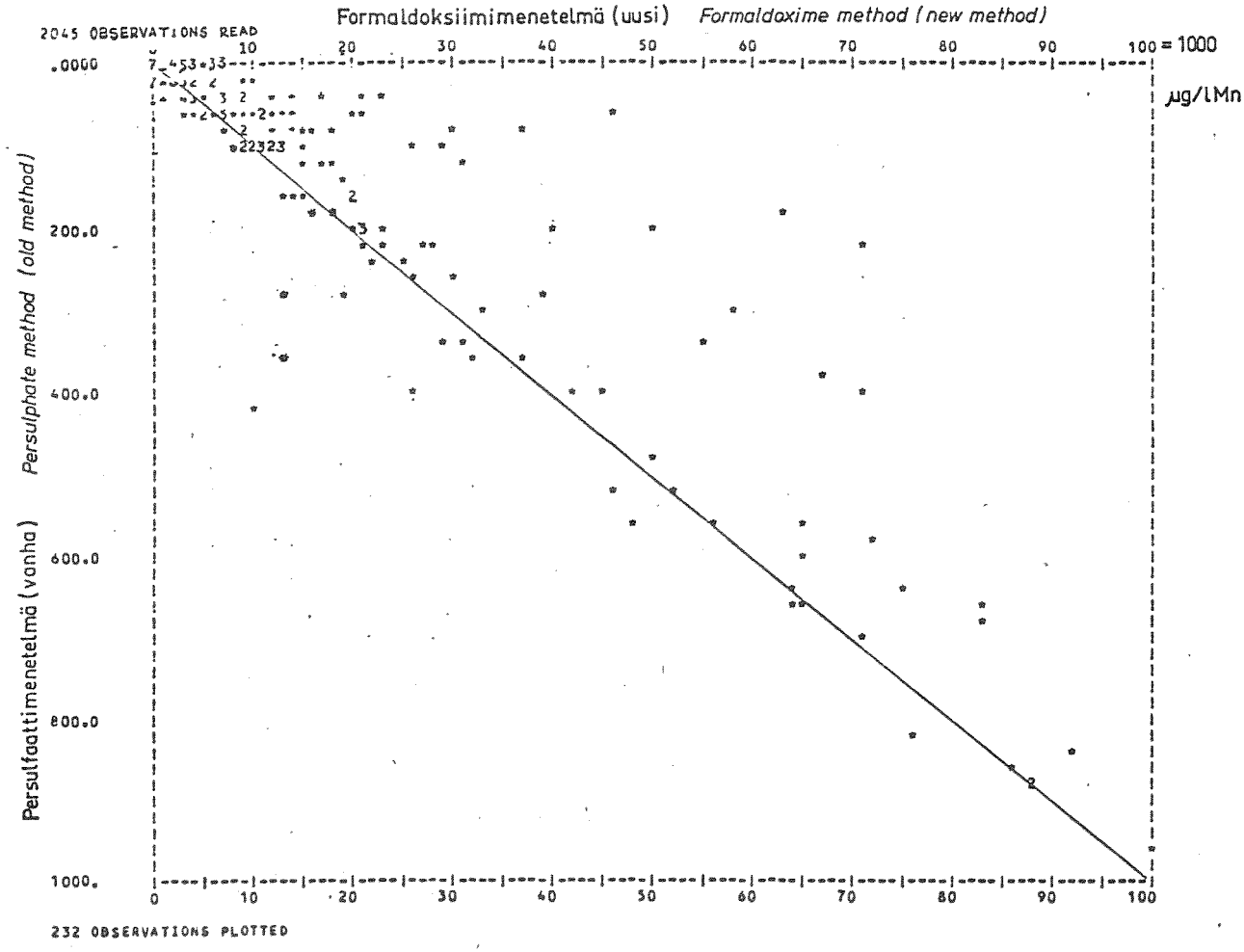
Vertailutuloksia on viidestä piirilaboratoriosta. Vertailuparien kokonaismäärä on 238. Tulokset on esitetty taulukossa 5. Kaikkien tulosten jakautumista esittää kuva 8.

Taulukko 5. Mangaanin määritysmenetelmien vertailussa saadut t-testin ja regressioanalyysin tulokset. Alueiden selitykset tekstissä (3.1).

Table 5. Results of comparison of two methods for determining manganese. Sampling areas explained in text. (3.1).

alue *area*	t	df	regressioyhtälöt *regression equation*	$\bar{x}/\bar{y}$	r
Tuv	2,8**	63	y = 0,841x + 93	282/331	0,896
Kyv	3,7***	44	y = 1,215x + 3	44/56	0,997
Kuv	0,6	12	y = 1,058x - 1	63/65	0,992
PKv	- 2,5*	22	y = 0,956x - 3	62/56	0,992
Vav	4,2***	92	y = 1,024x + 32	280/319	0,995
Kaikki tulokset *Total results*	5,0***	237	y = 1,015x + 27	203/233	0,986

Vertailutulokset osoittavat, että formaldoksiimimenetelmällä saadaan yleensä suurempia tuloksia kuin vanhalla menetelmällä. Erilaiset häiriötekijät ovat vähentäneet tulosten tarkkuutta useissa näytteissä. Hajonta jakautumataulukossa on siten varsin suuri (kuva 8). Erityisesti Turun piirin alueen savisameissa vesissä on analysoinnissa ollut vaikeuksia ja tulokset ovat huonosti vertailukelpoisia. Puhtaissa luonnonvesissä (Kuv, PKv, taulukko 5) erot menetelmien antamien tulosten välillä ovat pieniä. Formaldoksiimimenetelmä sopii näille vesille paremmin suuremman herkkyytensä takia. Tulosten epävarmuus lisääntyy huomattavasti häiriötekijöiden lisääntyessä näytteissä. Myös tottumattomuus uuteen menetelmään on saattanut lisätä tulosten hajontaa.



Kuva 8. Kahden mangaanimäärityksessä käytetyn menetelmän tulosten vertailu.

Fig 8. Comparison of two methods used to determine manganese.

Nitraattityppi (N µg/l)

Vertailuaineisto on varsin pieni (83 vertailuparitulosta), vaikka tuloksia onkin kaikista viidestä piirilaboratoriosta. Tulokset on esitetty taulukossa 6 ja kaikkien tulosten jakautuminen kuvassa 9.

Taulukko 6. t-testin ja regressioanalyysin tulokset kahden nitraattityppimäärityksessä käytetyn menetelmän vertailussa. Alueiden selitykset on esitetty tekstissä (3.1).

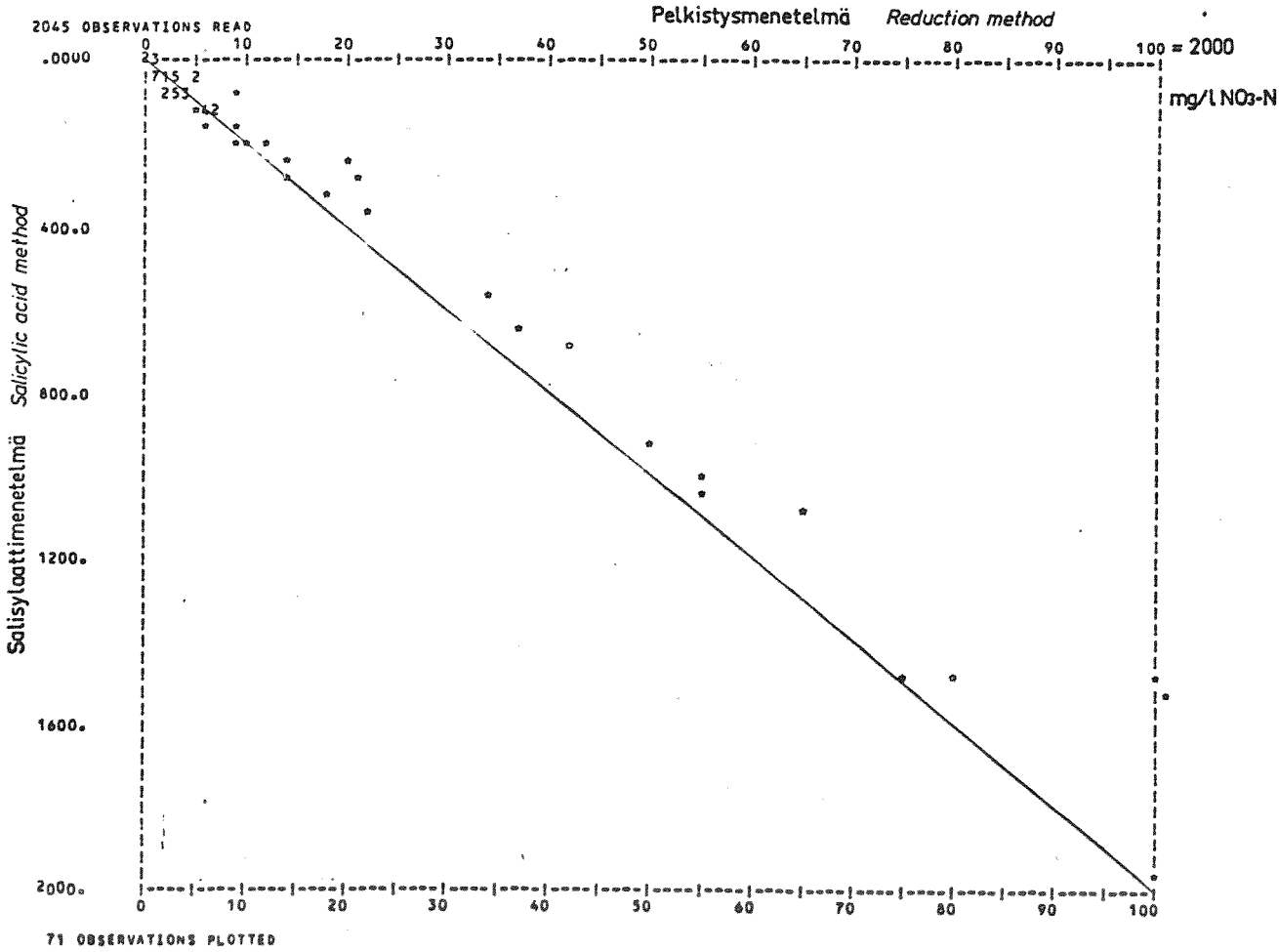
Table 6. Results of comparison of two methods used to determine nitrate nitrogen. Sampling areas explained in text (3.1).

alue *area*	t	df	regressioyhtälöt *regression equations*	$\bar{x}/\bar{y}$	r
Tuv	0,5	3	y = 0,416x + 788	1525/1425	0,957
Kyv	3,2**	21	y = 1,098x + 21	5847/6442	0,997
Kuv	1,2	6	y = 1,033x + 10	164/179	0,964
PKv	- 3,2**	29	y = 0,912x - 1	60/53	0,972
Vav	2,3*	19	y = 1,239x + 0,4	522/647	0,995
Kaikki tulokset *Total results*	3,1**	82	y = 1,099x + 5	1784/1966	0,998

Tulosten tarkastelu ja vertailu on vaikeaa, sillä menetelmien herkkyys on kovin erilainen. Pienissä pitoisuuksissa (PKv, taulukko 6) liikutaan alle vanhan menetelmän määritysrajan, joka on n. 100 µg/l N. Jakautumataulukko (kuva 9) ja regressioyhtälöt (Kyv, Kuv ja Vav) viittaavat siihen, että uusi menetelmä antaa vähän suurempia tuloksia. Käytännössä ero on kuitenkin pieni (n. 10 %).

Rauta (µg/l)

Vertailuparituloksia on yhteensä yli 200 kaikista tähän tutkimukseen osallistuneista vesipiirien laboratorioista. t-testin ja regressioanalyysin tulokset on esitetty taulukossa 7 ja kaikkien tulosten jakautuminen kuvassa 10.



Kuva 9. Kahden nitraattityppimäärityksessä käytetyn menetelmän antamien tulosten vertailu.

Fig. 9. Comparison of two methods for determining nitrate nitrogen.

Taulukko 7. Kahden rautamäärityksessä käytetyn menetelmän vertailu. Alueiden selvitykset on esitetty tekstissä (3.1).

Table 7. Results of comparison of two methods for determining iron. Sampling areas explained in text (3.1).

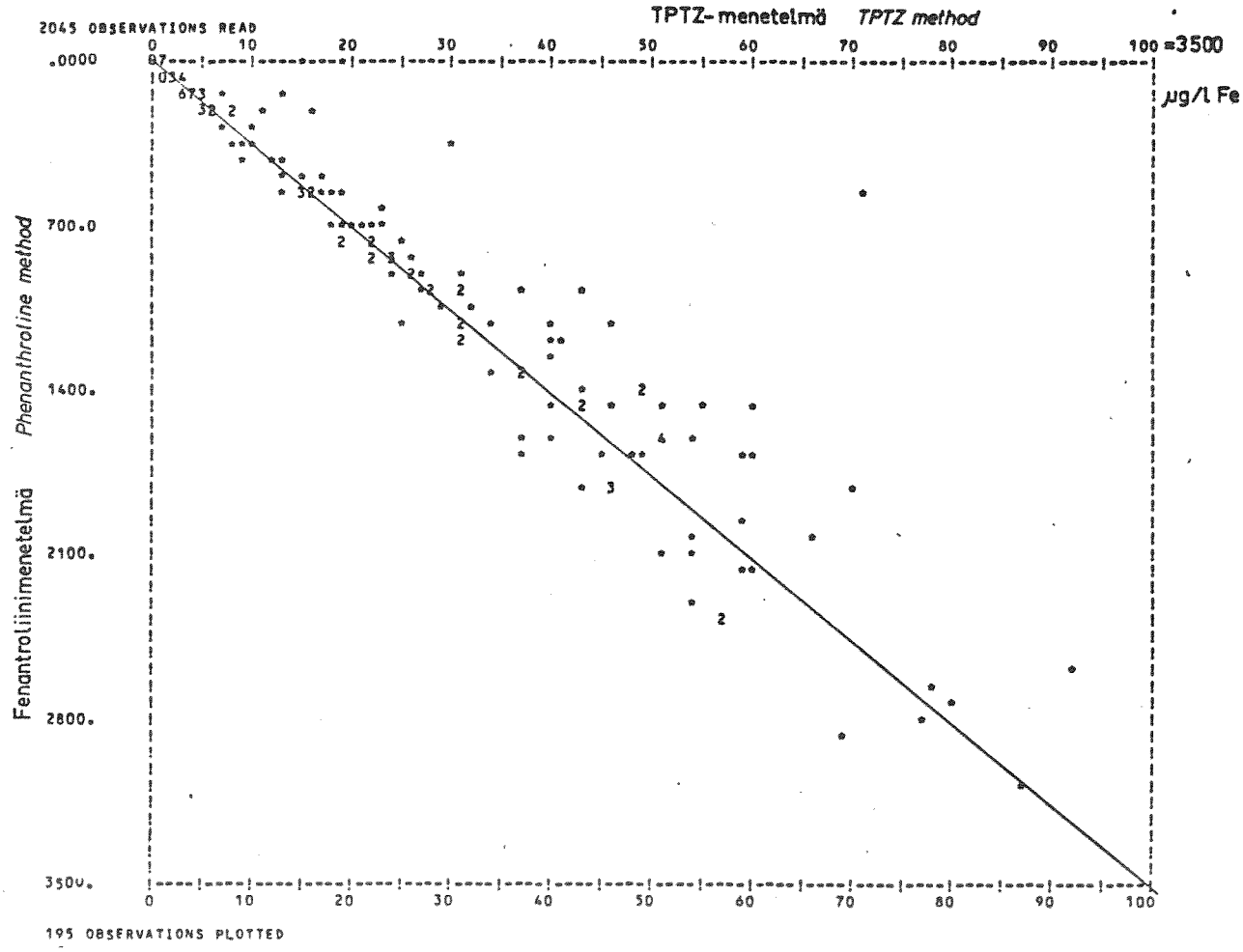
alue *area*	t	df	regressioyhtälöt *regression equations*	$\bar{x}/\bar{y}$	r
Tuv	- 5,9***	57	y = 0,869x + 9	815/717	0,996
Kyv	3,5***	54	y = 1,003x + 23	859/882	1,000
Kuv	2,6	15	y = 0,729x + 514	759/1068	0,723**
PKv	- 0,8	30	y = 0,833x + 73	647/612	0,992
Vav	5,3***	43	y = 1,037x + 137	1635/1834	0,981
Kaikki tulokset *Total results*	2,3°	203	y = 0,988x + 52	973/1014	0,988

Häiriötekijöiden ollessa näytteissä vähäisiä päästään menetelmillä yhtäpitäviin tuloksiin (Kyv, PKv, taulukko 7). Kymen piirin tuloksissa esiintyvä systemaattinen ero menetelmien välillä jää pienemmäksi kuin herkemmälle menetelmälle luvattu toistettavuus ja tarkkuus.

Häiriötekijöiden lisääntyessä näytteissä erot eri menetelmien tulosten välillä suurenevat. Uuden menetelmän tehokkaampi hapetusvaihe ja edullisempi värin mittausalue (595 nm) viittaavat siihen, että TPTZ-menetelmällä saadut tulokset ovat tarkempia. Yleisesti voidaan kuitenkin todeta menetelmien olevan useimpiin tarkoituksiin samanarvoisia.

Sulfaatti (µg/l).

Määritystä on suoritettu vain vesitutkimustoimistossa. Vertailumateriaali käsittää vuoden 1976 maaliskuun virtahavaintopaikkanäytteet. Tulosten jakautuminen on esitetty kuvassa 11. Eri menetelmien tuloksissa ei t-testin perusteella todeta systemaattista eroa (t = 1,1). Regressioyhtälöksi saadaan y = 1,009x + 0,06. Korrelaatiokerroin on 0,989.

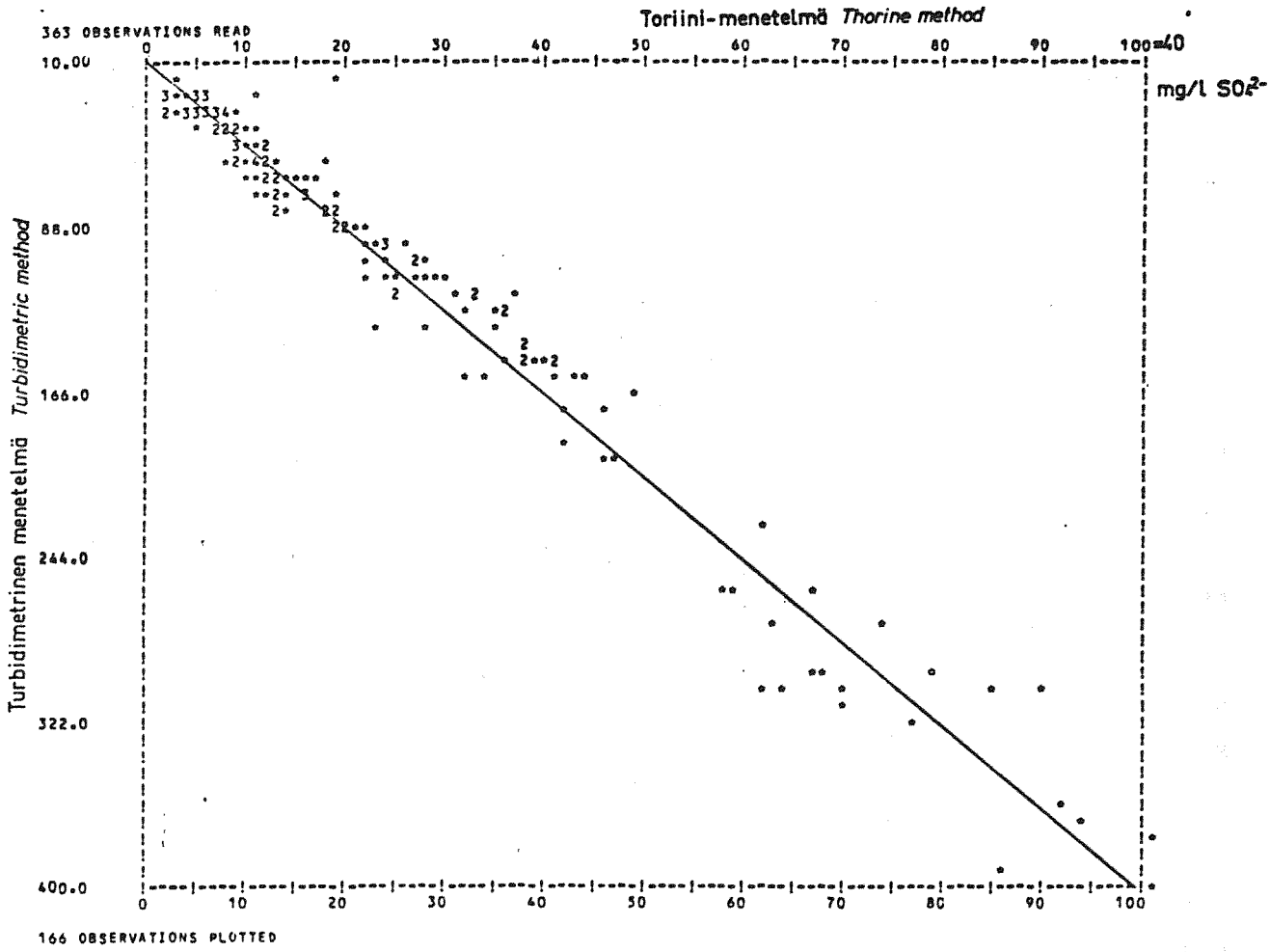


Kuva 10. Kahden kokonaisrautamäärityksessä käytetyn menetelmän vertailu.

Fig. 10. Comparison of two methods used to determine iron.

Väriluku (mg/l)

Havaintoaineistoa komparaattori- ja suodatinfotometrisen menetelmän vertailemiseksi oli työryhmällä runsaasti käytettävissään (lähes 1500 vertailuparia). t-testin ja regressioanalyysin tulokset on esitetty taulukossa 8 ja kaikkien tulosten jakautuminen kuvassa 12.



Kuva 11. Toriini- ja turbidimetrisen menetelmän vertailu sulfaatin määrityksessä.

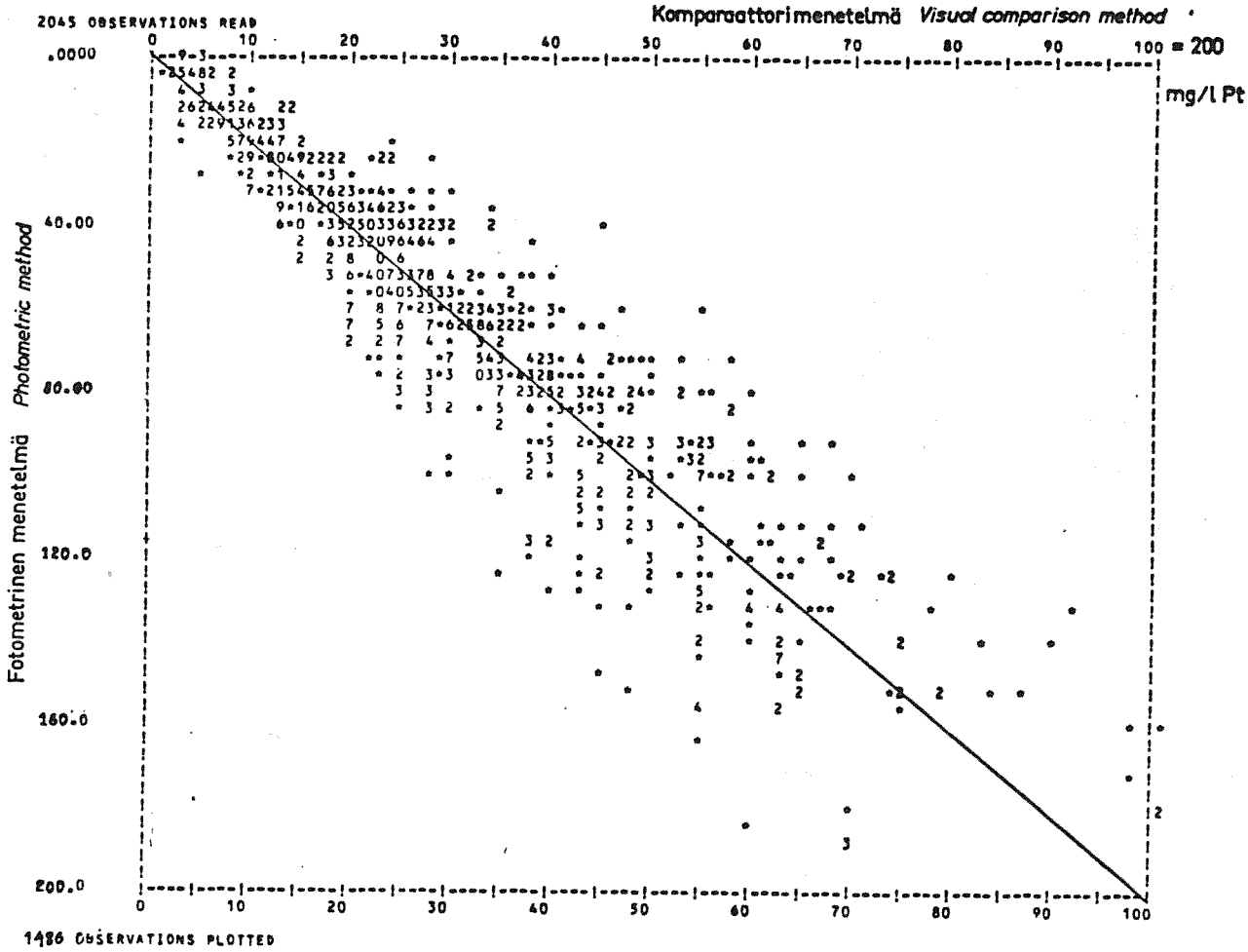
Fig. 11. Comparison of two methods for determining sulphate.

Taulukko 8. Komparaattorilla ja suodatinfotometrillä mitattujen värilukujen vertailu t-testillä ja regressioanalyysillä. Alueiden selitykset tekstissä (3.1).

Table 8. Results of comparison of colour values determined with a comparator and a filter photometer. Sampling areas explained in text (3.1).

alue *area*	t	df	regressioyhtälö *regression equation*	$\bar{x}/\bar{y}$	r
Tuv	2,4*	14	y = 1,072x - 0,1	98/105	0,888
Kyv	12,2***	119	y = 1,185x + 3	61/76	0,984
Kuv	- 15,7***	722	y = 0,778x + 5	55/47	0,955
PKv	- 2,7**	182	y = 0,965x + 0,9	53/52	0,981
Koko maa (virtahavaintopaikat 1969)	7,8***	444	y = 0,959x + 6	57/60	0,947
Kaikki tulokset *Total results*	- 3,9***	1485	y = 0,902x + 4	56/55	0,931

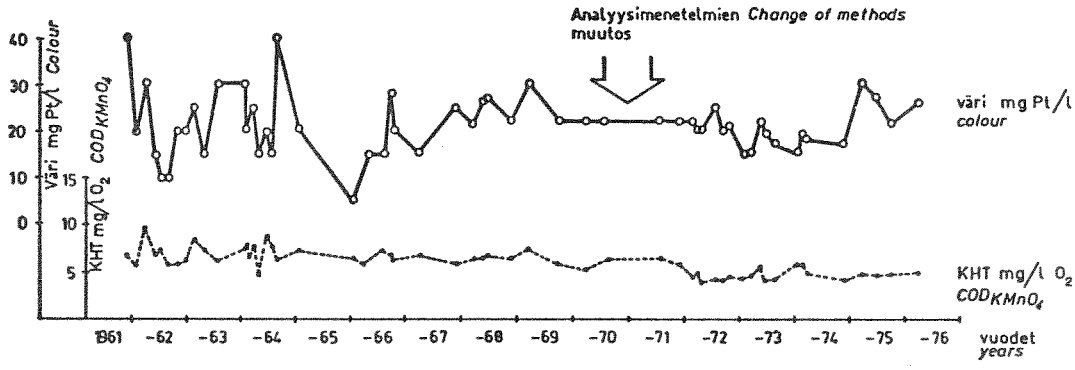
Huolimatta tilastollisen testin (taulukko 8) osoittamista eroista tuloksissa voidaan todeta, että systemaattiset erot ovat käytännössä pieniä (alle visuaalisen menetelmän lukematarkkuuden). Hajonnan suureneminen jakautumataulukossa, kun näytteiden väri kasvaa (> 70 mg/l Pt), on luonnollinen seuraus fotometrisessä menetelmässä suoritetusta näytteiden laimentamisen vaikutuksesta ja lukematarkkuuden pienenemisestä visuaalisessa menetelmässä. Visuaalinen mittaus ei luonnollisesti ole herkkä mittaustapa, ja sitä häiritsee näytteiden mahdollinen sameus. Standardimenetelmää valittaessa visuaalisen menetelmän tarkkuuden on kuitenkin katsottu riittävän luonnonvesien värien arviointiin. Fotometrisessä menetelmässä mittauslaitteen ominaisuudet vaikuttavat tuloksiin. Jos mittauksessa käytetään spektrofotometriä, fotometrisen ja visuaalisen menetelmän välillä voidaan saada paljon suurempia eroja kuin tässä selvityksessä todetaan.



Kuva 12. Värin mittauksessa käytetyn kahden menetelmän vertailu.
Fig. 12. Comparison of two methods used to determine water colour.

Myös värin mittaus on esimerkkinä ryhmämäärityksestä, jossa menetelmän yksityiskohtien tarkka seuraaminen on välttämätöntä vertailukelpoisten tulosten saamiseksi. Vuohijärven esimerkki (kuva 13) osoittaa kuitenkin, että värin mittauksessa käytetyn menetelmän muutos ei ole vaikuttanut tulosten suuruusluokkaan.

VUOHIJÄRVI 1961 - 1976



Kuva 13. Analyysimenetelmien muutosten vaikutuksen seuraaminen Vuohijärven näytteiden avulla (Kymen vesipiirin vesitoimisto).

Fig 13. Results obtained before and after change in methods used to measure COD and colour. Samples from Vuohijärvi, Kymi water district.

Y H T E E N V E T O

Vesihallinnon laboratoriossa on pyritty mittausmenetelmän vaihtamisen yhteydessä suorittamaan mittauksia jonkin aikaa sekä "vanhalla" että "uudella" menetelmällä. Näin on saatu kerätyksi vertailuaineistoa, jota voidaan käyttää hyväksi arvioitaessa mittausmenetelmien vaikutusta pitkäaikaisissa seurantatutkimuksissa.

Vaikka "uuden" ja "vanhan" menetelmän tulosten välillä aineistossa voitiin tilastollisesti varsin usein osoittaa merkittäviä eroja (taulukot 1 - 8), eivät systemaattiset erot vertailutuloksia tutkineen työryhmän käsityksen mukaan useinkaan ylittäneet menetelmille luvattua toistettavuutta ja tarkkuutta. Tämä merkitsee, että käytännössä on aineiden pitoisuuksissa yleensä osoitettava suurempia muutoksia kuin mitä menetelmien väliset erot aiheuttavat, ennen kuin todella voidaan puhua veden laadun muuttumisesta.

Jakautumataulukoissa (kuvat 1 - 12) esiintyvää hajontaa lisännee eri menetelmien ilmoitustarkkuuksien muuttuminen. Esimerkiksi kokonaisfosforin määrityksessä "vanhan" menetelmän herkkyys edellytti ilmoitustarkkuudeksi 0,01 mg/l P, kun taas "uudessa" menetelmässä tulokset ilmoitetaan 0,001 mg/l P tarkkuudella.

Todetut tilastollisesti merkittävät erot eri menetelmien tulosten välillä eivät aina olleet samansuuntaisia kaikissa tutkimukseen osallistuneissa vesihallinnon laboratorioissa. Tästä syystä työryhmä ei suosittele yleisten korjausyhtälöiden käyttöä verrattaessa eri menetelmillä saatuja analyysituloksia. Vertailutuloksia voidaan käyttää hyväksi seurattaessa veden laadun muutoksia pitemmän ajan kuluessa.

"Vanhat" ja "uudet" tulokset ovat työryhmän mielestä vertailukelpoisia ammoniumtypen, $KMnO_4$-luvun, kokonaisfosforin, kokonaistypen, kovuuden, nitraattitypen, raudan, sulfaatin ja väriluvun määrityksissä.

Sen sijaan kiintoaineen, hapen ja mangaanin määritysten vertailutuloksissa on siinä määrin systemaattista eroa, että voidaan olettaa menetelmämuutoksen vaikuttaneen tulosten tasoon. Eritysen selvä ero oli kiintoaineen analyysituloksissa.

Kiintoaineen määrityksen tulokset olivat huomattavasti pienempiä uudella SFS-standardin mukaisella määritystavalla. Kiintoaineen mittaus riippuu luonnollisesti ratkaisevasti käytetyn suodattimen huokoskoosta ja ominaisuuksista. Määrityksen perustaksi tarvittaisiin ennen kaikkea sopimus siitä, mitä kiintoaineella erilaisissa vesissä tarkoitetaan.

Toinen tavanomainen määritys, jossa jo käytännön kokemusten perusteella on tiedetty olevan eroja kestävöintitapojen erilaisuudesta johtuen oli happimääritys. Erityisesti erot ovat tulleet esille mitattaessa pieniä happipitoisuuksia, jolloin bromisalisylaatilla kestävöidyistä näytteistä on saatu liian suuria tuloksia.

Myös mangaanimääritysten vertailutuloksissa oli varsin usein eroja. Uudella menetelmällä saatiin aikaisempaa suurempia tuloksia. Tottumattomuus uuteen menetelmään ja näytteissä esiintyvät häiriötekijät ovat kuitenkin ilmeisesti lisänneet eri menetelmillä saatujen analyysitulosten välistä eroa vertailututkimuksessa. Käsitys menetelmien välisistä systemaattisista eroista saattaa olla liiankin korostunut. Monissa tapauksissa tulokset olivat mangaanin osalta täysin vertailukelpoisia (kuva 8).

S U M M A R Y

When new analytical methods were adopted recently in the laboratories of the National Board of Waters, measurements were made for some time by both the old and new methods. Comparison of the results obtained made it possible to assess effect of the change of analytical methods in long-term monitoring of water quality.

Statistically significant differences were frequently found between the results obtained by the old and new methods (Tables 1-8). But in the opinion of the working group making the comparative study, these differences were seldom great enough seriously to impair the repeatability and accuracy of the methods.

However, in view of these deviations any changes in the water properties used as evidence of changes in water quality must be larger than those caused by differences between the methods.

The scatter of the values in Figs. 1-12 may have been increased by differences in the precision with which the results were expressed. For example, the sensitivity of the old method used to determine total phosphorus was small and the results were calculated to two decimal places (0,01 mg/l P). In the new method the results are calculated to three decimal places (0,001 mg/l P).

The direction of the statistically significant differences between the two methods was not always the same in all the laboratories taking part in the comparative tests. For this reason the working group does not recommend the use of general correction equations in comparing results obtained by different methods.

According to the working group, comparable results were obtained by the old and new methods for: ammonium nitrogen, permanganate number (COD_{KMnO_4}), total phosphorus, total nitrogen, hardness, nitrate nitrogen, iron, sulphate and colour.

The methodical differences found in the results for suspended matter, oxygen and manganese were so great that the change of method can be assumed to have influenced the level of the results.

The values for suspended matter were clearly smaller with the new Finnish standard method. The measurement of suspended matter naturally depends closely on the pore size and other characteristics of the filter. Here it is essential to reach agreement on what is meant by suspended matter in different types of water.

Experience had already shown that oxygen values are affected by the methods of preservation. The differences were evident when the oxygen concentrations were small, the values obtained for samples preserved with bromine salicylic acid being too high.

Differences were also found fairly often in the results for manganese; the new method gave higher values than the old. However, the differences between the results of the two methods were evidently increased by lack of experience and disturbing factors in the samples. In many cases the results for manganese were quite comparable (Fig. 8).

K I R J A L L I S U U S

Nordforsk Miljövårdssekretariatet, vesianalyysityöryhmän julkaisut:

Karlgren, L. och Ekedahl, G., 1971. Interkalibrering av permanganatmetoder för bestämning av organiska ämnen. Publikation 1971:2, 39 s.

Henriksen, A., 1971. Interkalibrering av metoder för bestämning av fosfor. Publikation 1971:6, 32 s.

Dahl, I., 1973. Interkalibrering av indofenolmetoden för bestämning av ammoniak. Publikation 1973:1, 22 s.

Dahl, I., 1973. Interkalibrering av metoder för bestämning av nitrat och totalnitrogen. Publikation 1973:3, 43 s.

Dale, T., 1974. Interkalibrering av metoder for bestemmelse av aluminium i vann. Publikation 1974:8, 12 s.

Koroleff, F., Haapala, Kirsti och Dale Torstein 1974. Interkalibrering av metoder för bestämning av Fe, Mn, Cu och Zn i naturliga vatten. Publikation 1974:10, 49 s.

SFS-standardit, Suomen Standardisoimisliitto, Helsinki:

SFS 3032 veden ammoniumtypen määritys. 1976.
SFS 3040 veteen liuenneen hapen titrimetrinen määritys. 1975.
SFS 3036 veden permanganaattiluvun määritys. 1973.
SFS 3037 veden kiintoaineen määritys. 1975.
SFS 3003 veden kalsiumin ja magnesiumin summan määritys. 1974.
SFS 3033 veden mangaanin määritys. Fotometrinen menetelmä. 1976.
SFS 3028 veden raudan määritys. Fotometrinen menetelmä. 1976.
SFS 3023 veden väriluvun määritys komparaattorimenetelmällä. 1976.

Vesihallituksen tiedotukset:

Haapala, Kirsti ja Erkomaa, Kirsti 1971. Vesihallituksessa käytettävistä analyysimenetelmistä. Tiedotus 3 A, Helsinki. 53 s.

Erkomaa, Kirsti ja Mäkinen, Irma 1975. Vesihallinnon vesitutkimuksissa käytettävistä analyysimenetelmistä. Tiedotus 85. Helsinki. 41 s.

Erkomaa, Kirsti, Mäkinen, Irma ja Sandman, O. 1977. Vesiviranomaisen ja julkisen valvonnan alaisten vesitutkimuslaitosten fysikaaliset ja kemialliset analyysimenetelmät. Tiedotus 121. Helsinki. 54 s.

Hilkka Hirvikallio, Kirsti Haapala
Kaija Korhonen ja Ritva Niemi

VEDEN KIINTOAINEEN MÄÄRITYS
Erilaisten suodattimien vertailu

English summary: Comparability of results of water analyses made by different methods

S I S Ä L L Y S L U E T T E L O

1. J O H D A N T O

Veden kiintoaineen määrityksessä nykyisin käytössä olevan standardin SFS 3037 mukaan käytetään lasikuitusuodattimia Whatman GF/C luonnonvesille ja Whatman GF/A jätevesille. Lasikuitusuodattimen Whatman GF/A valinta standardisuodattimeksi jätevesien kiintoainemäärityksiin on perustunut Oy Keskuslaboratorion suorittamaan tutkimukseen (Starck, B., Passinen, K. ja Martelin, K.E., 1970). Suodattimen Whatman GF/C käytöstä luonnonvesille on sovittu yhteispohjoismaisessa standardisointityössä. Edellä mainitut suodattimet eroavat kuitenkin toisistaan varsin vähän. Molempien suodattimien suodatusnopeudet sekä suodattimelle jäävien hiukkasten koko ovat lähes samoja. Koska luonnonvesien kiintoainetulokset ovat lisäksi käytännössä havaittu alhaisemmiksi kuin aikaisemmin, jolloin käytettiin huokoskooltaan 0,6-0,8 µm kalvosuodattimia, päätettiin vesihallituksen tutkimuslaboratoriossa tutkia muidenkin saatavilla olevien lasikuitu- ja kalvosuodattimien sopivuutta kiintoainemäärityksiin. Myös pohjoismaisessa työryhmässä tutkitaan käytössä olevan kiintoainestandardin käyttökelpoisuutta nykyisessä muodossaan.

Kiintoainemääritystä lähellä on kiintoaineen hehkutusjäännöksen mittaaminen. Määritysmenetelmää ei toistaiseksi ole standardisoitu, mutta se on pohjoismainen standardisoimiskohde. Tästä syystä suoritettiin myös kiintoaineen hehkutusjäännöksen mittausmenetelmien vertailua.

2. T U T K I M U K S I S S A K Ä Y T E T Y T L A I T T E E T J A V Ä L I N E E T

2.1 ESIKOKEISSA KÄYTETYT LAITTEET

Sameus mitattiin nefelometrisesti sameusmittarilla Hach malli 2100 A.

Jätevesien pH-arvon määrittämiseen käytettiin digitaalista Instrulab 555 pH/mV mittaria, johon oli liitetty yhdistelmäelektrodi. Jätevesien sähkönjohtavuus määritettiin Radiometer CDM 3 sähkönjohtavuusmittarilla.

2.2 LÄMPÖKAAPPI

Suodattimien ja suodatettujen näytteiden kuivaaminen tapahtui lämpö-

kaapissa, jonka lämpötila oli 105 ± 5 °C.

2.3 VAAKA

Punnitukset suoritettiin Mettlerin analyysivaa´alla, jonka punnitustarkkuus oli 0,1 mg.

2.4 SUODATINLAITTEISTO

Suodatukset tehtiin Milliporen suodatussysteemillä, johon kuului 1 litran imupullo, sintterillä varustettu suodatinalusta, 500 ml:n suodatinsuppilo sekä metalliliitin. Ensimmäinen näyte suodatettiin rinnakkain kahdella eri pumpulla. Pumppuina käytettiin Vacufix öljypumppuja. Kaikki muut suodatukset tehtiin ilmapumpulla KNF Neuberger laboport, jossa imu suurimmillaan oli 1 kp/cm^2.

2.5 SUODATTIMET

Tutkimuksiin käytettiin kaikkiaan 31 erilaista suodatinta, joista 12 oli lasikuitusuodattimia, 16 kalvosuodattimia ja 3 viiroja.

2.51 Lasikuitusuodattimet

Laskikuitusuodattimista kokeiltiin kuuden eri valmistajan suodattimia. Whatmanilta oli mukana neljä suodatinta (GF/A, GF/B, GF/C ja GF/F), Nucleporelta kaksi suodatinta (GA 100 ja GA 200), Sartoriukselta kaksi suodatinta (S/A ja S/B), Schleicher & Schülliltä kaksi suodatinta (SS/6 ja SS/8) sekä Gelmanilta ja Milliporelta kummaltakin yksi suodatinmalli (G/AE ja M/AP 20). Kaikkien edellä lueteltujen suodattimien valmistusmateriaali on borosilikaattilasia. Ainoastaan Milliporen suodattimiin on lisätty akryylihartsia sidosaineeksi. Taulukkoon 1 on koottu tietoja kokeilussa mukana olleista lasikuitusuodattimista siltä osin kuin ne valmistajien ja maahantuojien esitteistä ilmenevät. Taulukossa on ilmoitettu osalle suodattimista myös huokoskoot. Lasikuitusuodattimille ei ole ilmoitettu kuitenkaan varsinaisia huokoskokoja, vaan arvot ovat viitteellisiä vastaten keskimäärin suodattimien läpäisemien hiukkasten partikkelikokoja.

Taulukko 1. Tutkittavana olleiden lasikuitusuodattimien ominaisuuksia.

Table 1. Properties of the glass fiber filters used in the experiments.

Suodatin *Filter*	Valmistaja *Manufacturer*	Halkaisija *Diameter* mm	Paino *Weight* g/m^2	Paksuus *Thickness* µm	Lämmönkestävyys *Thermal resistance* °C	"Huokoskoko" *Pore size* µm	Hinta Kevät -79 *Price spring -79* mk/100 kpl
GF/A	Whatman	50	52	250	500	1[1]; 1,5[2]	24,40
GF/B	"	55	150	730	500	0,8[1]	38,00
GF/C	"	50	55	260	500	0,6[1]; 1[2]	22,80
GF/F	"	50	75	440	500	0,5[1]; 0,7[2]	81,00
GA 100	Nuclepore	47	110	300	500	1[1]	28,00
GA 200	"	47	210	600	500	0,8[1]	52,00/50 kp
S/A(13400)	Sartorius	50	-	450	-	-	-
S/B(13430)	"	50	-	1100	-	-	-
G/AE	Gelman	47	-	450	400	0,6[1]	59,00
M/AP 20	Millipore	47	-	-	-	0,6[1]	109,00
SS/6	Schleicher &	50	75	300	500	-	46,00/200 kp
SS/8	Schüll	50	80	350	500	-	46,00/200 kp

1) Nucleporen esitteestä saadut arvot
Values in Nuclepore filter catalog

2) Whatmanin esitteestä saadut arvot
Values in Whatman filter catalog

2.52 Kalvosuodattimet

Kalvosuodattimia kokeiltiin viideltä eri valmistajalta. Seuraavilta valmistajilta oli mukana kolme eri suodatintyyppiä kultakin:

Sartorius - S 11406, S 11305 ja S 12500, Gelman - GN 6, GA 4 ja GA 6, Millipore - HA 045, AA 08 ja RA 1.2. Schleicher & Schülliltä oli mukana kaksi suodatintyyppiä - SS 045 ja AE 100 ja Nucleporelta viisi eri suodatintyyppiä - N 020, N 080, N 100, N 045 ja N 040.

Kalvosuodattimien ominaisuudet vaihtelevat niiden valmistusmateriaalin mukaan. Kokeilussa mukana olleiden suodattimien valmistusmateriaalit ovat polykarbonaattia (PC), sellusoosanitraattia (SN), selluloosatriasetaattia (STA) sekä selluloosaesteriseosta (SE), joka on selluloosanitraatin ja selluloosa-asetaatin seos. Polykarbonaatista valmistetut suodattimet eivät valmistajan mukaan sisällä liukenevia aineksia. Muista materiaaleista valmistetuissa suodattimissa liukenevia aineita on 0,3-4 % suodattimen omasta painosta. Suodattimien paino ja lämmönkestävyys riippuvat lähinnä suodattimien valmistusmateriaalista. Taulukkoon 2 on koottu valmistajien antamia tietoja tutkimuksissa mukana olleista kalvosuodattimista. Osalle suodattimista on laskettu keskimääräinen paino omien punnitustulosten perusteella, osalle paino on otettu esitteistä.

2.53 Viirat

Jätevesien suodatuksessa kokeiltiin tiheydeltään kolmea erilaista viirakangasta, PE 1 HD, PE 10 HD Super sekä PE 70 HD, jotka vastaavat keskimäärin huokoskokoja 1, 10 ja 70 µm. Viirat on valmistettu polyesteristä (PE). Viirakangas on metritavaraa, joten suodattimet leikattiin itse halkaisijaltaan noin 50 mm suuruisiksi. Taulukkoon 3 on koottu viirojen tärkeimpiä ominaisuuksia.

Taulukko 2. Tutkimuksissa olleiden kalvosuodattimien ominaisuuksia.
Table 2. Properties of the membrane filters used in the experiments.

Suodatin *Filter*	Valmistaja *Manufacturer*	Valm.mater. *Material of filter*	Halk. *Diameter* Ø mm	Huokoskoko *Pore size* µm	Paksuus *Thickness* µm	Paino *Weight* g/m²	Lämmönkest. *Thermal resistance* °C	Liukenevien aineiden määrä *Water extractables* %	Hinta, kevät -79 *Price, spring -79* mk/100 kpl
S 11406	Sartorius	SN	50	0,45	130	45	130	0,3	173,06
S 11305	"	SN	50	0,60	130	50	130	0,3	168,57
S 12500	"	SN	50	12,0	200	40	130	-	193,29
GN 6	Gelman	SE	47	0,45	150	30	135[1]; 93[2]	3	123,-
GA 4	"	STA	47	0,80	150	25	135[1]; 93[2]	3	155,-
GA 6	"	STA	47	0,45	150	30	135[1]; 93[2]	3	148,-
HA(0,45)	Millipore	SE	47	0,45	-	50	-	2,5	221,-
AA(0,8)	"	SE	47	0,80	-	35	-	4	248,-
RA(1,2)	"	SE	47	1,20	-	40	-	5	243,-
SS 045	Schleicher & Schüll	SN	50	0,45	-	60	125	1,5	182,-
AE 100		SN	50	12,0	-	40	125	2	190,-
N 020	Nuclepore	PC	47	0,20	10	10	140	0	166,-
N 040	"	PC	47	0,40	10	10	140	0	166,-
N 045	"	SN	47	0,45	140	49	121	3	148,-
N 080	"	PC	47	0,80	10	10	140	0	166,-
N 100	"	PC	47	1,00	10	12	140	0	166,-

1) Lämmönkestävyys kuivassa ilmassa — *Thermal resistance in dry air*
2) Lämmönkestävyys vedessä — *Thermal resistance in water*
SN Selluloosanitraatti — *Cellulose nitrate*
SE Selluloosa-asetaatin ja -nitraatin seos — *Mixture of cellulose acetate and cellulose nitrate*
STA Selluloosatriasetaatti — *Cellulose triacetate*
PC Polykarbonaatti — *Polycarbonate*

Taulukko 3. Tutkimuksessa mukana olleiden viirojen ominaisuuksia.
Table 3. Properties of the monofilament filter fabrics used in the experiments.

Suodatin *Filter*	Huokoskoko *Pore size* µm	Valmistus mater. *Material of filter*	Paino *Weight* g/m^2	Paksuus *Thickness* µm	Lämmön kest. *Thermal resistance* °C	Hinta, kevät -79 *Price, Spring -79* (mk/m^2
PE 1 HD	1	PE	72	75	100-150	397,90
PE 10 HD	10	PE	60	70	100-150	361,60
PE 70 HD	70	PE	65	120	100-150	136,60

PE Polyesteri *Polyester*

2.6 HEHKUTUSVÄLINEISTÖ

Lasikuitusuodattimet hehkutettiin platinaupokkaissa, kalvosuodattimet kvartsiupokkaissa. Hehkutus suoritettiin muhveliuunissa, jonka lämpötila säädettiin 550 ± 25°C:kseen.

3. N Ä Y T T E E T

Kiintoainemääritykset tehtiin sekä luonnonvesi- että jätevesinäytteillä. Vesinäytteistä osa haettiin itse. Luonnonvesinäytteistä osa saatiin Helsingin vesipiirin vesitoimiston kautta. Jätevesinäytteistä suurin osa saatiin suoraan teollisuuslaitoksilta.

3.1 LUONNONVESINÄYTTEET

Tutkittavia luonnonvesiä oli kaikkiaan yhdeksän, joista yksi oli merivesinäyte (Kyläsaaren rantavesi) ja yksi tekoaltaan vettä (Silvolan tekoallas). Muut näytteet olivat järvi- ja jokivettä (Vantaanjoki, näytteet I ja II; Tuusulanjärvi, näytteet I ja II; Lohjanjärvi; Fiskarsinjoki ja Vanjoki).

3.2 JÄTEVESINÄYTTEET

Jätevesinäytteitä oli kaikkiaan kymmenen, joista neljä oli puu- ja paperiteollisuuden, kaksi elintarviketeollisuuden, yksi öljyteolli-

suuden ja yksi metalliteollisuuden jätevettä sekä kaksi asumajätevettä.

4. S U O R I T U S

Kiintoainemäärityksissä noudatettiin standardin SFS 3037 antamia ohjeita muutoin paitsi, että maksimi suodatusaika muutettiin yhdestä minuutista luonnonvesille 5 minuutiksi ja jätevesille 10 minuutiksi (Carter, M.J. et.al. 1976).

Ennen kiintoaineen määritystä kaikki suodattimet esipestiin ja kuivattiin vakiopainoonsa. Lasikuitusuodattimien läpi laskettiin noin 10 ml tislattua vettä. Suodattimet imettiin imun avulla mahdollisimman kuiviksi, minkä jälkeen ne nostettiin pinsettien avulla petrimaljoihin. Petrimaljat siirrettiin lämpökaappiin kuivumaan tunniksi lämpötilaan 105 $\pm$ 5 ^{o}C. Tämän jälkeen suodattimet jäähdytettiin eksikkaattorissa ja punnittiin.

Kalvosuodattimia keitettiin ensin noin 5 minuuttia tislatussa vedessä Vesianalyysitoimikunnan mietinnön (1968) ohjeen mukaisesti. Sen jälkeen niitä käsiteltiin samoin kuin lasikuitusuodattimia.

Käyttöominaisuuksiltaan eri kalvosuodattimet eivät paljon poikenneet toisistaan. Polykarbonaatista valmistetut ohuet suodattimet muuttuivat käsittelyn aikana jonkin verran sähköisiksi. Ennen varsinaista suodatusta niistä poistettiin sähkö antistaattisella Zerostat ASP 21 pistoolilla. Kalvosuodattimet Gelman GA 045 muuttuivat keittämisen jälkeisen huuhtelun aikana kirjaviksi, koska joihinkin suodattimiin jäi kuivia kohtia. Muiden kalvosuodattimien käyttöominaisuuksissa ei ollut huomauttamista.

Kaikki lasikuitusuodattimet olivat suhteellisen paksuina suodattimina helppoja käsitellä. Suodattimista Whatman GF/A jäi jonkin verran nukkaa sintterialustalle.

4.1 LUONNONVESIEN KIINTOAINEEN MÄÄRITYS

Luonnonvedet tuotiin laboratorioon noin 30 litran kanistereissa, joissa ne sekoitettiin hyvin. Jokaisesta näytteestä määritettiin sameus nefelometrisesti standardin SFS 3024 mukaan. Jos suodatuksia ei

voitu tehdä heti näytteiden saavuttua, niitä säilytettiin kylmässä (4 ^{o}C). Ennen suodatuksia jokainen näyte jaettiin vähin erin pienempiin viiden litran kannuihin välillä sekoittaen. Suodatettavat näyte-erät otettiin vuorotellen eri kannuista kunnollisen ravistelun jälkeen. Kolmesta ensimmäisestä näytteestä tehtiin kolme, muista viisi rinnakkaissuodatusta kullakin suodatintyypillä. Suodatettu näytemäärä ja suodatusaika merkittiin muistiin. Suodatusaika pyrittiin pitämään luonnonvesille alle viiden minuutin. Näytteet huuhdottiin pienellä määrällä tislattua vettä, jonka jälkeen suodattimet nostettiin pinseteillä petrimaljoihin ja edelleen lämpökaappiin kahdeksi tunniksi kuivumaan. Tämän jälkeen suodattimet jäähdytettiin eksikkaattorissa ja punnittiin sadasosa milligramman tarkkuudella. Ennen punnitusta Nucleporen polykarbonaattisuodattimista poistettiin sähköisyys tarvittaessa.

4.2 JÄTEVESIEN KIINTOAINEEN MÄÄRITYS

Jätevesinäytteet sekoitettiin hyvin ja tarvittaessa jaettiin pienempiin astioihin. Jos näytteitä ei heti suodatettu, niitä säilytettiin kylmässä (4 ^{o}C). Jokaisesta huoneenlämpöisestä näytteestä määritettiin sameus, pH-arvo standardin SFS 3021 mukaan ja sähkönjohtavuus standardin SFS 3022 mukaan. Varsinainen kiintoaineen määritys, suodatus, kuivaus ja punnitus tapahtuivat samalla tavalla kuin luonnonvesillekin, paitsi että huuhtelu suoritettiin suuremmalla vesimäärällä. Jos näytteissä oli isohkoja kappaleita, kuten puu- ja paperitehtaiden jätevesinäytteissä suuria kuidun kappaleita tai hakkeita, ne poistettiin näytteistä ennen suodatusta.

Kaikista näytteistä tehtiin jokaisella suodatintyypillä viisi rinnakkaista suodatusta. Suodatusaika pyrittiin pitämään alle 10 minuutin.

4.3 JÄTEVESIEN KIINTOAINEEN HEHKUTUSJÄÄNNÖKSEN MÄÄRITYS

Kiintoaineen hehkutusjäännöksen määrittämiseksi kalvosuodattimet poltettiin ja jäännös hehkutettiin uunissa lämpötilassa 550 $\pm$ 20 ^{o}C. Hehkutuslämpötilaksi valittiin sama kuin määritettäessä veden kuiva-aineen hehkutusjäännöstä pohjoismaisen standardiehdotuksen mukaan (Forslag til norsk standard 1979).

Hehkutusta varten kalvosuodattimet siirrettiin varovasti pinsettien avulla 550 ± 25 °C:ssa vakiopainotettuihin kvartsiupokkaisiin. Tasaisen palamisen aikaansaamiseksi jokainen suodatin kostutettiin muutamalla pisaralla propanolia. Upokkaat siirrettiin uuniin, jossa niitä hehkutettiin noin tunnin ajan lämpötilassa 550 ± 25 °C. Hehkutuksen jälkeen upokkaita jäähdytettiin 2 - 2,5 tuntia eksikkaattorissa.

Lasikuitusuodattimet hehkutettiin platinaupokkaissa. Upokkaita ei tarvinnut vakiopainottaa, koska lasikuitusuodattimet eivät palaneet uunissa ja koska siten hehkutuksen jälkeenkin pystyttiin käsittelemään pelkkiä suodattimia. Lasikuitusuodattimien hehkutuksessa oli tarkoitus kokeilla ohjetta, jonka mukaan suodatin vakiopainotetaan sekä lämpökaapissa lämpötilassa 105 °C että uunissa lämpötilassa 550 °C (Norsk institutt for vannforskning 1978; Forslag til norsk standard 1979). Työn nopeuttamiseksi hehkutukset suoritettiin suoraan kiintoainemääritysten jatkona, jolloin suodattimien vakiopainottaminen uunissa korvattiin "sokealla" suodattimella. "Sokean" suodattimen painonmuutos huomioitiin lopullisia hehkutusjäännöksiä laskettaessa.

Suodattimia hehkutettiin 15-20 minuuttia lämpötilassa 550 ± 25 °C. Kun suodattimia hehkutettiin kauemmin, ne kutistuivat ja haurastuivat käytetyssä lämpötilassa.

5. T U L O K S E T

5.1 LUONNONVESIEN KIINTOAINE

Luonnonvesille kokeiltiin kaikkiaan 25 erilaista suodatinta, joista 12 oli lasikuitusuodattimia ja 13 kalvosuodattimia. Ensimmäinen luonnonvesinäyte oli Vantaanjoesta, jonka kiintoainemääritys tehtiin 9 eri lasikuitusuodattimella ja 13 eri kalvosuodattimella. Jokaisella suodattimella tehtiin kolme rinnakkaissuodatusta. Liitteessä 1 on esitetty ensimmäisen suodatuskokeilun tulokset kokonaisuudessaan. Taulukossa 4 on yhteenveto tuloksista. Työn nopeuttamiseksi suoritettiin ensimmäinen karsinta jo tässä vaiheessa. Karsinta tehtiin vertailemalla saatuja kiintoainemääriä, tulosten tasaisuutta, suodattimien omia painoja suhteessa kiintoainemääriin sekä suodatusaikoja ja -määriä.

Lasikuitusuodattimista karsiutuivat Whatman GF/B ja Sartorius 13430

eli S/B pienen kiintoainesaaliin ja suodattimen suhteettoman suuren oman painon vuoksi. Whatman GF/C suodattimella saatuun tulokseen verrattuna pienen kiintoainesaaliin vuoksi lasikuitusuodattimista jätettiin pois jatkotutkimuksista myös Gelman G/AE, Millipore AP 20 ja Scheicher & Schüll No 8 (SS/8).

Taulukko 4. Yhteenveto alkukarsinnan tuloksista. Keskimääräiset tulokset jokaiselle suodatintyypille. Vesinäyte Vantaanjoesta (I), sameus 18 FTU.

Table 4. Results of the first pre-experiment. Means of suspended matter and weight for each filter type. Water sample from river Vantaa (I), turbidity 18 FTU.

Suodatin *Filter*	Suodattimen paino *Weight of filter* *mg*	Kiintoaine *Suspended matter* *mg/l*
	Lasikuitusuodattimet (9 kpl) *Glass fiber filters*	
SS/8	150	10,6
S/B	500	13,6
M/AP 20	110	13,6
G/AE	130	14,0
S/A	220	15,3
GF/A	100	16,1
GF/B	350	16,1
GF/C	110	17,0
GF/F	140	19,7
	Kalvosuodattimet (13 kpl) *Membrane filters*	
M/AA (0,8)	70	13,1
M/RA (1,2)	60	17,5
GN 6 (0,45)	50	18,2
S 11303 (1,2)	80	18,8
S 11305 (0,6)	80	20,5
GA 4 (0,8)	50	20,9
GA 6 (0,45)	70	21,0
S 11406 (0,45)	90	21,1
N 080 (0,8)	15	21,8
M/HA (0,45)	90	21,9
N 100 (1,0)	20	24,2
SS 045 (0,45	120	24,3
N 020 (0,2)	20	- x)

x) Suodatin tukkeutui *Filter became blocked*

Kalvosuodattimilla saadut tulokset ovat kauttaaltaan suurempia kuin lasikuitusuodattimilla saadut tulokset. Vastaavasti suodatusajat ovat pitempiä ja suodatettavat määrät pienempiä. Nuclepore 020 jätettiin pois jatkosta liian tiheänä suodattimena. Millipore M/AA:lla ja M/RA:lla saadut tulokset ovat outoja sikäli, että suodattimien tiheydet ja kiintoainemäärät ovat käänteisiä. Tulokset ovat suuruudeltaan verrattavissa lasikuitusuodattimien tuloksiin. Erityisesti suodattimella M/AA (0,8 µm) saatua tulosta voidaan pitää yllättävän alhaisena. Koska tälle ei saatu kuin kaksi rinnakkaistulosta yhdestä rikkinäisestä suodattimesta johtuen, päätettiin tarkistuksen vuoksi ottaa suodatin M/AA jatkokäsittelyyn. Suodattimesta M/RA sen sijaan luovuttiin jo tässä vaiheessa.

Toisessa karsintavaiheessa oli mukana neljä lasikuitusuodatinta ja kymmenen kalvosuodatinta. Näytteinä olivat Silvolan tekoaltaan vesi, jonka sameus oli 126 FTU sekä Tuusulanjärven vesi, jonka sameus oli 15 FTU. Molemmista vesistä tehtiin edelleen kolme rinnakkaissuodatusta jokaisella suodatintyypillä. Liitteessä 2 ja taulukossa 5 on esitetty suodatusten tulokset.

Silvolan tekoaltaan veden kiintoainetulokset ovat melko tasaisia. Lasikuitusuodattimien ja kalvosuodattimien tulosten välillä ei ole sanottavaa eroa. Sen sijaan Tuusulanjärven kiintoainemäärissä, jotka suuruudeltaan vastaavat luonnonvesien kiinainearvoja, on kalvosuodattimilla saatu selvästi suuremmat kiintoainemäärät. Koska Silvolan tekoaltaan vesi lähenteli kiintoainemääriltään jätevettä, pantiin pääpaino vertailussa lähinnä Tuusulanjärven tuloksiin. Niiden perusteella päädyttiin jatkossa kokeilemaan luonnonvesille vain kalvosuodattimia. Lasikuitusuodatin Whatman GF/C pidettiin edelleen mukana vertailusuodattimena.

Vertailtaessa kalvosuodattimilla saatuja tuloksia havaitaan huokoskokoa 0,45 µm vastaavilla suodattimilla kiintoainemäärät lähes poikkeuksetta suurimmiksi, mutta sen sijaan suodatusajoissa ja -tilavuuksissa ei ollut huomattavia eroja suurempaa huokoskokoa oleviin kalvosuodattimiin nähden. Jokaisesta suodatinmerkistä päätettiin ottaa jatkotutkimuksiin vain huokoskokoa 0,45 µm olevat suodattimet. Yleisenä pyrkimyksenä (mm. pohjoismaisen standardisointikomitean alaisessa kiintoaineryhmässä) on ollut löytää kiintoaineen määritykseen sellaisia suodattimia, jotka soveltuisivat myös muissa määrityksissä

tarvittavaan näytteen esikäsittelyyn. Esim. raskasmetallimäärityksissä käytetään suodatinta, jonka huokoskoko on noin 0,4 µm. Jatkotutkimuksiin tulivat siten suodattimen Whatman GF/C lisäksi kalvosuodattimet Millipore M/HA, Gelman GA 6, Sartorius 11406 sekä Schleicher & Schüll SS 045. Jatkossa saatiin mukaan vielä Nucleporelta kaksi kalvosuodatinta NSN 045 sekä NPC 040. Ne olivat mukana kaikissa lopuissa suodatuksissa.

Taulukko 5. Toinen karsintavaihe. Keskimääräiset kiintoainemäärät jokaiselle suodatintyypille. Vesinäytteet Silvolan tekoaltaasta ja Tuusulanjärvestä, vastaavat sameudet 126 FTU ja 15 FTU.

Table 5. Results of the second pre-experiment. Means of suspended matter with each filter type. Water samples from Silvola reservoir and lake Tuusula, turbidity 126 FTU and 15 FTU respectively.

Silvolan tekoallas *Silvola reservoir*		Tuusulanjärvi *Lake Tuusula*	
Suodatin *Filter*	Kiintoaine *Suspended matter* mg/l	Suodatin *Filter*	Kiintoaine *Suspended matter* mg/l
	Lasikuitusuodattimet (4 kpl) *Glass fiber filters*		
S/A	138	S/A	2,8
GF/A	139	GF/A	2,8
GF/C	154	GF/C	4,9
GF/F	160	GF/F	7,0
	Kalvosuodattimet (10 kpl) *Membrans filters*		
N 080 (0,8)	157	M/AA (0,8)	6,3
GA 4 (0,8)	157	N 080 (0,8)	7,8
SS 045 (0,45)	157	N 100 (1,0)	8,4
M/AA (0,8)	158	M/HA (0,45)	8,6
GA 6 (0,45)	158	S 11305 (0,6)	10,3
M/HA (0,45)	160	GA 6 (0,45)	12,0
S 11406 (0,45)	160	GA 4 (0,8)	12,8
S 11305 (0,6)	160	S 11406 (0,45)	14,5
S 11303 (1,2)	162	SS 045(0,45)	15,7
N 100 (1,0)	162		

Lopuista näytteistä (Tuusulanjärvi II, Kyläsaaren rantavesi, Lohjanjärvi, Vanjoki, Vantaanjoki II ja Fiskarsinjoki) tehtiin viisi rinnakkaismääritystä. Tuusulanjärvi II näytteen suodatus tehtiin vain viidellä eri suodatintyypillä, koska Nucleporen edellä mainitut kalvosuodattimet eivät olleet vielä käytettävissä. Kyläsaaren rannasta otettu näyte suodatettiin kymmenellä eri suodatintyypillä. Kokeiltavina olivat Nucleporelta uusien kalvosuodattimien lisäksi myös kaksi uutta lasikuitusuodatinta GA 100 ja GA 200 sekä Schleicher & Schülliltä lasikuitusuodatin No 6 eli SS/6. Keskimääräiset kiintoainemäärät suodattimilla GA 100, GA 200 ja SS 6 olivat vastaavasti 2,8, 2,5 ja 9,3 mg/l, kun se suodattimella Whatman GF/C oli 10,2 mg/l. Kalvosuodattimilla tulokset vaihtelivat välillä 14,0 ja 21,0 mg/l . Tuloksia vertailtaessa lasikuitusuodattimet GA 100, GA 200 ja SS/6 jätettiin jatkosta pois.

Kaikki kiintoainemääritykset pyrittiin tekemään samalla tavalla joka kerta. Kuitenkin Kyläsaaren rantavettä suodatettaessa suodatuksen jälkeinen huuhtelu tehtiin suuremmalla tislatun veden määrällä kuin muille näytteille. Näyte oli merivettä ja huuhtelun tarkoituksena oli suolan liuottaminen pois.

Liitteeseen 3 on koottu kaikkien luonnonvesien keskimääräiset kiintoainemäärät milligrammoina litrassa liuosta ja niiden suhteelliset keskihajonnat. Samaan liitteeseen on merkitty vertailukohdaksi myös kunkin vesinäytteen sameus.

5.2 JÄTEVESIEN KIINTOAINE

Jätevesien kiintoainemäärityksissä ei suoritettu missään vaiheessa suodattimien karsintaa, vaan mukana oli alusta loppuun viisi eri suodatintyyppiä. Suodatettavia vesiä oli kymmenen, joista kuudelle kokeiltiin myös kolmea eri viiralaatua. Kaikista näytteistä tehtiin viisi rinnakkaismääritystä. Tutkittavien vesien laatu vaihteli melkoisesti: pH-arvo 3,9 - 10,3, sameus 22 - 320 FTU ja sähkönjohtavuus 18 - 620 mS/m.

Melko homogeenisia näytteitä olivat öljyteollisuuden jätevesi, esiselkeytetty asumajätevesi (II), hiivapitoinen elintarviketeollisuuden

jätevesi (I) ja terästehtaan jätevesi. Asumajätevesi (I) sisälsi epämääräisiä mudan, paperijätteiden ym. muodostamia kokkareita. Molemmat paperiteollisuuden näytteet (I ja II) ja puunjalostusteollisuuden jätevesinäyte sisälsivät runsaasti kuitua ja osittain kookastakin puuhaketta. Sulfaattiselluloosatehtaan näyte oli liimamaista ja hieman "klimppistä". Elintarviketeollisuuden jätevesinäyte (II) oli rasvan ja veden muodostamaa epätasaista emulsiota.

Yhteen suodatukseen käytetty näytemäärä oli yleensä 50 - 300 ml, paitsi suodattimella Nuclepore NPC 040 näytemäärä oli 10 - 150 ml. Suodatusajoissa oli vain kolme 10 minuutin ylitystä. Niistä kaksi tuli elintarviketeollisuuden rasvaista vettä suodatettaessa, jolloin osa huokosista ilmeisesti tukkeutui kokonaan. Liitteeseen 4 on koottu jokaiselle jätevedelle ja suodattimelle keskimääräiset kiintoainemäärät (mg/l) sekä suhteelliset keskihajonnat. Liitteeseen on merkitty myös kunkin vesinäytteen sameus, pH-arvo ja sähkönjohtavuus.

5.3 JÄTEVESIEN KIINTOAINEEN HEHKUTUSJÄÄNNÖS

Kuudesta jätevesinäytteestä suodatetut kiintoaineet hehkutettiin hehkutusuunissa. Lasikuitusuodattimet Whatman GF/A ja GF/C hehkutettiin platinaupokkaissa ja kalvosuodattimet poltettiin propanolin avulla kvartsiupokkaissa.

Kiintoaineen hehkutusjäännös määritettiin öljyteollisuuden, paperiteollisuuden (I), puunjalostusteollisuuden, elintarviketeollisuuden (II) ja terästehtaan jätevedestä sekä asumajätevedestä (II). Öljyteollisuuden jäteveden kiintoaineen hehkutusjäännös saatiin määritettyä vain lasikuitusuodattimilla. Kvartsiupokkaiden vakiopainotuksessa esiintyi häiriöitä, joten kalvosuodattimille ei saatu lainkaan tuloksia.

Parhaiten hehkutus onnistui terästehtaan jätevesinäytteille, mikä johtui kiintoaineen suuresta epäorgaanisten ainesten määrästä. Hehkutusjäännökset olivat 43,7-36,7 mg/l eli 57 - 67 % kiintoainemääristä. Esiselkeytetyn asumajäteveden (II) kiintoainehehkutuksen yhteydessä ei ilmennyt hankaluuksia. Hehkutusjäännökset olivat 25,2 - 41,9 mg/l eli noin 33 % kiintoaineesta.

Puunjalostus- ja paperitehtaan jätevesinäytteet sisälsivät runsaasti

kuitua ja puuhaketta, joka lasikuitusuodattimia hehkutettaessa syttyi palamaan. Kiintoaineen palaessa suodattimet käpristyivät ja kutistuivat. Tätä ei tapahtunut mukana olleelle "sokealle" suodattimelle. Näin ollen lasikuitusuodattimien tulokset ovat epätarkkoja, koska laskuissa huomioidaan vain "sokean" suodattimen painonmuutos. Elintarviketeollisuuden jäteveden kiintoaine oli suurimmaksi osaksi rasvaa, joka myös syttyi uunissa ja vahingoitti lasikuitusuodattimia.

Puunjalostustehtaan jäteveden kiintoaine oli lähes kokonaan orgaanista ainesta. Hehkutusjäännökset olivat alle prosentista muutamaan prosenttiin kiintoaineesta. Elintarviketeollisuuden näytteiden kohdalla hehekutusjäännös oli lähes sama eli 2,8 - 9,0 % kiintoaineesta. Paperitehtaan jäteveden hehkutusjäännökset olivat noin 40 % kiintoaineesta.

Kvartsiupokkaiden vakiopainottaminen osoittautui hankalaksi. Koska kvartsiupokkaat olivat painavia hehkutusjäännökseen nähden, vakiopainon tarkka määrittäminen oli tärkeää. Kun tunnin hehkutuksen jälkeen upokkaat nostettiin eksikkaattoriin jäähtymään, jäähdytysajan piti olla jopa 2,5 tuntia ennenkuin niiden paino pysyi punnittaessa vakaana. Muuten kalvosuodattimien hehkutus onnistui melko hyvin. Hehkutusaika olisi ehkä voinut olla pitempi, sillä joissakin tapauksissa hehkutusjäännösten seassa oli hieman kalvon jäännöksiä. Valmistajien ilmoittamien tuhkaprosenttien mukaan jäännökset olivat kuitenkin lopputuloksen kannalta merkityksettömiä. Kalvosuodattimien tuhkaprosentteja ei määritetty tämän tutkimuksen yhteydessä.

Taulukossa 6 on esitetty kiintoaineen hehkutusjäännöstulokset.

6. T U L O S T E N T A R K A S T E L U A

6.1 SUODATTIMIEN VERTAILU JOKAISELLA VESITYYPILLÄ ERIKSEEN

Kiintoainetulokset käsiteltiin varianssianalyysilla, jonka avulla tes-

Taulukko 6. Kiintoaineen hehkutusjäännös (mg/l) ja sen suhteellinen keskihajonta (%) määritettynä eri jätevesityypeille ja eri suodattimille (5 rinnakkaismääritystä).

Table 6. Ignited residue of suspended matter determined for different waste water samples with different filters, and relative standard deviation (5 replicate determinations).

Suodatin *Filter*	Kiintoaine *Suspended matter* mg/l	Hehkutusjäännös *Ignited residue* mg/l	Suhteellinen keskihajonta *Relative standard deviation* %
	Öljynjalostusteollisuus *Oil industry*		
Whatman GF/A	34	14	4,0
Whatman GF/C	38	13	9,4
	Paperiteollisuus (II) *Paper industry*		
Whatman GF/A	270	110	18
Whatman GF/C	318	121	5,2
S & S AE 100(12)	324	128	2,8
Sartorius S12500(12)	327	129	2,8
Nuclepore NPC 040 (0,4)	290	102	8,5
	Asumajätevesi (II) *Domestic waste water (II)*		
Whatman GF/A	93	27	3,0
Whatman GF/C	99	25	7,9
S & S AE 100 (12)	71	27	9,2
Sartorius S 12500 (12)	82	28	14
Nuclepore NPC 040	112	42	21
	Elintarviketeollisuus (II) *Food industry*		
Whatman GF/A	656	18	11
Whatman GF/C	646	24	23
S & S AE 100 (12)	643	29	29
Sartorius S 12500 (12)	638	33	22
Nuclepore NPC 040	570	52	28
	Terästeollisuus *Steel industry*		
Whatman GF/A	65	42	3,8
Whatman GF/C	66	42	1,9
S & S AE 100 (12)	64	37	10
Sartorius S 12500 (12)	66	39	3,9
Nuclepore NPC 040	66	44	6,6

tattiin, minkälainen vaikutus suodattimella oli eri vesityyppejä tutkittaessa. Nollahypoteesina oli, ettei suodattimella ole vaikutusta veden kiintoainemäärityksessä. Niissä tapauksissa, joissa nollahypoteesi hylättiin, vastahypoteesi "suodattimella on vaikutusta" jäi voimaan. Varianssianalyysillä saadut tulokset on esitetty liitteissä 5-7.

Luonnonvesien kiintoainemäärityksissä tulos riippui suodattimen laadusta (ks. liitettä 5). Seitsemässä tapauksessa yhdeksästä tutkitusta vesinäytteestä suodattimella oli erittäin merkitsevä vaikutus lopputulokseen. Kun veden kiintoainemäärä oli hyvin pieni (esim. Fiskarsinjoen veden alle 1 mg/l) suodattimella oli merkitsevä vaikutus tuloksiin. Kun kiintoainemäärä oli suuri kuten Silvolan tekoaltaan vedessä yli 150 mg/l, suodattimen vaikutus hävisi kokonaan. Tässä tapauksessa hiukkaset tukkivat osittain suodattimen huokoset muuttaen alkuperäistä huokoskokoa.

Jätevesien kiintoainemäärityksessä suodattimen laadulla ei ollut yhtä suurta merkitystä kuin luonnonvesien kohdalla (ks. liitettä 6). Vain kahdessa tapauksessa kymmenestä suodattimessa oli erittäin merkitsevä vaikutus lopputulokseen. Kysymyksessä olivat tällöin suhteellisen homogeeniset, kiintoainemääriltään verraten pienet öljyteollisuuden jätevesi ja esiselkeytetty asumajätevesi. Kolmessa tapauksessa suodattimella oli jokseenkin merkitsevä vaikutus ja yhdessä tapauksessa suuntaa antava. Neljässä tapauksessa suodattimen vaikutus oli eliminoitunut kokonaan. Näistä puunjalostusteollisuuden ja paperiteollisuuden jätevesinäytteet sisälsivät runsaasti suurikokoista haketta ja kuitua, jolloin suodattimien pinnalle muodostui "esisuodatin", joka muutti suodattimien omat ominaisuudet. Toinen elintarviketeollisuuden jätevesistä oli erittäin rasvaista. Se tukki suodattimien huokoset lähes kokonaan. Tukkeutumista tapahtui kaikilla suodattimilla niiden laadusta riippumatta, joten suodattimien väliset erot eivät päässeet esiin.

Jätevesien kiintoainetulokset testattiin myös varianssianalyysillä, jossa muuttujana oli sekä jätevesi että suodatin (ks. liitettä 7). Jäteveden laadulla oli erittäin merkitsevä ja suodattimella jokseenkin merkitsevä vaikutus lopputulokseen.

6.2 SUODATTIMIEN VERTAILU KOKO TUTKIMUSAINEISTON PERUSTEELLA

Taulukkoihin 7 ja 8 on laskettu jokaisella loppuun asti kokeilussa mukana olleella suodattimella saatu keskimääräinen kiintoainemäärä ja sen suhteellinen keskihajonta kaikki suodatukset mukaan lukien.

Taulukko 7. Luonnonvesien keskimääräiset kiintoainemäärät ja suhteelliset keskihajonnat.

Table 7. Means of suspended matter of natural waters, and relative standard deviations, with different filters.

Suodatin *Filter*	Vesinäytteiden lukumäärä *Number of water samples*	Keskimääräinen kiintoaine *Mean of suspended matter* mg/l	Suhteellinen keskihajonta *Relative standard deviation* (%)
GF/C	9	34	10
GA 6 (0,45)	8	36	7,7
M/HA (0,45)	9	37	11
S 11406 (0,45)	9	39	6,7
SS 045 (0,45)	9	40	8,2
GF/C	5	23	16
M/HA (0,45)	5	24	13
GA 6 (0,45)	5	25	8,2
SS 045 (0,45)	5	26	11
S 11406 (0,45)	5	27	7,0
NSN 045 (0,45)	5	28	4,4
NPC 040 (0,40)	5	30	7,7

Kuten taulukon 7 tulokset osoittavat nykyisen standardin SFS 3037 mukaisella lasikuitusuodattimella Whatman GF/C saatiin selvästi pienempiä tuloksia kuin kalvosuodattimilla. Myös kalvosuodattimella Millipore M/HA saatu tulos jäi pieneksi. Verrattaessa t-testillä näillä kahdella suodattimella saatuja tuloksia esimerkiksi kalvosuodattimella S 11406 saatuihin tuloksiin käyttäen hyväksi liitteen 3 arvoja, ero oli lasikuitusuodattimeen nähden jokseenkin merkitsevä ($t = 2,987$, $df = 7$[1]) ja kalvosuodattimeen M/HA nähden suuntaa antava ($t = 2,242$, $df = 7$[1]). Suodattimilla Whatman GF/C ja Millipore M/HA tulosten hajonnat olivat muita suurempia. Käytettäessä suodatinta Gelman GA 6 suodatusajat vaihtelivat odottamattomasti (ks. liitettä 1). Suodattimen rakenne oli saattanut muuttua keitettäessä. Muiden kalvosuodattimien tulokset olivat suhteellisen tasaisia sekä kiintoainemääriltään että hajonnoiltaan eikä suodattimien käsittelyssäkään ilmennyt missään työskentelyvaiheessa huomauttamista.

1) df = 7, koska Silvolan tekoaltaan tulokset jätetty huomioimatta.

Kalvosuodattimien Nuclepore NPC 040 kiintoainemäärät olivat suurimmat. Tämän suodattimen käytön etuja ovat sen keveys ja stabiilisuus. Suodatin ei sisällä liukenevia aineita eikä ole hyproskooppinen, joten se soveltuu hyvin tarkkoihin gravimetrisiin määrityksiin. Carter et al. (1976) ovat testanneet eri suodattimien stabiilisuutta ja valinneet tämän suodattimen vertaillessaan kiintoainemäärityksissä standardimenetelmää ja mikromenetelmää.

Taulukko 8. Jätevesien keskimääräiset kiintoainemäärät ja suhteelliset keskihajonnat.

Table 8. Means of suspended matter of waste waters, and relative standard deviations, with different filters.

Suodatin *Filter*	Vesinäytteiden lukumäärä *Number of water samples*	Keskimääräinen kiintoaine *Mean of suspended matter* mg/l	Suhteellinen keskihajonta *Relative standard deviation* %
GF/A	10	196	9,1
GF/C	10	214	5,1
SS AE 100 (12)	10	205	6,9
S 12500 (12)	10	213	6,9
NPC 040 (0,4)	10	199	6,2

Taulukon 8 kiintoainemäärät ja suhteelliset keskihajonnat ovat jokseenkin tasaisia. Kokeilussa mukana olleiden viirakankaiden läpi suodatetut näytteet antoivat muiden suodattimien kanssa vertailukelpoisia tuloksia vain yhdelle puunjalostusteollisuuden (sulfiitti) jätevedelle. Viiroilla saatuja tuloksia ei ole otettu taulukkoon. Muiden suodattimien välillä ei ollut selviä eroja. Tätä osoittivat jo varianssianalyysillä saadut tulokset.

Suodatusominaisuuksiltaan kalvosuodatin NPC 040 erottui selvästi muista kalvosuodattimista. Se tukkeutui helpommin ja sen läpi suodatettiin pienempiä näytemääriä. Tämän ei kuitenkaan pitäisi vaikuttaa kiintoainetulosten vertailtavuuteen (Carter et al. 1976).

Saadut tulokset osoittivat, että useilla laadultaan ja tiheydeltään erilaisilla suodattimilla voidaan saada tutkittavasta jätevedestä vertailukelpoisia tuloksia. Kiintoaineen laatu ja määrä ratkaisevat suodattimen sopivuuden.

6.3 SUODATTIMIEN VERTAILU JÄTEVEDEN HEHKUTUSJÄÄNNÖSTULOSTEN PERUSTEELLA

Jätevesien kiintoaineen hehkutus suoritettiin kaikkiaan kuudesta kiintoainenäytteestä. Hehkutuslämpötila oli 550 ± 25 °C. Hehkutusaika lasikuitusuodattimille oli 15 - 25 minuuttia ja kalvosuodattimille 1 - 1,5 tuntia.

Kalvosuodattimien hehkutus polttamalla suodatin propanolin avulla osoittautui käteväksi, joskin jonkin verran hitaammaksi kuin lasikuitusuodattimien hehkutus. Kaikkien näytteiden hehkutus onnistui samalla tavalla kiintoaineen laadusta riippumatta. Ainoana haittatekijänä sekä työskentelyn että tulosten kannalta olivat hehkutusastioina käytetyt kvartsiupokkaat. Niiden vakiopainottaminen osoittautui hankalaksi, sillä niiden painot muuttuivat herkästi. Koska kvartsiupokkaiden paino oli lisäksi suuri hehkutusjäännökseen nähden, pienetkin heitot vakiopainotuksessa vaikuttivat suuresti lopputulokseen. Virhe oli suuri, jos hehkutusjäännös oli pieni.

Lasikuitusuodattimien hehkutuksen onnistuminen riippui paljon kiintoaineen laadusta. Kuitu- ja rasvapitoiset kiintoainenäytteet syttyivät uunissa palamaan. Kiintoaineen palaessa suodattimet kutistuivat kokoon. Koska vastaavaa kutistumista ei tapahtunut "sokealle" vertailusuodattimelle, tämä heikensi lopputuloksen tarkkuutta. Lasikuitusuodattimien hehkuttamisessa on kuitenkin etuna se, että kaikissa punnitusvaiheissa pystytään käsittelemään pelkkää suodatinta. Tämä on edullista erityisesti pienien hehkutusjäännösmäärien ollessa kyseessä. Lasikuitusuodattimia ei voitu kuitenkaan hehkuttaa yhtä kauan kuin kalvosuodattimia, sillä jo tunnin hehkutuksessa suodattimet haurastuivat niin, että ne murtuivat pinseteillä käsiteltäessä. Syynä suodattimien haurastumiseen saattoi olla muhveliuunin liian korkea lämpötila. Lasikuitusuodattimille olisi turvallisempaa käyttää alhaisempaa lämpötilaa (esim. 500 ± 25 °C) ja pitempää hehkutusaikaa (esim. 2 tuntia).

7. Y H T E E N V E T O

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää markkinoilta saatavien erilaisten lasikuitu- ja kalvosuodattimien soveltuvuutta veden kiintoainemäärityksiin. Vertailukohtana pidettiin nykyisin käytössä olevaa standardia SFS 3037 "Veden kiintoaineen määritys".

Tutkimus käsitti luonnonvesien ja jätevesien kiintoainemääritykset sekä jätevesien kiintoaineen hehkutuksen. Luonnonvesille kokeiltiin kaikkiaan 22 suodatintyyppiä yhdeksällä erilaisella vesinäytteellä, jätevesille kahdeksaa suodatintyyppiä kymmenellä erilaisella vesinäytteellä. Kiintoaineen hehkutus suoritettiin kuudesta jätevesinäytteestä.

Tutkimus osoitti, että luonnonvesille soveltuvat nykyisin standardin mukaista lasikuitusuodatinta Whatman GF/C huomattavasti paremmin huokoskokoa 0,40 - 0,45 µm olevat kalvosuodattimet, joista kolmen valmistajan (Nuclepore, Sartorius ja Schleicher & Schüll) suodattimet antoivat keskenään lähes yhdenvertaisia ja muita suodattimia suurempia tuloksia kiintoainemäärissä. Suurimmat tulokset saatiin Nuclepore NPC 0,40 µm suodattimella. Sekä lasikuitusuodattimet Whatman GF/A ja GF/C että huokoskokoa 12 µm olevat kalvosuodattimet antoivat lähes samanlaisia tuloksia jätevesille. Viirakankailla saatiin edellisten kanssa vertailukelpoisia tuloksia ainoastaan yhdelle puunjalostusteollisuuden (sulfiitti) jätevedelle. Tämän tutkimuksen perusteella jätevesien kiintoainetta määritettäessä sopiva suodatin pitäisi valita suodatettavan jäteveden laadun mukaan.

Jätevesien kiintoaineen hehkutus kalvosuodattimilla osoittautui hieman hitaammaksi mutta tulosten kannalta varmemmaksi kuin lasikuitusuodattimilla. Lasikuitusuodattimilla hehkutuksen onnistuminen ja tarkkojen tulosten saaminen riippuivat kiintoaineen laadusta.

S U M M A R Y

The purpose of this study was to investigate the suitability of different available glass fiber and membrane filters for determinations of suspended matter in water. The object of comparison was the existing standard SFS 3037 "Determination of suspended matter content of water".

The study consisted of the determinations of suspended matter in natural and waste waters, and the ignition of the suspended matter of waste waters. 22 different filters for natural waters were tested with nine different water samples, and eight different filters for waste waters with ten different water samples. Ignition was carried out on samples of suspended matter from six different waste waters.

The study showed that for natural waters membrane filters with a pore size of 0,40 - 0,45 µm are more suitable than the Whatman GF/C glass fiber filter. Three filters of different manufacturers (Nuclepore, Sartorius, and Schleicher & Schüll) gave nearly equal results, but higher results than with the other filters. The highest results were obtained with the Nuclepore NPC 0,40 µm filter. The results given by the GF/A and GF/C glass fiber filters and the membrane filters with a pore size of 12 µm were all nearly uniform for waste waters. Only with one waste water from the wood-conversion industry (sulphite), we obtained comparable results by using monofilament filter fabrics. By reason of this study the filters for the determination of suspended matter of waste waters should primarily be chosen according to the quality of the waste water.

Ignition of suspended matter on membrane filters proved to be slower but gave more reliable results than that on glass fiber filters. Successful ignition on glass fiber filters and the obtaining of exact results were dependent on the quality of the suspended matter.

K I R J A L L I S U U S

Carter, M.J., Huston, M., and Logsdon II, O.J., 1976. Micromenthods for the determination of nonfilterable and filterable residues. Journ. Wat. Poll. Control. Fed. 48: 652-659.

Norsk institutt for vannforskning. 1978. Bestemmelse av suspendert tørrstoff og suspendert gløderest i avløpsvann. Oslo. Moniste.

Starck, B., Passinen, K. ja Martelin, J.E., 1970. Jäteveden kiintoainepitoisuuden määrityksessä käytettyjen suodattimien vertailu. Oy Keskuslaboratorio. Seloste 1021.

Total tørrstoff, total gløderest og total glødetap i vann, slam og sedimenter. 1979. Forslag til norsk standard. F 4764. Norges Standardiseringsforbund. Oslo.

Veden kiintoaineen määritys. 1976. SFS 3037. Suomen Standardisoimisliitto. Helsinki.

Veden pH-arvon määritys. 1979. SFS 3021. Suomen Standardisoimisliitto. Helsinki.

Veden sameuden nefelometrinen määritys. 1974. SFS 3024. Suomen Standardisoimisliitto. Helsinki.

Veden sähkönjohtavuuden määritys. 1974. SFS 3022. Suomen Standardisoimisliitto. Helsinki.

Vesianalyysitoimikunnan mietintö. 1968. Veden liuenneet ja liukenemattomat aineet. Komiteamietintö 1968: B 19.

Liite 1. Alkukarsinta. Kolmen rinnakkaisen suodatuksen tulokset jokaiselle suodatintyypille. Vesinäyte Vantaanjoesta (I), sameus 18 FTU.

Appendix 1. The first pre-experiment. Results of three replicate filtrations with each filter. Water sample from river Vantaa (I), turbidity 18 FTU.

Suodatin *Filter*	Suodatettu tilavuus *Filtration volume* ml	Suodatusaika *Filtration time* min	Kiintoaine *Suspended matter* mg/l
	Lasikuitusuodattimet		*Glass fiber filters*
GF/A	400	0,9	15,9
	390	0,8	16,3
	360	0,7	16,2
GF/B	400	0,8	16,1
	400	0,7	16,1
	420	0,9	16,0
GF/C	400	2,0	17,0
	350	1,2	16,7
	400	2,7	17,2
GF/F	405	29,5	19,6
	200	1,5	19,3
	225	2,1	20,1
G/AE	400	0,5	14,0
	400	0,4	13,9
	400	0,5	14,1
M/AP 20	400	0,8	13,7
	395	0,7	13,6
	405	0,8	13,5
S/A	410	0,4	15,8
	400	0,3	14,4
	395	0,4	15,6
S/B	380	0,3	13,7
	400	0,3	13,8
	400	0,3	13,2
SS/8	360	0,3	12,1
	390	0,3	10,2
	405	0,3	9,7
	Kalvosuodattimet		*Membrane filters*
N 020	ei läpäissyt (3 rinnakkaista)		*became blocked (3 replicates)*
N 080	125	17,0	24,0
	100	6,0	20,5
	100	4,3	21,0

Liite 1. (jatkoa)

Suodatin *Filter*	Suodatettu tilavuus *Filtration volume* ml	Suodatusaika *Filtration time* min	Kiintoaine *Suspended matter* mg/l
N 100	100	15,0	21,2
	100	17,2	26,7
	55	5,0	24,7
M/HA (0,45)	100	2,0	22,1
	150	6,0	21,2
	100	2,3	22,4
M/AA (0,8)	300	0,5	13,3
	rikki	*broken*	–
	400	0,5	12,9
M/RA (1,2)	400	28,0	17,7
	250	6,0	18,1
	190	0,5	16,8
GA 6 (0,45)	110	1,0	21,4
	250	17,0	21,1
	150	3,0	20,3
GA 4 (0,80)	160	11,0	22,9
	100	2,5	19,7
	105	3,0	20,1
S 11406 (0,45)	100	2,0	22,6
	150	5,0	21,5
	110	2,0	19,3
S 11305 (0,6)	150	2,5	20,8
	100	2,0	29,2
	100	1,5	20,2
S 12500 (12,0)	200	0,5	17,4
	300	4,5	19,0
	250	6,0	19,9
SS 045	100	2,2	26,3
	75	0,7	23,2
	80	1,3	23,4
GN 6 (0,45)	100	10,0	21,3
	60	3,0	18,7
	65	4,0	14,8

Liite 2. Toinen karsintavaihe. Kolmen rinnakkaisen suodatuksen tulokset jokaiselle suodatintyypille. Vesinäytteet Silvolan tekoaltaasta ja Tuusulanjärvestä, sameudet 126 FTU ja 15 FTU.

Appendix 2. The second pre-experiment. Results of three replicate filtrations with each filter. Water sample from Silvola reservoir and lake Tuusula, turbidity 126 FTU and 15 FTU respectively.

Suodatin *Filter*	Suodatus-tilavuus *Filtration volume* ml	Suodatusaika *Filtration time* min	Kiintoaine *Suspended matter* mg/l
	Lasikuitusuodattimet *Glass fiber filters*	Silvolan tekoallas *Silvola reservoir*	
GF/A	100	5	185
	100	0,7	139
	100	0,5	139
GF/C	105	5,2	156
	50	0,3	160
	50	0,2	146
GF/F	60	1,0	164
	50	0,7	162
	54	0,7	154
S/A	54	0,2	128
	100	0,2	137
	175	8,5	150
	Kalvosuodattimet *Membrane filters*	Silvolan tekoallas *Silvola reservoir*	
N 080 (0,8)	30	0,7	149
	38	1,5	161
	50	2,7	160
N 100 (1,0)	64	7,6	158
	50	4,7	162
	30	1,7	168
M/HA (0,45)	30	0,3	159
	54	1,5	158
	50	1,1	161
M/AA (0,8)	55	1,0	155
	53	1,0	157
	56	1,1	161
GA 6 (0,45)	50	4,5	158
	30	0,7	158
	50	2,2	158
GA 4 (0,8)	60	2,3	158
	50	1,5	156
	54	1,7	157

Liite 2. (jatkoa)

Suodatin *Filter*	Suodatus-tilavuus *Filtration volume* ml	Suodatusaika *Filtration time* min	Kiintoaine *Suspended matter* mg/l
	Lasikuitusuodattimet *Glass fiber filters*	Tuusulan järvi *Lake Tuusula*	
GF/A	410	0,3	2,7
	400	0,3	2,8
	500	0,5	2,8
GF/C	500	0,5	4,8
	500	0,5	4,7
	500	0,5	5,2
GF/F	500	1,6	7,5
	400	1,0	6,2
	450	1,3	7,2
S/A	500	0,3	2,9
	500	0,3	2,7
	500	0,3	2,8
	Kalvosuodattimet *Membrane filters*	Tuusulanjärvi *Lake Tuusula*	
N 080	100	4,3	9,0
	100	3,0	8,1
	95	2,0	6,4
N 100	138	14,0	10,3
	90	1,3	7,9
	100	2,5	9,0
M/HA (0,45)	110	0,4	7,6
	160	0,7	9,6
	130	4,0	13,5
M/AA (0,8)	110	0,2	7,0
	250	0,3	5,4
	400	0,6	6,6
GA 6 (0,45)	96	0,3	12,5
	310	3,0	11,3
	290	1,3	12,4
GA 4 (0,8)	280	1,0	12,4
	345	-	12,7
	345	4,7	13,2

Liite 3. Veden kiintoaine (mg/l) ja sen suhteellinen keskihajonta (%) määritettynä eri luonnonvesille ja eri suodattimille (n rinnakkaismääritysten lukumäärä).

Appendix 3. Suspended matter content (mg/l) of water determined with different filters for different natural waters, and relative standard deviation (%) (n replicate determinations).

Näyte *Sample* / Suodatin *Filter*	Fiskarsinjoki *River Fiskars*	Vanjoki *River Van*	Lohjanjärvi *Lake Lohja*	Tuusulanjärvi (I) *Lake Tuusula*	Tuusulanjärvi (II) *Lake Tuusula*	Kyläsaari (merivesi) *(sea water)*	Vantaanjoki (I) *River Vantaa*	Vantaanjoki (II) *River Vantaa*	Silvolan tekoallas *Silvola reservoir*
Sameus, FTU *Turbidity*	1,1	1,5	9,5	15	15	13	18	40	126
n	5	5	5	3	5	5	3	5	3
Whatman GF/C	0,7±29%	1,5±13%	1,6±25%	4,9±4,1%	2,3±7,9%	10,2±23%	17,0±1,2%	79±2,5%	154±4,7%
Millipore HA (0,45)	0,3±166%	1,7±29%	6,7±11%	8,6±15%	10,5±16%	15,1±6,6%	21,9±2,7%	73±4,4%	160±0,8%
Gelman GA 6 (0,45)	0,4±75%	2,4±12%	8,5±9,3%		12,2±10%	14,0±7,8%	18,2±18%	74±3,4%	158±0,1%
Sartorius 11406 (0,45)	0,6±50%	2,4±8,3%	7,0±12%	14,5±7,6%	11,3±9,6%	18,9±7,0%	21,1±8,0%	78±1,4%	160±0,4%
S & S SS 045	0,5±75%	2,8±21%	7,8±12%	15,7±4,5%	13,8±11%	17,6±6,9%	24,3±7,0%	77±2,1%	157±1,1%
Nuclepore NSN 0,45	0,6±50%	2,4±4,2%	6,6±6,2%			21,0±3,8%		80±3,6%	
Nuclepore NPC 040	1,3±24%	2,7±7,4%	9,5±13%			20,6±6,7%		87±3,5%	

Liite 4. Veden kiintoaine (mg/l) ja sen suhteellinen keskihajonta (%) määritettynä eri jätevesityypeille ja suodattimille (5 rinnakkaismääritystä).

Appendix 4. Suspended matter content (mg/l) of water determined with different filters for different waste waters, and relative standard deviation (5 replicate determinations).

Näyte *Sample*	Paperiteollisuus I *Paper industry*	Paperiteollisuus II *Paper industry*	Selluloosateollisuus (sulfaatti) *Cellulose industry (sulphate)*	Puunjalostusteollisuus (sulfiitti) *Wood-conversion industry (sulphite)*	Asumajätevesi I *Domestic waste water*	Asumajätevesi II *Domestic waste water*	Terästeollisuus *Steel industry*	Öljynjalostus teollisuus *Oil industry*	Elintarviketeollisuus I *Food industry*	Elintarviketeollisuus II *Food industry*
Sameus, FTU *Turbidity*	35	75	86	44	28	72	22	25	38	320
pH	9,9	5,3	10,3	3,9	7,5	7,7	7,1	7,3	7,9	6,7
γ_{25} mS/m	40	18	58	22	64	59	620	525	77	185
Suodatin *Filter*										
Whatman GF/A	156±11%	270±23%	358±32%	203±1,7%	85±5,0%	93±8,7	65±0,9%	34±2,3%	42±0,2%	656±6,5%
Whatman GF/C	152±13%	318±5%	479±8,0%	210±3,6%	92±8,5%	99±2,4%	66±1,2%	38±2,1%	43±1,4%	646±6,6%
SS AE 100 (12)	147±18%	324±2,7%	446±13%	214±2,8%	72±4,8%	71±8,2%	64±3,3%	26±3,5%	41±1,7%	643±11%
S 12500 (12)	166±3,8%	327±2,3%	494±8,6%	217±3,9%	73±8,8%	82±14%	66±0,4%	26±7,4%	42±4,8%	638±15%
NPC 040	174±11%	290±4,7%	395±7,1%	220±7,8	86±9,3%	112±3,1%	66±5,0%	39±1,8%	43±4,6%	570±7,8%
V 01				212±5,6%		16±9,9%	56±8,6%		37±4,6%	362±18%
V 10				213±4,3%		10±14%				
V 70				230±4,4%		3,1±16%			1)	1)

1) Sintteri tukkeutui *Sinter became blocked*

Liite 5. Varianssianalyysillä saadut tulokset. Suodattimen vaikutus erityyppisten luonnonvesien suodatustulokseen.
Appendix 5. Results of the analysis of variance. Eftect of different filters on filtration results of different natural waters.

Vesityyppi *Water type*	Varianssin lähde *Source of variance*	Vapausaste *Degree of freedom*	F-arvo *F-value*
Vantaanjoki I *River Vantaa*	S [1)] J	4 10	$15,68^{xxx}$
Silvolan tekoallas *Silvola reservoir*	S J	4 9	1,37
Tuusulanjärvi I *Lake Tuusula*	S J	4 10	$14,23^{xxx}$
Tuusulanjärvi II *Lake Tuusula*	S J	4 20	$32,61^{xxx}$
Kyläsaari (merivesi) *(sea water)*	S J	6 28	$10,48^{xxx}$
Lohjanjärvi *Lake Lohja*	S J	6 28	$30,23^{xxx}$
Vanjoki *River Van*	S J	6 28	$11,62^{xxx}$
Vantaanjoki II *River Vantaa*	S J	6 28	$17,42^{xxx}$
Fiskarsinjoki *River Fiskars*	S J	6 28	$3,97^{xx}$

1) S = Suodatin *Filter*
J = Jäännös *Residual*

H_o = Suodattimella ei ole vaikutusta *Filter has no effect on result*

H_1 = Suodattimella on vaikutusta *Filter has effect on result*

xxx = H_o hylätään riskitasolla 0,1 % *Ho is rejected at significance level 0,1 %*

xx = H_o hylätään riskitasolla 1 % *Ho is rejected at significance level 1 %*

Liite 6. Varianssianalyysillä saadut tulokset. Suodattimen vaikutus erityyppisten jätevesien suodatustulokseen.
Appendix 6. Results of the analysis of variance. Effect of different filters on filtration results of different waste waters.

Vesityyppi *Water type*	Varianssin lähde *Source of variance*	Vapausaste *Degree of freedom*	F-arvo *F-value*
Öljyteollisuus *Oil industry*	S [1)] J [1)]	4 20	$7,49^{xxx}$
Asumajätevesi I *Domestic waste water*	S J	4 20	$3,32^{x}$
Selluloosateoll. (sulfaatti) *Cellulose industry (sulphate)*	S J	4 20	$3,96^{x}$
Paperiteollisuus I *Paper industry*	S J	4 20	$3,37^{x}$
Asumajätevesi II *Domestic waste water*	S J	4 20	$25,16^{xxx}$
Puunjalostusteollisuus *Wood-conversion industry*	S J	4 20	$2,35^{o}$
Elintarviketeollisuus I *Food industry*	S J	4 20	1,41
Elintarviketeollisuus II *Food industry*	S J	4 20	1,34
Paperiteollisuus II *Paper industry*	S J	4 20	0,37
Terästeollisuus *Steel industry*	S J	4 20	0,65

1) S = Suodatin — *Filter*
J = Jäännös — *Residual*
H_o = Suodattimella ei ole vaikutusta — *Filter has no effect on result*
H_1 = Suodattimella on vaikutusta — *Filter has effect on result*
xxx= Ho hylätään riskitasolla 0,1 % — *Ho is rejected at significance level 0,1 %*
x = Ho hylätään riskitasolla 5 % — *Ho is rejected at significance level 5 %*
o = Ho hylätään riskitasolla 10 % — *Ho is rejected at significance level 10 %*

Liite 7. Varianssianalyysillä saadut tulokset. Suodattimen ja jätevesityypin vaikutus veden kiintoainemäärityksessä.

Appendix 7. Results of the analysis of variance. Effect of filter and water type on the determination of suspended matter of water.

Varianssin lähde	*Sourse of variance*	Vapausaste *Degree of freedom*	F-arvo *F-value*
Vesityyppi	*Water type*	9	842,44^{xxx}
Suodatin	*Filter*	4	2,72^{x}
Kokonaisvaikutus *Total effect*		36	2,38^{xxx}
Jäännös	*Residual*	200	

H_o = Suodattimella ja vesityypillä ei ole vaikutusta
Filter and water type have no effect on result

H_1 = Suodattimella ja vesityypillä on vaikutusta
Filter and water type have effect on result

xxx = Ho hylätään riskitasolla 0,1 %
Ho is rejected at significance level 0,1 %

x = Ho hylätään riskitasolla 5 %
Ho is rejected at significance level 5 %

Simo Isoaho
Ritva Niemi
Pirjo Lihtamo

VEDEN KLORIDIPITOISUUDEN MÄÄRITYS

Neljän määritysmenetelmän vertailu erilaisilla luonnonvesillä

English summary: Determination of chloride content of water. Comparison of four methods with different natural waters

S I S Ä L L Y S L U E T T E L O

1 J O H D A N T O

Kloridin määritysmenetelmien vertailun tarkoituksena oli selvittää, mikä tai mitkä menetelmät soveltuisivat parhaiten standardisoitaviksi. Tutkimus suunniteltiin siten, että vertailu voitiin suorittaa tilastomatemaattisesti.

Yleinen standardisoimisperiaate asettaa standardisoitavan menetelmän ominaisuuksille mm. seuraavia vaatimuksia:

- menetelmällä saadaan luotettavia ja vertailukelpoisia tuloksia
- menetelmää voidaan soveltaa tarpeeksi laajalle käyttöalueelle (eri pitoisuusalueet, erityyppiset vedet)
- menetelmästä on oltava riittävän laaja käyttökokemus
- menetelmän on oltava mahdollisimman yksinkertainen, jotta se voidaan toteuttaa sekä teknisesti että taloudellisesti mahdollisimman monessa laboratoriossa
- menetelmän on sovelluttava työturvallisuuden ja ympäristönsuojelun kannalta yleiseen ja jatkuvaan käyttöön.

2 N Ä Y T T E E T

Tutkimus suoritettiin 40 luonnonvesinäytteellä, jotka olivat peräisin eri puolilta Suomea. Näytteet käsittivät sade-, hule-, pohja-, joki- ja järvivettä. Kustakin näytteestä mitattiin väriluku (Pt mg/l) komparaattorilla (SFS 3023) ja sameus (FTU) nefelometrisesti (SFS 3024). Kloridipitoisuus määritettiin vesinäytteistä sekä tislattuun ja ioninvaihdettuun veteen valmistetuista standardinäytteistä samanaikaisesti neljällä eri menetelmällä. Suurimmasta osasta näytteitä tehtiin viisi rinnakkaismääritystä. Standardinäytteistä ja näytteistä numero 21, 26 ja 40 tehtiin kymmenen rinnakkaismääritystä (ks. liitettä 1).

3 M E N E T E L M Ä T

3.1 MENETELMIEN PERIAATTEET

Makean veden tutkimuksissa tavallisimmin esiintyvät kloridipitoi-

suudet ovat 1...10 mg/l. Tällä pitoisuusalueella yleisimmin käytetyt menetelmät perustuvat fotometrisiin tai titrimetrisiin määrityksiin. Useimmiten näiden menetelmien sovellutukset poikkeavat toisistaan käytettyjen reagenssien suhteen. Tutkimuksen kohteeksi valittiin seuraavat neljä menetelmää:

Menetelmä A: Potentiometrinen titraus (Sveriges standardiserings-komission 1976)

Typpihapolla happamaksi tehdyn näytteen kloridi-ionit titrattiin hopeanitraattiliuoksella (0,014 mol/l $AgNO_3$). Titrauksen aikana tapahtuneet potentiaalin muutokset todettiin volttimittariin liitetyillä hopeaelektrodilla ja elohopea-elohopea(I)sulfaattielektrodilla. Ekvivalenttikohdalla tapahtui suurin potentiaalin muutos hopeanitraattiliuoksen pientä vakiolisäystä kohti. Menetelmän on ilmoitettu soveltuvan veden kloridipitoisuuden suoraan määrittämiseen alueella 1... 100 mg/l.

Kokeilun kohteena ollut menetelmä A on periaatteeltaan sama kuin menetelmät, jotka on esitetty esim. kirjoissa "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 1975" ja "Chemical Analysis of Fresh Waters 1969".

Menetelmä B: Merkurimetrinen titraus (Vesianalyysitoimikunnan mietintö 1968).

Kloridi-ionit titrattiin typpihapolla happamaksi tehdystä näytteestä elohopeanitraattiliuoksella (0,014 mol/l $Hg(NO_3)_2$). Indikaattorina käytettiin difenyylikarbatsoonin ja bromfenolisinin seosta. Titrauksen loppukohdalla muodostui sinivioletti elohopeadifenyylikarbatsoonikompleksiyhdiste. Bromfenolisini toimi indikaattorina säädettäessä näytteen pH sopivaksi.

Tässä vertailussa käytetyn menetelmän B kanssa periaatteeltaan samanlainen menetelmä on esitetty esim. kirjoissa "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung 1968", "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 1975" ja "Annual Book of ASTM Standards 1978".

Menetelmä C: Manuaalinen fotometrinen määritys (Koroleff 1975)

Reagensseina käytettiin elohopeatiosyanaattia ($Hg(SCN)_2$ etanolissa) ja rautanitraattia ($Fe(NO_3)_3$ perkloorihapossa). Kloridi-ionit vapauttivat elohopeatiosyanaattiliuoksesta tiosyanaatti-ioneja. Nämä edelleen muodostivat rauta(III)ionien kanssa oranssinruskean rautatiosyanaatti-kompleksiyhdisteen, jonka määrä oli verrannollinen kloridipitoisuuteen. Muodostuneen kompleksiyhdisteen intensiteetti mitattiin aallonpituudella 460 nm. Menetelmällä on ilmoitettu voitavan suoraan määrittää kloridipitoisuus alueella 0,05... 5 mg/l.

F. Koroleffin soveltamassa menetelmässä C viitataan Iwasakin ym. 1952 ja Zallin ym. 1956 julkaisuihin.

Menetelmä D: Fotometrinen määritys autoanalysaattorilla (Henriksen 1969).

Reagensseina käytettiin elohopeatiosyanaattia ($Hg(SCN)_2$ tislatussa vedessä) ja rauta-ammoniumsulfaattia ($FeNH_4(SO_4)_2$ typpihapossa). Menetelmän D periaate on muutoin sama kuin menetelmän C, paitsi että muodostuneen rautatiosyanaatti-kompleksiyhdisteen intensiteetti mitattiin aallonpituudella 480 nm. Käyttöalueeksi suorassa määrityksessä on ilmoitettu 0,5...10 mg/l.

Periaatteeltaan menetelmän D kaltainen menetelmä löytyy mm. kirjallisuuslähteistä "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 1975" ja "EPA: Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes 1979".

3.2 SUORITUSTEN TARKASTELUA

Menetelmät A ja B (titrimetriset määritykset)

Titrimetrisissä määrityksissä (A potentiometrinen ja B merkurimetrinen menetelmä) käytettiin mäntäbyrettejä, joista saatavan yhden liuostipan tilavuus oli noin 0,02 ml. Potentiometrisessä määrityksessä volttimittarin lukematarkkuus oli 0,1 mV.

Potentiometrisessä titrauksessa käytettiin hopeasauvaa mittaavana elektrodina ja elohopea-elohopea(I)sulfaattielektrodia referenssielektrodina. Hopeanitraattilisäysten jälkeen kesti suhteellisen kauan mittarin mV-lukeman tasaantuminen. Yhden titrauksen suorittaminen kesti pitoisuudesta riippuen 5...8 minuuttia.

Tutkimuksessa määritysohjeena käytetyssä ruotsalaisessa standardiehdotuksessa (menetelmä A) on ilmoitettu pienimmäksi määritettäväksi kloridipitoisuudeksi 1 mg/l. Tämän tutkimuksen yhteydessä ei pystytty määrittämään suoraan kloridipitoisuuksia, jotka olivat alle 1 mg/l. Sen tähden liitteen 1 tulostaulukosta puuttuvat sade- ja huleveden kloriditulokset potentiometrisen menetelmän osalta. Suoritettujen kokeiden perusteella alarajaksi tällä menetelmällä saatiin noin 2 mg/l. Sitä pienempien pitoisuuksien määrittämiseen voitaisiin käyttää apuna nk. lisäysmenetelmää, kuten vastaavassa tanskalaisessa standardiehdotuksessa (Dansk Standardiseringsråd 1975) on esitetty. Lisäysmenetelmällä on ilmoitettu voitavan määrittää noin 0,5 mg/l kloridia.

Menetelmän B suorituksessa oli erityisesti kiinnitettävä huomiota näytteen pH-arvon säätämiseen 2,5:een, sillä kirjallisuudessa ilmoitetaan jo 0,1 pH-yksikön eron välillä 2,1...2,8 aiheuttavan 1 % virheen tulokseen.

Merkurimetrisen titrauksen ohjeena käytetyssä lähteessä ei mainita määrityksen alarajaa. Sen sijaan ohjekirjan "Deutsche Einheitsverfahren..." vastaavassa määritysohjeessa merkurimetrisellä titrauksella ilmoitetaan voitavan määrittää kloridipitoisuuksia, jotka ovat yli 10 mg/l. Suoritetussa vertailututkimuksessa menetelmää B käytettiin mittaamaan kloridipitoisuuksia noin 1 mg/l:sta ylöspäin.

Titrattaessa menetelmän B mukaisesti oli ekvivalenttikohdalla tapahtuvan värimuutoksen näkeminen melko hankalaa. Värillisissä ja sameissa näytteissä oli violetin värin havaitseminen mahdollista useinkin vain sekoituksen aiheuttamassa vaahdossa näytteen pinnalla. Värin havaitsemiseen vaikuttavat yleensä myös valaistusolosuhteet ja havainnoitsijan näkökyky. Näiden tekijöiden eliminoiminen käytännössä on vaikea toteuttaa.

Menetelmät C ja D (fotometriset määritykset)

Fotometrisissä määrityksissä kloridipitoisuus luettiin vertailukäyrältä. Menetelmää C (manuaalinen menetelmä) käytettäessä vertailukäyrä tehtiin ennen varsinaisten näytteiden analysointia tunnettujen standardiliuosten avulla. Sen jälkeen vertailukäyrä tarkistettiin kunkin mittauskerran yhteydessä jollakin tunnetulla standardiliuoksella. Menetelmän C mukaan määritettäessä valmistettiin jokaisesta näytteestä nk. sokeanäyte värin ja sameuden mahdollisesti aiheuttaman absorbanssin eliminoimiseksi. Sokeanäytettä käsiteltiin samalla tavalla kuin varsinaista näytettä paitsi, että merkuritiosyanaattiliuoksen sijasta näytteeseen lisättiin etanolia.

Menetelmässä C käytetty etanolireagenssi jouduttiin tutkimuksen loppupuolella vaihtamaan uuteen etanolierään. Koska vasta tulosten tarkastelun yhteydessä havaittiin uuden etanolin aiheuttaneen tuloksiin suuria poikkeamia muihin tuloksiin verrattuna, ei tarvittavia korjauksia voitu enää tehdä. Tästä syystä liitteen 1 tulostaulukosta on jätetty pois menetelmän C kohdalta kymmenen viimeisen näytteen kloriditulokset.

Menetelmässä C on ilmoitettu pienimmäksi määritettäväksi kloridipitoisuudeksi 0,05 mg/l. Näin pieniä pitoisuuksia ei tutkittavissa näytteissä havaittu. Pienimmät pitoisuudet olivat 0,5...1 mg/l. Ainakin tällä alueella olevia kloridipitoisuuksia pystyttiin menetelmän C avulla määrittämään.

Menetelmää D (automaattinen menetelmä) käytettäessä valmistettiin kunakin mittauskertana uusi vertailukäyrä. Menetelmällä D pystyttiin analysoimaan kaikki tutkimuksen kohteena olleet näytteet, myös sellaiset, joiden kloridipitoisuudet olivat välillä 0,5...1 mg/l. Menetelmän D mukaan analysoitaessa värin ja mahdollisesti sameuden aiheuttama häiritsevä vaikutus eliminoitiin sokeanäytteen avulla näytteistä, joiden väriluku oli 100 (Pt mg/l) tai suurempi. Automaattisessa menetelmässä sokeanäytteeseen lisättiin rauta-ammoniumsulfaattia lukuunottamatta samat reagenssit kuin varsinaiseen näytteeseen.

4 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELUA

4.1 YLEISTÄ

Saaduista kloridituloksista laskettiin kunkin menetelmän ja näytteen osalta rinnakkaismääritysten keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Lisäksi laskettiin samalle näytteelle eri menetelmillä saatujen kloridipitoisuuksien keskiarvo ja kullakin menetelmällä saadun kloridipitoisuuden prosentuaalinen poikkeama tästä keskiarvosta, jonka oletettiin olevan lähimpänä näytteen todellista kloridipitoisuutta eli ns. "oikeaa" arvoa. Kloriditulokset sekä näytteiden väriluvut ja sameusarvot esitetään liitteessä 1.

Menetelmien soveltuvuuden arvioinnissa menetelmien tarkkuutta, toistettavuutta ja toistuvuutta pidetään tärkeimpinä osoittimina. Suomen Standardisoimisliiton v. 1977 julkaisemassa käsikirjassa "Suureet ja yksiköt. Mittaustulokset" tarkkuudella tarkoitetaan saadun tuloksen ja "oikean" arvon yhteensopivuutta. Toistuvuudella tarkoitetaan rinnakkaismäärityksissä saatujen tulosten yhteensopivuutta. Tätä ilmiötä kuvaa suhteellinen keskihajonta. Toistettavuudella tarkoitetaan eri olosuhteissa, eri havaitsijain, eri laitteistoin ja menetelmin sekä eri laboratorioissa saatujen tulosten yhteensopivuutta. Suhteellinen keskihajonta kuvaa myös tätä käsitettä. Kunkin menetelmän toistettavuutta ei tämän tutkimuksen yhteydessä selvitetty. Toistettavuuden määrittäminen olisi vaatinut vertailunäytetutkimuksen järjestämisen useiden laboratorioiden kesken, mihin tässä yhteydessä ei ollut mahdollisuutta. Kunkin menetelmän tarkkuutta ja toistuvuutta kuvaavat suureet esitetään liitteessä 1.

Menetelmien välisiä mahdollisia eroja tutkittiin tilastomatemaattisesti t-testin ja varianssianalyysin avulla (Mäkinen 1974). Tätä varten tulosaineisto ryhmiteltiin kloridipitoisuuden, väriluvun, sameuden ja vesityypin mukaan. t-testin avulla verrattiin vuorotellen kahta menetelmää kussakin ryhmittelyluokassa. Varianssianalyysillä selvitettiin, erosivatko kaikki neljä menetelmää toisistaan jossakin ryhmittelyluokassa. t-testiin olisi voitu valita vain varianssianalyysin antamien tulosten perusteella merkittävät ryhmittelyluokat. Suoritetussa tutkimuksessa käytettiin kuitenkin t-testiä kaikissa ryhmittelyluokissa, koska se ei aiheuttanut tietokoneella

laskien olennaisesti lisätyötä. Tilastomatemaattisen tarkastelun tulokset esitetään liitteessä 2.

Varianssianalyysin ja t-testin nollahypoteesinä oli väittämä, että menetelmien välillä ei ollut eroa. Liitteessä 2 ilmoitetut prosenttiluvut ilmaisevat riskitason, jolla nollahypoteesi voitiin hylätä. Mitä suurempi oli riskitasoprosentti, sitä suuremmalla luotettavuudella nollahypoteesi piti paikkansa. Riskitasoihin 10 %, 5 %, 1 % ja 0,1 % liittyvät yleisesti käytössä olevat ilmaisut vastaavassa järjestyksessä: menetelmien ero suuntaa antava, ero jokseenkin merkitsevä, ero merkitsevä ja ero erittäin merkitsevä.

4.2 MENETELMIEN TOISTUVUUS JA TARKKUUS

Liitteessä 1 esitetyt suhteelliset keskihajonnat kuvaavat kunkin menetelmän toistuvuutta. Menetelmällä B saatujen tulosten suhteelliset keskihajonnat olivat yhtä määritystä lukuunottamatta pienempiä kuin 2 %. Menetelmän B toistuvuutta voitiin tällä perusteella pitää erittäin hyvänä. Menetelmien A, C ja D toistuvuus oli myös hyvä, sillä suurin osa suhteellisista keskihajonnoista jäi pienemmäksi kuin 5 %. Rinnakkaistulosten hajonta oli hieman suurempi sellaisten näytteiden kohdalla, joiden kloridipitoisuus oli alle 2 mg/l.

Menetelmien tarkkuutta kuvaamaan laskettiin kullakin menetelmällä saatujen tulosten keskiarvon prosentuaalinen poikkeama "oikeasta" kloridipitoisuudesta (ks. liitettä 1). Kaikki tulokset huomioonottaen korkeintaan ±5 % oletetusta "oikeasta" arvosta poikkesi 78 % menetelmällä A, 72 % menetelmällä B, 61 % menetelmällä C ja 75 % menetelmällä D saaduista tuloksista. Enintään ±10 % "oikeasta" arvosta poikkesi 95 % menetelmällä A, 87 % menetelmällä B, 91 % menetelmällä C ja 100 % menetelmällä D määritetyistä kloridipitoisuuksista. Suurimmat erot oletetun todellisen ja havaitun pitoisuuden välillä olivat menetelmillä B ja C saaduissa tuloksissa näytteistä, jotka olivat hyvin värillisiä (väriluku yli 200 Pt mg/l) ja jotka sisälsivät vähän kloridia (alle 3 mg/l).

Tarkasteltaessa menetelmien tarkkuutta pitoisuusalueittain havaittiin, että enintään ±5 % "oikeasta" kloridipitoisuudesta poikkesi 87 % menetelmällä A, 87 % menetelmällä B, 63 % menetelmällä C ja

77 % menetelmällä D saaduista tuloksista silloin, kun kloridipitoisuus oli vähintään 3 mg/l. Enintään ±10 % "oikeasta" arvosta tällä pitoisuusalueella poikkesivat kaikki eri menetelmillä saadut tulokset. Kun kloridipitoisuus oli pienempi kuin 3 mg/l, kaikilla menetelmillä saaduista tuloksista muutamat poikkesivat enemmän kuin ±10 % "oikeasta" arvosta. Huonoin tarkkuus tällä pitoisuusalueella oli merkurimetrisellä titrausmenetelmällä ja paras tarkkuus automaattisella fotometrisellä menetelmällä.

4.3 MENETELMIEN VÄLISET EROT

t-testin avulla suoritettu tulosten tarkastelu esitetään liitteen 2 taulukossa 1. Tarkasteltaessa riskitasoja eri ryhmittelyluokissa voitiin menetelmien välillä havaita seuraavissa kappaleissa esitettyjä eroja.

Kloridipitoisuuden ollessa enintään 3 mg/l menetelmä B antoi merkitsevästi suurempia pitoisuuksia kuin menetelmä A ja erittäin merkitsevästi suurempia pitoisuuksia kuin menetelmä C ja suuntaa antavasti suurempia pitoisuuksia kuin menetelmä D. Kloridipitoisuuden ollessa enintään 3 mg/l menetelmällä C saatiin jokseenkin merkitsevästi pienempiä tuloksia kuin menetelmällä D. Pitoisuuden ollessa suurempi kuin 3 mg/l ja pienempi tai yhtäsuuri kuin 7,5 mg/l menetelmällä B saatiin jokseenkin merkitsevästi suurempia tuloksia kuin menetelmällä C.

Väriluvun ollessa suurempi kuin 50 ja pienempi tai yhtäsuuri kuin 100 (Pt mg/l) menetelmä B antoi jokseenkin merkitsevästi suurempia kloridipitoisuuksia kuin menetelmä C. Kun väriluku oli suurempi kuin 100 (Pt mg/l) ja kloridipitoisuus pieni (tutkituissa näytteissä alle 3 mg/l), menetelmä B antoi erittäin merkitsevästi suurempia tuloksia kuin muut menetelmät. Samoja näytteitä tarkasteltaessa menetelmällä A saatiin suuntaa antavasti suurempia pitoisuuksia kuin menetelmällä C ja jokseenkin merkitsevästi pienempiä tuloksia kuin menetelmällä D. Samoin manuaalisen ja automaattisen fotometrisen menetelmän ero tämäntyyppisillä näytteillä oli erittäin merkitsevä autoanalysaattorilla saatujen tulosten ollessa manuaalisesti mitattuja tuloksia suurempia.

Näytteiden sameuden ja vesityypin mukaan t-testillä tarkastelluissa ryhmittelyluokissa ei havaittu tulosten välillä merkittäviä eroja.

Koko tutkimusaineistoa t-testin avulla tarkasteltaessa havaittiin suuntaa antava ero menetelmillä B ja C saatujen tulosten välillä.

Varianssianalyysillä lasketut riskitasot eri ryhmittelyluokissa esitetään liitteen 2 taulukossa 2. Koko tutkimusaineisto huomioonottaen menetelmien välillä ei ollut merkittävää eroa. Myöskään sameuden ja vesityypin perusteella ryhmitellyissä luokissa menetelmien välillä ei ollut mainittavia eroja. Sen sijaan menetelmien välillä oli eroa erittäin merkitsevästi, kun näytteiden kloridipitoisuus oli pienempi tai yhtäsuuri kuin 3 mg/l. Menetelmät erosivat toisistaan myös erittäin merkitsevästi pienissä kloridipitoisuuksissa, kun lisäksi väriluku oli suurempi kuin 100 (Pt mg/l). Näytteiden väriluvun ollessa suurempi kuin 50 ja pienempi tai yhtäsuuri kuin 100 (Pt mg/l) menetelmien välillä oli suuntaa antava ero.

4.4 MENETELMIEN SOVELTUVUUS STANDARDIMENETELMIKSI

Standardisoitavalle menetelmälle johdanto-osassa asetettujen vaatimusten toteutumisesta voidaan saatujen tulosten perusteella esittää seuraavaa:

Menetelmien luotettavuutta pyrittiin mittaamaan laskemalla menetelmien toistuvuutta ja tarkkuutta. Toistuvuus kaikilla menetelmillä oli hyvä. Samoin tarkkuuden voidaan katsoa olevan riittävän hyvä kaikilla menetelmillä määritettäessä kloridipitoisuuksia, jotka olivat suurempia kuin 3 mg/l. Tätä pienempiä pitoisuuksia määritettäessä fotometriset menetelmät olivat tarkimpia. Titrausmenetelmien tarkkuus ei ollut riittävä pienille kloridipitoisuuksille. Tarkkuutta ja toistuvuutta arvioitaessa vertailukohteena käytettiin artikkeleja "Accuracy of Determination of Chloride in River Waters" (Water Research Centre 1979) ja "Vesianalyysien tulostaminen ja tulosten merkitsevyyden arviointi" (Haapala 1978).

Eri menetelmillä saatuja kloridipitoisuuksia toisiinsa verrattaessa (t-testi- ja varianssianalyysitulokset) havaittiin, että koko tutkimusaineisto huomioonottaen menetelmien välillä ei ollut eroja. Mene-

telmien välille ei myöskään muodostunut eroja, kun tulokset ryhmiteltiin sameusarvojen ja vesityyppien mukaan. Sen sijaan suurimmat erot ilmenivät kloridipitoisuuden ja väriluvun mukaan ryhmitellyissä tuloksissa. Näissä ryhmittelyluokissa menetelmä B (merkurimetrinen titrausmenetelmä) poikkesi eniten muista menetelmistä silloin, kun kloridipitoisuus oli korkeintaan 3 mg/l, ja kun väriluku oli suurempi kuin 100 (Pt mg/l) ja samanaikaisesti kloridipitoisuus pieni.

Tämän tutkimuksen perusteella ei voida sanoa, miten laajalle käyttöalueelle vertailun kohteena olevat menetelmät soveltuvat. Tutkittujen näytteiden kloridipitoisuusalue oli 0...18 mg/l. Näytteistä 14 sisälsi kloridia enintään 3 mg/l, 21 näytteen kloridipitoisuus oli suurempi kuin 3 mg/l ja pienempi tai yhtäsuuri kuin 7,5 mg/l ja 9 näytettä sisälsi kloridia yli 7,5 mg/l. Myöskään ei voida sanoa, mille kaikille vesityypeille menetelmät soveltuvat, koska tutkimuksessa käytetyt näytteet olivat luonnonvesiä. Näistä syistä suoritettua vertailua on pidettävä vain osana laajemmasta tutkimuksesta, joka toivotaan voitavan myöhemmin toteuttaa.

Kaikilla neljällä menetelmällä voidaan katsoa olevan riittävän laaja käyttökokemus, sillä ne ovat käytössä monissa johtavissa vesilaboratorioissa esim. Saksassa ja USA:ssa. Suomessa tosin vain merkurimetrinen titrausmenetelmä on ollut eniten käytössä tavanomaisessa vesitutkimuksessa (Malin & Mäkinen 1979)

Teknillisesti ja taloudellisesti muut kloridimenetelmät paitsi automaattinen fotometrinen menetelmä on mahdollista toteuttaa useimmissa laboratorioissa. Tosin autoanalysaattorit alkavat yleistyä myös rutiinilaboratorioissa. Työskentelynopeus oli titrimetrisillä menetelmillä hitaampi kuin fotometrisillä. Pitkien ja usein toistuvien analyysisarjojen käsittelyyn soveltuisi parhaiten automaattinen fotometrinen menetelmä.

Työturvallisuuden kannalta huonoimmat menetelmät ovat merkurimetrinen titrausmenetelmä ja manuaalinen fotometrinen menetelmä. Molempien menetelmien reagenssit sisältävät haitallisia elohopeayhdisteitä, mutta autoanalysaattorilla työskenneltäessä työntekijä on vähemmän aikaa alttiina elohopeayhdisteille. Kaikkia kolmea menetelmää käytettäessä on huolehdittava, että elohopeajätteet tulevat

käsiteltyä siten, ettei niitä pääse ympäristöön.

Edellä olevan perusteella on vaikea ratkaista, mikä tutkituista menetelmistä soveltuu ehdottomasti parhaiten standardisoitavaksi. Tutkimuksen suorittajien omana käsityksenä esitetään seuraavaa: useimmista luonnonvesistä kloridipitoisuus voidaan luotettavasti määrittää potentiometrisellä titrausmenetelmällä pitoisuuden ollessa suurempi kuin 2 mg/l ja automaattisella fotometrisellä menetelmällä pitoisuuden ollessa 0,5...10 mg/l.

5 Y H T E E N V E T O

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, mitkä kloridin määritysmenetelmät soveltuvat parhaiten standardisoitaviksi. Vertailukohteeksi valittiin neljä tunnetuinta menetelmää: potentiometrinen (A) ja merkurimetrinen (B) titrausmenetelmä sekä manuaalinen (C) ja automaattinen (D) fotometrinen menetelmä. Tutkimus suoritettiin neljällä standardinäytteellä ja 40 luonnonvesinäytteellä, jotka käsittivät sade-, hule-, pohja-, joki- ja järvivettä. Jokaisesta näytteestä tehtiin kullakin menetelmällä vähintään viisi rinnakkaismääritystä.

Saaduista kloridituloksista laskettiin kunkin menetelmän ja näytteen osalta rinnakkaismääritysten keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Suhteellista keskihajontaa käytettiin kunkin menetelmän toistuvuuden eli rinnakkaismääritysten yhteensopivuuden arviointiin. Lisäksi laskettiin samalle näytteelle eri menetelmillä saatujen kloridipitoisuuksien keskiarvo (oletettu "oikea" arvo) ja kullakin menetelmällä saadun kloridipitoisuuden prosentuaalinen poikkeama tästä keskiarvosta. Tämän prosentuaalisen poikkeaman avulla arvioitiin kunkin menetelmän tarkkuutta eli saadun tuloksen ja "oikean" arvon yhteensopivuutta.

Saatujen tulosten perusteella kaikkien neljän menetelmän toistuvuus oli hyvä. Samoin tarkkuus oli melko hyvä kaikilla menetelmillä silloin, kun kloridipitoisuudet olivat yli 3 mg/l. Titrausmenetelmien tarkkuus oli huonompi kuin fotometristen menetelmien määritettäessä tätä pienempiä pitoisuuksia.

Menetelmien tilastollinen vertailu suoritettiin t-testin ja varianssianalyysin avulla. Tällöin tulosaineisto ryhmiteltiin kloridipitoisuuden, väriluvun, sameuden ja vesityypin mukaan. t-testin avulla verrattiin vuorotellen kahden menetelmän antamia tuloksia. Varianssianalyysillä selvitettiin, eroavatko kaikilla neljällä menetelmällä saadut tulokset merkittävästi toisistaan.

Varianssianalyysi- ja t-testitulosten perusteella koko tutkimusaineisto huomioonottaen menetelmien välillä ei ollut merkittäviä eroja. Myöskään sameuden ja vesityypin mukaan ryhmitellyissä tuloksissa ei ollut huomattavia eroja. Sen sijaan suurimmat erot ilmenivät kloridipitoisuuden ja väriluvun mukaan ryhmitellyissä tuloksissa. Merkurimetrinen titrausmenetelmä antoi huomattavasti suurempia tuloksia kuin muut menetelmät näytteille, joiden kloridipitoisuus oli enintään 3 mg/l. Eniten kaikilla menetelmillä saadut tulokset poikkesivat toisistaan sellaisten näytteiden kohdalla, joiden kloridipitoisuus oli pieni (alle 3 mg/l) ja jotka lisäksi olivat hyvin värillisiä (väriluku yli 100 Pt mg/l).

Ottaen huomioon vertailututkimuksen tulokset ja analysoitujen näytteiden pienen kloridipitoisuusalueen (suurin osa pitoisuuksista välillä 0 ja 10 mg/l) oli vaikea ratkaista, mikä tutkituista neljästä kloridin määritysmenetelmästä sopisi parhaiten standardimenetelmäksi. Jos edellä esitetyn lisäksi tarkasteltiin myös työ- ja ympäristöturvallisuuteen sekä taloudellisuuteen liittyviä seikkoja, esitettiin tutkimuksen suorittajien omana käsityksenä, että useimpien luonnonvesien kloridipitoisuuksia 2 mg/l:sta ylöspäin voidaan määrittää potentiometrisellä titrausmenetelmällä ja pieniä pitoisuuksia (0,5...10 mg/l) automaattisella fotometrisellä menetelmällä.

S U M M A R Y

The purpose of this research was to examine which of the methods for the determination of chloride are most suitable for standardizing. Four commonly known methods were chosen for comparison: the potentiometric (A) and mercuric metric (B) titration methods, the photometric method (C), and its automated modification (D). The research was carried out with four standard samples and forty natural water samples which consisted of rain, urban storm, ground, river, and lake water. At least five replicate analyses were made of each sample by each method.

The mean value, the standard deviation, and the relative standard deviation of the results of the replicate analyses were calculated for each sample and for each method. The repeatability of the methods was estimated by means of the relative standard deviation. The mean value of the chloride contents of each sample by each of the four methods (considered as the "true" value) was also calculated. The accuracy of each method was estimated by calculating the percent deviations between the "true" chloride contents and the results obtained by each method.

The repeatability of all the four methods was good. The accuracy of all the methods was also rather good when the chloride content of the sample was over 3 mg/l. When the chloride content was under 3 mg/l, the accuracy of the titrimetric methods was worse than that of the photometric methods.

The statistical comparison of the methods was carried out with the t-test and the analysis of variance. For these purposes the results were grouped according to the chloride content, the colour number, the turbidity, and the water type. With the t-test the results obtained by two separate methods were compared at a time. The analysis of variance was used to investigate whether the results obtained by all the four methods differed from each other significantly.

On the basis of the t-test and the analysis of variance there were no significant differences between the methods over the research material as a whole. Also when the results were grouped according to turbidity and water type there were no statistical differences. On the other

hand, the greatest differences appeared between the results grouped according to chloride content and colour number. The mercuric metric titration method gave substantially higher values than the other methods for samples with a chloride content of a maximum of 3 mg/l. The results obtained by all the methods differed from each other most for samples whose chloride content was small (under 3 mg/l) and which further were very coloured (colour number over 100 Pt mg/l).

When considering the results of the comparative research and the narrow range of the chloride content of the samples analyzed (most of the contents were between 0 and 10 mg/l), it was difficult to determine which of the four methods examined would be most applicable as a standard method. If safety at work, environmental effects and economic views were taken into account in addition to the points mentioned above, the research workers were of the opinion that for most natural waters with a chloride content of greater than 2 mg/l the potentiometric titration method was most applicable, and for those with a small chloride content (0,5...10 mg/l) the automated photometric method.

K I R J A L L I S U U T T A

Accuracy of Determination of Chloride in River Waters: Analytical Quality Control in the Harmonised Monitoring Scheme. 1979. Water Research Centre. 104: 290-298.

Annual Book of ASTM Standards. 1978. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, Part 31. Water. 295-300.

Bestemmelse af chlorid ved potentiometrisk titrering. 1975. F 168ul/bl.7. Forslag, 3. udkast. Dansk Standardiseringsråd.

Bestämning av kloridkoncentration hos vatten. Potentiometrisk titrering. 1976. SIS 028136. Förslag 1976-06-03. Sveriges Standardiseringskommission

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. 1968. 3. Aufl. 5. Lieferung. Weinheim (Verlag Chemie). D 1.

Golterman, H.L. 1969. Chemical Analysis of Freshwaters. IBP Handbook No 8. London. 42-46.

Haapala, K. 1978. Vesianalyysien tulostaminen ja tulosten merkitsevyyden arviointi. Ympäristö ja Terveys. 7: 474-478.

Henriksen, A. 1969. Analyseforskrifter for Auto-Analyzer. Moniste. Norsk institutt for vannforskning. Oslo.

Iwasaki, I., Utsumi, S. & Ozawa, T. 1952. New Colorimetric Determination of Chloride using Mercuric Thiocyanate and Ferric Ion. Bull. Chem. Soc. Japan. 25: 226.

Koroleff, F. 1975. Bestämning av kloridhalt i vatten. Modifioitu työohje. Julkaisematon. Merentutkimuslaitos. Helsinki.

Malin, V. & Mäkinen, I. 1979. Julkisen valvonnan alaisten vesitutkimuslaitosten käyttämät biologiset, fysikaaliset, kemialliset ja mikrobiologiset analyysimenetelmät. 1.1.1975-31.12.1977. Vesihallitus. Vesientutkimuslaitos. Moniste.

Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. 1979. U.S. Environmental Protection Agency. Washington.

Mäkinen, Y. 1974. Tilastotiedettä biologeille. Synapsi r.y.:n kurssimoniste. Turku.

Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater. 1975. 14. painos. Washington. APHA-AWWA-WPCF. 302-309, 613-614.

Suureet ja yksiköt. Mittaustulokset. 1977. Käsikirja 19. Suomen Standardisoimisliitto. Helsinki. 43-53.

Veden sameuden nefelometrinen määritys. 1974. SFS 3024. Suomen Standardisoimisliitto. Helsinki.

Veden väriluvun määritys komparaattorimenetelmällä. 1976. SFS 3023. Suomen Standardisoimisliitto. Helsinki.

Vesianalyysitoimikunnan mietintö. 1968. Kloridi. Komiteamietintö 1968: B 19.

Zall, D.M., Fischer, D. & Gardner, M.Q., 1956. Photometric Determination of Chlorides in Water. Anal. Chem. 28: 1665.

Neljällä eri menetelmällä saatujen kloridipitoisuuksien keskiarvo ($\bar{x}$), keskihajonta (s) ja suhteellinen keskihajonta *(C)* sekä kaikkien kloriditulosten keskiarvo ($\bar{x}_k$) jokaiselle näytteelle ja kullakin menetelmällä saadun keskiarvon prosentuaalinen poikkeama $\bar{x}_k$:sta.

St standardinäyte, H hulevesi, J järvivesi, Jo jokivesi, P pohjavesi ja S sadevesi

The mean value ($\bar{x}$), the standard deviation (s) and the relative standard deviation (C) of the chloride contents obtained by the four different methods, and also the mean value ($\bar{x}_k$) of all the chloride results for each sample and the percent deviation between the $\bar{x}_k$-value and the mean value obtained by each method.

St standard sample, H urban storm water, J lake water, Jo river water, P ground water, S rain water.

Näytteen tunnus n:o *sympol of the sample*	Näytevesi *sample water*	Sameus *Turbidity* FTU	Väriluku *Colour number* Pt mg/l	Potentiometrinen titraus (A) *Potentiometric titration (A)* $\bar{x}$ mg/l	s mg/l	C %	Merkurimetrinen titraus (B) *Mercurimetric titration (B)* $\bar{x}$ mg/l	s mg/l	C %	Manuaalinen fotometrinen (C) *Manual photometric (C)* $\bar{x}$ mg/l	s mg/l	C %	Automaattinen fotometrinen (D) *Automatic photometric (D)* $\bar{x}$ mg/l	s mg/l	C %	$\bar{x}_k$ mg/l	$100 \cdot \frac{\bar{x} - \bar{x}_k}{\bar{x}_k}$ Men. A %	Men. B %	Men. C %	Men. D %
	St	-	-	-	-	-	1,26	0,023	1,9	1,00	0,020	2,0	1,00	0	0	1,09	-	+15,6	- 8,3	- 8,3
	St	-	-	2,00	0,129	6,5	2,18	0,030	1,4	1,99	0,028	1,4	2,00	0	0	2,05	- 2,4	+ 6,3	- 2,9	- 2,4
	St	-	-	5,06	0,033	0,7	5,24	0,045	0,9	4,74	0,041	0,9	5,00	0	0	5,01	+ 1,0	+ 4,6	- 5,4	- 0,2
	St	-	-	9,96	0,031	0,3	9,60	0,050	0,5	9,74	0,107	1,1	10,00	0	0	9,83	+ 1,3	- 2,4	- 0,9	+ 1,7
1	S	0,45	10	-	-	-	-	-	-	0,55	0,083	15,1	0,58	0,045	7,8	0,57	-	-	- 3,5	+ 1,8
9	H	3,7	20	-	-	-	0,79	0	0	0,63	0,050	7,9	0,64	0,055	8,6	0,69	-	+14,5	- 8,9	- 7,3
3	S	0,30	15	-	-	-	-	-	-	0,66	0,014	2,1	0,70	0	0	0,68	-	-	- 2,9	+ 2,9
5	S	0,35	10	-	-	-	-	-	-	0,86	0	0	0,80	0	0	0,83	-	-	+ 3,6	- 3,6
2	S	0,45	10	-	-	-	-	-	-	0,88	0,101	11,5	0,80	0	0	0,84	-	-	+ 4,8	- 4,8
4	S	0,35	5	-	-	-	-	-	-	0,91	0,018	2,0	0,90	0	0	0,91	-	-	+ 0,6	- 0,6
7	P	0,05	5	1,62	0,086	5,3	1,53	0,023	1,5	1,54	0,039	2,5	1,40	0	0	1,52	+ 6,6	+ 0,7	+ 1,3	- 7,9
6	P	0,05	5	1,69	0,104	6,2	1,56	0,030	1,9	1,64	0,009	0,5	1,54	0,089	5,8	1,61	+ 5,0	- 3,1	+ 1,7	- 4,4
23	J	0,80	15	3,88	0,153	3,9	4,20	0,018	0,4	3,70	0	0	3,80	0	0	3,90	- 0,5	+ 7,7	- 5,1	- 2,6
8	P	0,20	5	4,14	0,057	1,4	4,14	0	0	4,14	0,068	1,6	4,00	0	0	4,11	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	- 2,7
24	J	0,70	50	3,87	0,177	4,6	4,31	0,048	1,1	3,75	0,035	0,9	4,00	0	0	3,98	- 2,8	+ 8,3	- 5,8	+ 0,5
10	J	0,45	50	3,99	0,133	3,3	4,58	0,045	1,0	4,33	0,115	2,7	4,42	0,045	1,0	4,33	- 7,9	+ 5,8	± 0	+ 2,1
11	J	1,0	10	5,01	0,135	2,7	5,06	0,043	0,8	5,08	0,045	0,9	5,04	0,055	1,1	5,05	- 0,8	+ 0,2	± 0,6	- 0,2
12	J	0,50	5	5,03	0,054	1,1	5,20	0,013	0,3	5,08	0,027	0,5	5,04	0,089	1,8	5,09	- 1,2	+ 2,2	- 0,2	- 1,0
13	J	0,45	10	5,09	0,046	0,9	5,03	0,049	1,0	4,83	0,045	0,9	5,04	0,089	1,8	5,00	+ 1,8	+ 0,6	- 3,4	+ 0,8
14	J	0,80	10	5,06	0,016	0,3	4,97	0,018	0,4	4,81	0,055	1,1	5,06	0,089	1,8	4,98	+ 1,6	- 0,2	- 3,4	+ 1,6
16	J	0,40	20	6,40	0,062	1,0	6,64	0,025	0,4	6,11	0,065	1,1	6,56	0,055	0,8	6,43	- 0,5	+ 3,3	- 5,0	+ 2,0
15	J	1,5	30	6,60	0,168	2,5	6,57	0,009	0,1	6,14	0,042	0,7	6,60	0	0	6,48	+ 1,7	+ 1,4	- 5,3	+ 1,9
20	Jo	1,5	35	7,42	0,171	2,3	7,26	0,016	0,2	6,96	0,082	1,2	7,32	0,045	0,6	7,24	+ 2,5	+ 0,3	- 3,7	+ 1,1
17	Jo	2,9	40	7,27	0,112	1,5	7,22	0,032	0,4	6,95	0,050	0,7	7,36	0,055	0,7	7,20	+ 1,0	+ 0,3	- 3,5	+ 2,2
18	J	1,4	25	7,29	0,126	1,7	7,28	0,025	0,3	7,07	0,027	0,4	7,44	0,089	1,2	7,27	+ 0,3	+ 0,1	- 2,8	+ 2,3
33	J	3,4	50	17,98	0,072	0,4	17,53	0,040	0,2	-	-	-	19,20	0,274	1,4	18,24	- 1,4	- 3,9	-	+ 5,3
21	Jo	9,2	90	4,79	0,123	2,6	5,07	0,040	0,8	4,79	0,041	0,9	5,24	0,055	1,0	4,97	- 3,6	+ 2,0	- 3,6	+ 5,4
22	Jo	1,3	70	5,00	0,230	4,6	5,56	0,023	0,4	4,79	0,108	2,3	5,16	0,055	1,1	5,13	- 2,5	+ 8,4	- 6,6	+ 0,6
19	Jo	1,2	70	5,80	0,048	0,8	5,96	0,016	0,3	5,44	0,055	1,0	5,80	0	0	5,75	+ 0,9	+ 3,7	- 6,3	+ 0,9
32	J	1,7	60	5,28	0,163	3,1	6,01	0,018	0,3	-	-	-	6,00	0	0	5,76	- 8,3	+ 4,3	-	+ 4,2
25	J	1,7	60	6,78	0,113	1,7	7,10	0,028	0,4	6,37	0,076	1,2	6,92	0,045	0,7	6,79	- 0,2	+ 4,6	- 6,2	+ 1,9
34	Jo	15	100	6,40	0,050	0,8	6,56	0,037	0,6	-	-	-	7,02	0,045	0,6	6,66	- 3,9	- 1,5	-	+ 5,4
31	J	1,5	70	9,28	0,042	0,5	9,50	0,032	0,3	-	-	-	9,80	0	0	9,53	- 2,6	- 0,3	-	+ 2,8
30	J	25	70	17,97	0,170	0,9	17,58	0,072	0,4	-	-	-	19,00	0	0	18,18	- 1,2	- 3,3	-	+ 4,0
26	Jo	1,3	200	2,06	0,076	3,7	2,75	0,084	3,1	2,02	0,035	1,7	2,43	0,067	2,8	2,32	-11,2	+18,5	-12,9	+ 4,7
29	J	1,4	280	2,57	0,040	1,6	2,84	0,031	1,1	2,40	0,112	4,7	2,80	0	0	2,65	- 3,0	+ 7,2	- 9,4	+ 5,7
36	Jo	44	280	5,66	0,139	2,5	5,91	0,082	1,4	-	-	-	6,60	0	0	6,06	- 6,6	- 2,5	-	+ 8,9
35	Jo	20	150	8,01	0,078	1,0	8,28	0,086	1,0	-	-	-	9,00	0	0	8,43	- 5,0	- 1,8	-	+ 6,8
40	Jo	43	280	10,93	0,174	1,6	10,97	0,153	1,4	-	-	-	11,65	0,242	2,1	11,18	- 2,2	- 1,9	-	+ 4,2
39	Jo	45	240	10,75	0,040	0,4	10,92	0,045	0,4	-	-	-	12,50	0	0	11,39	- 5,6	- 4,1	-	+ 9,8
38	Jo	45	200	10,79	0,045	0,4	10,97	0,042	0,4	-	-	-	12,50	0	0	11,42	- 5,5	- 3,9	-	+ 9,5
37	Jo	27	160	12,69	0,040	0,3	12,66	0,063	0,5	-	-	-	13,50	0	0	12,95	- 2,0	- 2,2	-	+ 4,3
28	Jo	1,6	500	1,94	0,161	8,3	2,38	0,029	1,2	1,44	0,103	7,2	1,90	0	0	1,92	+ 1,0	+23,9	-25,0	- 1,0
27	Jo	2,3	700	2,07	0,184	8,9	3,02	0,030	1,0	2,04	0,067	3,3	2,54	0,055	2,2	2,42	-14,5	+24,8	-15,7	+ 5,0

Neljällä kloridimenetelmällä saadun tutkimusaineiston tilastomatemaattisen käsittelyn tulokset.
The results of the statistical comparison of the research material according to the four chloride methods.

Taulukoiden 1 ja 2 lyhenteet: $\bar{x}$ kloridipitoisuuksien keskiarvo, mg/l, A potentiometrinen titrausmenetelmä; B merkurimetrinen titrausmenetelmä; C manuaalinen fotometrinen menetelmä; D automaattinen fotometrinen menetelmä; H_o (nolla hypoteesi) menetelmillä ei ole eroa; xxx H_o hylätään riskitasolla 0,1 %; xx H_o hylätään riskitasolla 1 %; x H_o hylätään riskitasolla 5 %; H_o hylätään riskitasolla 10 %.
Symbols in tables 1 and 2: $\bar{x}$ mean values of the chloride contents, mg/l; A potentiometric titration method; B mercuric metric titration method; C manual photometric method; D automatic photometric method; H_o (the null hypothesis) no differences between the methods; xxx H_o is rejected at significance level 0,1 %; xx H_o is rejected at significance level 1 %; x H_o is rejected at significance level 5 %; o H_o is rejected at significance level 10 %.

Taulukko 1. t-testin tulokset eri ryhmittelyluokissa: t-arvot ja vapausasteet (suluissa).
Table 1. The results of the t-test for different classification: t-values and degrees of freedom (in parentheses).

Ryhmittely: Kloridipitoisuus *Classification: chloride content*	≤3 mg/l				3...7,5 mg/l				>7,5 mg/l			
Menetelmä *Method*	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
$\bar{x}$	2,00	2,35	1,86	2,10	5,49	5,66	5,31	5,58	12,29	12,30	–	13,3
A		2,80^{xx} (58)	1,59 (58)	0,92 (58)		0,90 (168)	1,02 (168)	0,44 (168)		0,01 (78)	–	1,3 (78
B			3,84^{xxx} (58)	1,68^{o} (58)			2,04^{x} (168)	0,45 (168)			–	1,4 (78
C				2,11^{x} (58)				1,50 (168)				–

Ryhmittely: Väriluku *Classification: Colour number*	≤ 50 Pt mg/l				50...100 Pt mg/l				>100 Pt mg/l				>100 Pt mg/l			
Menetelmä *Method*	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
$\bar{x}$	4,96	5,04	4,81	4,98	5,59	5,92	5,35	5,78	2,17	2,75	1,99	2,41	6,74	7,07	–	7,54
A		0,27 (148)	0,53 (148)	0,06 (148)		1,34 (38)	1,02 (38)	0,80 (38)		7,29^{xxx} (38)	1,73^{o} (38)	2,62^{x} (38)		0,41 (98)	–	0,90 (98)
B			0,81 (148)	0,21 (148)			2,53^{x} (38)	0,60 (38)			7,78^{xxx} (38)	3,59^{xxx} (38)			–	0,54 (98)
C				0,58 (148)				1,97^{o} (38)				3,84^{xxx} (38)				–

Ryhmittely: Sameus *Classification: Turbidity*	≤1 FTU				1...5 FTU				>5 FTU			
Menetelmä *Method*	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
$\bar{x}$	4,16	4,29	4,09	4,17	4,98	5,27	4,70	5,12	9,77	9,88	–	10,7
A		0,48 (108)	0,27 (108)	0,04 (108)		0,70 (108)	0,68 (108)	0,70 (108)		0,14 (88)	–	1,1 (88
B			0,75 (108)	0,43 (108)			1,43 (108)	0,38 (108)			–	1,0 (88
C				0,30 (108)				1,01 (108)				–

Ryhmittely: Vesityyppi *Classification: Water type*	Järvivesi *Lake water*				Jokivesi *River water*				Sadevesi *Rain water*				Pohjavesi *Ground water*			
Menetelmä *Method*	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
$\bar{x}$	5,13	5,32	4,98	5,23	4,54	4,90	4,31	4,72	–	–	0,78	0,77	2,49	2,41	2,44	2,31
A		0,75 (118)	0,65 (118)	0,38 (118)		0,80 (78)	0,50 (78)	0,37 (78)		–	–	–		0,16 (28)	0,11 (28)	0,38 (28)
B			1,46 (118)	0,37 (118)			1,35 (78)	0,42 (78)			–	–			0,05 (28)	0,22 (28)
C				1,05 (118)				0,89 (78)				0,52 (48)				0,16 (28)

Ryhmittely: Koko aineisto *Classification: The research material as a whole*				
Menetelmä *Method* $\bar{x}$	A 4,58	B 4,79	C 4,41	D 4,67
A		0,88 (228)	0,70 (228)	0,36 (228)
B			1,63° (228)	0,51 (228)
C				1,07 (228)

Taulukko 2. Varianssianalyysin tulokset eri ryhmittelyluokissa.

Table 2. The results of the analysis of variance for different classification.

Ryhmittely: Kloridipitoisuus *Classification: Chloride content*	Varianssin lähde *Source of Variance*	Vapausaste *Degree of freedom*	F-arvo *F-value*
≤ 3 mg/l	M[1)] R[1)]	3 116	5,88xxx
3...7,5 mg/l	M R	3 336	1,37
7,5 mg/l	M R	2 117	1,30

1) M Menetelmä *Method*
R Jäännös *Residual*

Ryhmittely: Väriluku *Classification: Colour number*	Varianssin lähde *Source of Variance*	Vapausaste *Degree of freedom*	F-arvo *F-value*
≤50 Pt mg/l	M R	3 296	0,22
50...100 Pt mg/l	M R	3 76	2,24°
>100 Pt mg/l	M R	2 147	0,44
>100 Pt mg/l[2)]	M R	3 76	23,20xxx

2) Kloridipitoisuuden ollessa pieni (<3 mg/l)
When chloride content is low (<3 mg/l)

Ryhmittely: Sameus *Classification: Turbidity*	Varianssin lähde *Source of Variance*	Vapausaste *Degree of freedom*	F-arvo *F-value*
≤ 1 FTU	M R	3 216	0,19
1...5 FTU	M R	3 216	0,69
> 5 FTU	M R	2 132	0,88

Ryhmittely: Vesityyppi *Classification: Water type*	Varianssin lähde *Source of Variance*	Vapausaste *Degree of freedom*	F-arvo *F-value*
Järvivesi *Lake water*	M R	3 236	0,72
Jokivesi *River water*	M R	3 156	0,61
Sadevesi *Rain water*	M R	1 48	0,27
Pohjavesi *Ground water*	M R	3 56	0,05

Ryhmittely: Koko aineisto *Classification: The research material as a whole*	Varianssin lähde *Source of Variance*	Vapausaste *Degree of freedom*	F-arvo *F-value*
	M R	3 456	0,88

Irma Mäkinen

VERTAILUNÄYTETUTKIMUKSET VESIHALLINNON LABORATORIOISSA JA JULKISEN VALVONNAN ALAISISSA TUTKIMUKSISSA VUOSINA 1973-1977.

English Summary: Intercalibration Studies in Water Board Laboratories and Government-controlled Laboratories during the years 1973-1977.

S I S Ä L L Y S L U E T T E L O

1 J O H D A N T O

Vesiviranomainen tarvitsee luotettavaa tietoa erilaisissa vesistöihin kohdistuvissa tarkkailuissa ja tutkimuksissa. Analyysitulosten luotettavuudella on usein tärkeä merkitys myös vesioikeuksien päätöksiin. Vesiviranomaisen tarkoituksiin vesianalyyttisiä määrityksiä suorittavat lähinnä vesihallinnon laboratoriot ja julkisen valvonnan alaiset tutkimuslaitokset.

Vesihallinnon vesistörekisteriin kerätään nykyisin vuosittain tulokset n. 45 000 näytteestä ja 400 000 - 500 000 analyysistä. Näyte, josta tehdään tyypilliset vesistötarkkailussa käytettävät analyysit, tulee maksamaan n. 200 mk (Kyröläinen 1978).

Vesihallitus valvoo oman piiriorganisaationsa ja julkisen valvonnan alaisia laboratorioita suorittamalla tarkastuskäyntejä ja lähettämällä vertailunäytteitä. Julkisen valvonnan alaiset vesitutkimuslaitokset on hyväksytty vuodelta 1962 peräisin olevan asetuksen pohjalta. Tarkastusten tavoitteena on varmistua siitä, että edellytykset viranomaisen aikoinaan antamalle hyväksymiselle ovat edelleen olemassa (Haapala, 1977). Vesihallitus on pyrkinyt vaikuttamaan piiriorganisaationsa laboratorioiden työskentelyn luotettavuuteen myös järjestämällä kerran vuodessa vesianalytiikkaa käsitteleviä koulutuspäiviä.

Vertailunäytetutkimusten tarkoituksena on pyrkiä lisäämään laboratorioiden analyysitulosten luotettavuutta ja kehittää menetelmiä. Vertailunäytetoiminta on aloitettu vuonna 1965, ja näytteet on lähetetty kerran vuodessa. Oheinen yhteenveto koskee vuosina 1973-1977 suoritettuja vertailuja. Yhteenvedon tarkoituksena on tarkastella suoritettujen vertailujen perusteella vesianalyysien luotettavuutta sekä määrityskohtaisesti että laboratoriokohtaisesti. Lisäksi vertailujen yhteydessä on kerätty tietoja käytetyistä analyysimenetelmistä. Tuloksia tarkastellaan eräiden määritysten osalta myös menetelmäkohtaisesti.

2 VERTAILUJEN SUORITUS

2.1 TUTKIMUSLAITOKSET

Vertailututkimuksiin osallistui kolmetoista vesihallinnon vesipiirien laboratoriota ja julkisen valvonnan alaisia tutkimuslaitoksia, joita oli yksitoista vuonna 1973. Jälkimmäisten lukumäärä lisääntyi kahdella vuoteen 1977 mennessä. Lisäksi vuosina 1976-1977 tutkimuksiin osallistui myös muita julkisen hallinnon piiriin kuuluvia laboratorioita tai yksityisiä laboratorioita. Ko. vuosina tarkistettiin tavanomaisten vesianalyyttisten määritysten lisäksi eräitä harvemmin suoritettavia määrityksiä. Laboratoriokohtaisessa tarkastelussa ovat mukana laboratoriot, jotka ovat osallistuneet vertailututkimuksiin vähintään kolme kertaa.

2.2 NÄYTTEET

Vertailututkimuksiin käytettäviltä näytteiltä edellytetään, että ne ovat homogeenisia ja pysyviä. Lisäksi niiden tulisi sekä koostumukseltaan että pitoisuuksiltaan olla mahdollisimman samanlaisia kuin mitä laboratoriot normaalissa rutiinityöskentelyssä määrittävät (Ekedahl ym., 1974).

Vertailuihin käytetään yleensä kahta näytettä määritystä kohden. Näytteet voivat olla kolmentyyppisiä (Ekedahl ym., 1974):

1. Molemmat näytteet ovat luonnonvesiä. Luonnonvesinäytteet vastaavat parhaiten tilannetta, joka laboratoriolla on rutiinimäärityksissä. Luonnonvesinäytteitä käytettäessä tulosten tulkinnassa tulee yleensä vaikeuksia, koska oikeina pitoisuuksina joudutaan pitämään laboratorioiden saamaa keskiarvoa.

2. Toinen näyte on luonnonvesi. Toisena näytteenä on sama luonnonvesi, johon lisätty pitoisuus tunnetaan. Tällöin voidaan näytteiden välistä erotusta (lisäystä) käyttää hyväksi tuloksia arvioitaessa.

3. Molemmat näytteet ovat synteettisiä ja pitoisuudet tunnetaan. Tässä tapauksessa tulosten arviointia helpottaa oikeiden pitoisuuksien tunteminen. Synteettisiä näytteitä suositellaan kuitenkin käytettäväksi pääasiassa referensseinä päivittäisessä rutiinityöskentelyssä.

Oheisissa vertailututkimuksissa on käytetty näytteitä, jotka ovat olleet luonnonvesiä (vaihtoehto 2) tai synteettisiä (vaihtoehto 3). Näytteet on pyydetty analysoimaan yleensä viiden päivän kuluttua niiden lähettämisestä.

2.3 MÄÄRITYKSET

Järjestettäessä vertailututkimuksia kerran vuodessa ne kattavat vain osan analyysityypeistä. Oheisissa tutkimuksissa vertailun kohteena oli yhteensä 23 määritystä, joita kutakin vertailtiin 1-3 kertaa (taulukko 1).

2.4 KÄYTETYT ANALYYSIMENETELMÄT

Suoritettujen vertailujen yhteydessä on kerätty tietoja myös käytetyistä analyysimenetelmistä. Menetelmien standardointi vesihallituksen tieteellisen neuvottelukunnan johdolla aloitettiin vuonna 1973. Tämän jälkeisissä vertailunäytetutkimuksissa määrityksiä on suoritettu myös standardiohjeiden tai standardiehdotusten mukaisesti. Standardimenetelmien käyttökelpoisuuden seuranta on läheisesti liittynyt vertailunäytetutkimuksiin. Tutkimuksilla on voitu tehdä havaintoja eri menetelmillä ja erityisesti standardimenetelmillä saatujen tulosten luotettavuudesta.

Käytetyt menetelmät voidaan jakaa kolmen tyyppisiin:
1. Ns. vanhat menetelmät, jotka ovat olleet yleensä vesianalyysitoimikunnan mietinnön ja Elintarviketutkijain seuran ohjeiden mukaiset.
2. Valmiit standardimenetelmät, joita julkaisee Suomen Standardisoimisliitto.
3. Standardiehdotukset, jotka ovat ehdotusasteella standardimenetelmiksi.

Tutkimusjakson kahden ensimmäisen vuoden vertailututkimuksissa ei ole ollut vielä mahdollista käyttää valmiita standardimenetelmiä, mutta jo silloin käytettiin useita menetelmiä, jotka olivat pohjana nykyisille standardimenetelmille tai -ehdotuksille. Esim. vuoden 1973 tutkimuksissa osa laboratorioista määritti typpiyhdisteet menetelmillä, jotka ovat nyt saatavina standardeina (ammoniumtyppi) tai standardiehdotuksina (nitraatti- ja kokonaistyppi). Ko. vuonna

Taulukko 1. Vertailunäytetutkimuksissa esiintyneet määritykset vuosina 1973-1977.

Table 1. Determinations given in intercalibration studies 1973-1977.

Määritys *Determination* v. *year*	PO_4-P, kok.P *tot P*	NH_4-N	NO_3-N	kok.N	pH, Alkalinit. *Alcalinity*	γ_{25}°	$KMnO_4$-luku *$KMnO_4$-number*	Sameus *Turbidity*	Cl	Mn, Fe	SO_4	BOD	COD_{Cr}	Raskasmetallit *Heavy metals*	Min. öljyt *Min. oils*	Chl-a
1973	1	1	1	1												
1974					1	1	1	1	1	1						
1975		1	1	1							1	1				
1976	1			1		1		1		1				1	1	1
1977			1		1				1				1		1	1
yht. *total*	2	2	3	3	2	2	1	2	2	2	1	1	1	1	2	2

suoritti osa laboratorioista nitraatin ja kokonaistypen määrittämisen rinnakkain vesianalyysitoimikunnan mietinnön mukaisella salisylaattimenetelmällä ja uudella menetelmällä, joka on nykyinen standardiehdotus.

Vesihallituksen laboratoriot ovat siirtyneet käyttämään standardimenetelmiä sitä mukaa, kun standardiohjeet ovat valmistuneet. Lisäksi käytössä on useita ehdotusvaiheessa olevia menetelmiä, koska nämä ovat osoittautuneet käyttökelpoisemmiksi ja herkemmiksi kuin aikaisemmin käytössä olleet menetelmät.

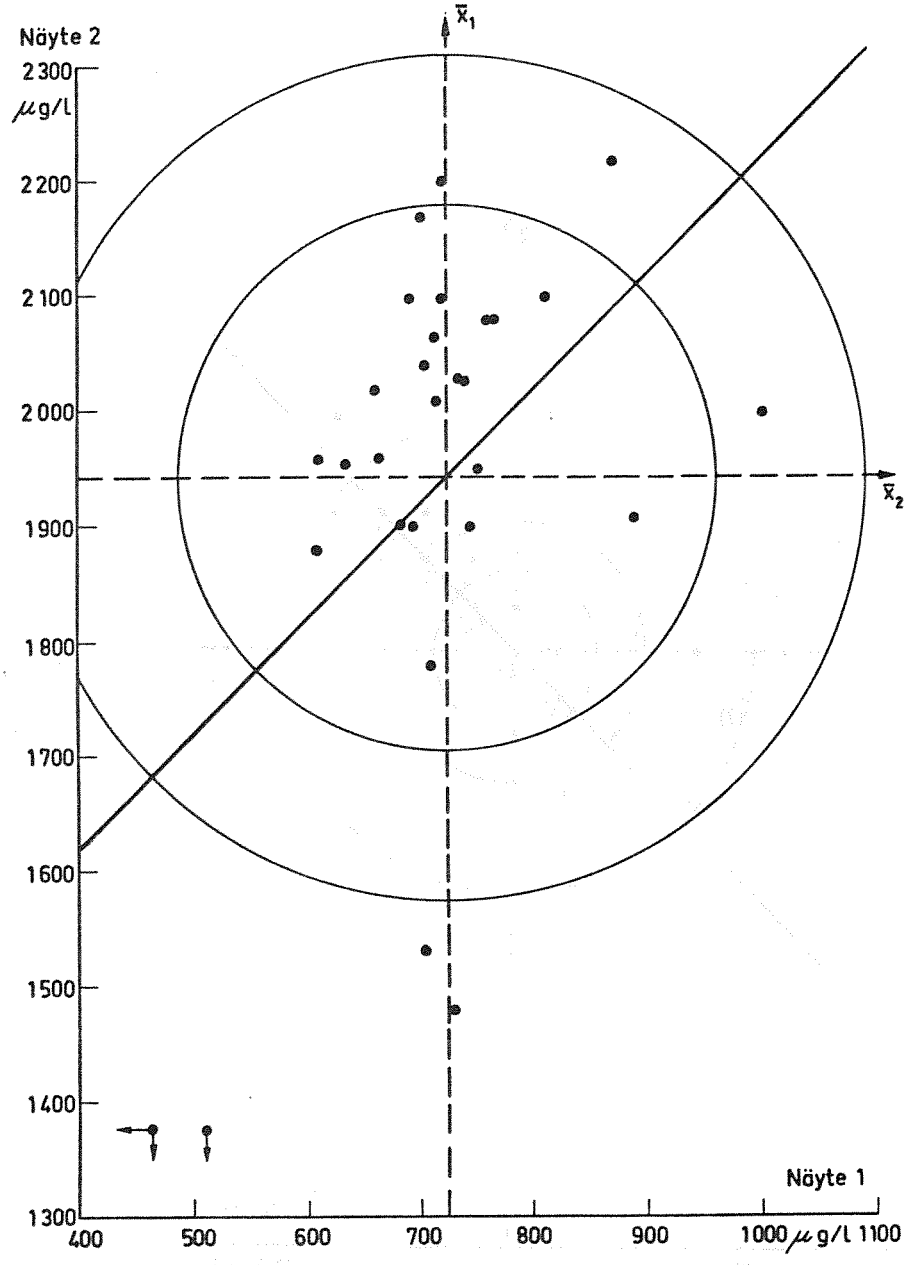
Julkisen valvonnan alaiset laboratoriot ovat saaneet vuoteen 1977 saakka valita käyttämänsä analyysimenetelmän. Kuitenkin on osoittautunut kaikkien tulosten hyödyntäjien edun mukaiseksi vaatia näitä tutkimuslaitoksia käyttämään suomalaisia standardimenetelmiä, ellei ole erityistä syytä tästä poiketa. Hyväksyttävä syy poikkeamiseen voi olla, että laboratoriolla on käytettävissään automatisoidumpi tai laiteteknillisesti kehittyneempi menetelmä kuin standardimenetelmä (Haapala, 1977).

Useimmat julkisen valvonnan alaiset tutkimuslaitokset ovat siirtyneet ko. aikavälillä käyttämään valmiita standardimenetelmiä tai standardiehdotuksia. Mutta esiintyy myös laboratorioita, joiden käyttämiä menetelmiä voidaan pitää jonkin verran vanhentuneina.

2.5 TULOSTEN KÄSITTELY

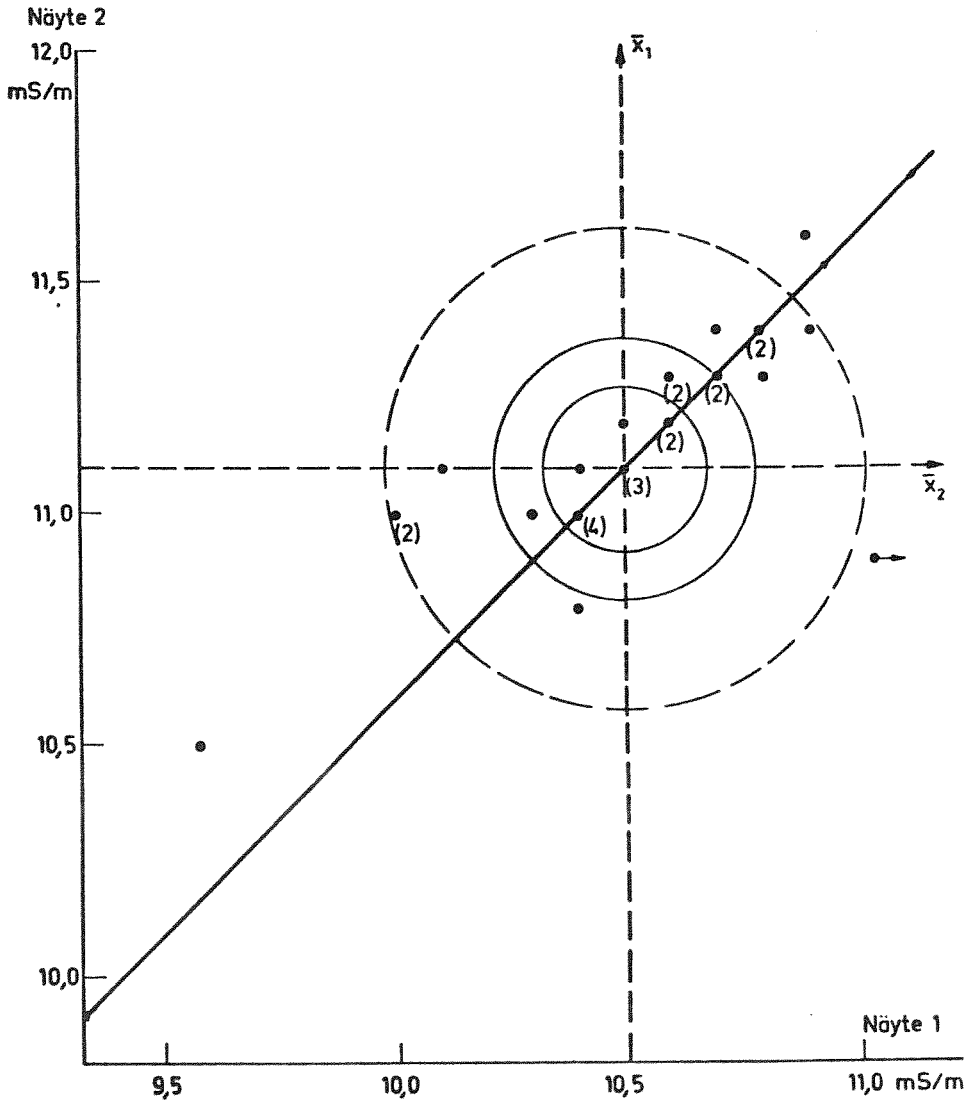
Tulosten käsittelyssä on vuosien 1973-1977 vertailututkimuksissa käytetty Youden´in menetelmää (Youden, 1969 ja Ekedahl ym., 1974). Menetelmää käytettäessä näytteitä on oltava kaksi kutakin määritystä kohden ja molempien näytteiden pitoisuuksien on oltava samaa suuruusluokkaa.

Analyysitulokset on esitetty graafisesti suorakulmaisessa koordinaatistossa (kuva 1 ja 2) määrityskohtaisesti siten, että toisen näytteen tulokset ovat olleet x-akselilla ja toisen näytteen y-akselilla. Kunkin laboratorion tulokset on esitetty koordinaatistossa pisteellä, jonka tunnuksena on ollut laboratorion numero. Näin on saatu havainnollistettua helposti kunkin vertailututkimuk-



Kuva 1. Kokonaistyppitulokset (kok.N), µg/l

Fig 1. Total nitrogen results (tot.N), µg/l



Kuva 2. Sähkonjohtavuustulokset, (25°C) mS/m

Fig 2. Conductivity results, (25°C) mS/m

seen osallistuneen laboratorion menestyminen.

Keskiarvon on katsottu edustavan tutkittujen näytteiden "oikeita" arvoja, jos näytteiden todellisia pitoisuuksia ei ole tunnettu. Keskiarvon ($\bar{x}$) ja keskihajonnan (s) laskemisen jälkeen on suljettu pois käsittelystä ne tulosparit, joista yksi tai molemmat arvot ovat arvon $\bar{x} \pm 3s$ ulkopuolella. Tuloksista on laskettu lopulliset keskiarvot, jotka on esitetty kuvioissa kohtisuorina $\bar{x}$- tai $\bar{y}$-akselia vastaan. Synteettisissä näytteissä pitoisuudet on tunnettu ja tällöin on keskiarvosuorien lisäksi piirretty näytteiden oikeita arvoja edustavat kohtisuorat. Näiden suorien leikkauspisteen kautta on piirretty suora 45° kulmassa, joka esittää tulosten välistä erotusta. Tuloksilla on yleensä taipumus sijoittua pitkin tätä 45° kulmassa olevaa suoraa.

Kuvioiden avulla on ollut mahdollista selvittää satunnaisten ja systemaattisten virheiden esiintyminen. Jos tuloksissa olisi esiintynyt vain satunnaisia virheitä, pisteet olisivat jakautuneet tasaisesti neljänneksiin (kuva 1). Tulosten sijoittuminen joko ylimpään oikeanpuoleiseen tai alimpaan vasemmanpuoleiseen neljännekseen on osoittanut kysymyksessä olevan systemaattisen virheen, joka on toistunut laboratoriossa (kuva 2).

2.6 SATUNNAINEN JA SYSTEMAATTINEN VIRHE

Analyyttisissä määrityksissä esiintyvät virheet ovat joko satunnaisia tai systemaattisia.

Satunnaista virhettä osoittaa poikkeaminen keskiarvosta, silloin kun määrityksiä on suoritettu useita samasta näytteestä (Heinonen, 1977 ja 1978). Nimityksensä mukaisesti nämä virheet ovat satunnaisia eikä niiden syitä voida aina selvittää. Satunnaiset virheet voivat johtua vaihtelevista tutkimusolosuhteista - mm. laitteiden epästabiilisuudesta ja lisättyjen reagenssien määristä - sekä inhimillisistä tekijöistä (laimennos-, lukema- tai laskentavirheistä). Satunnaista virhettä esiintyy yleensä aina tuloksissa ja sen arvioimiseen voidaan käyttää yksinkertaisia tilastollisia menetelmiä. Satunnaisen virheen vaikutusta voidaan ainakin teoriassa vähentää toistamalla määritys useita kertoja. Toistettavuustutkimuksella paljastuneiden virheiden luonne on yleensä satunnainen. Vertailututkimuksissa satunnaista virhettä voi aiheuttaa myös näytteiden mahdollinen epähomogeenisuus.

Suoritetuissa vertailututkimuksissa systemaattinen virhe on osoittautunut yleisemmäksi kuin satunnainen virhe. Systemaattisille virheille on ominaista, että ne vaikuttavat tulokseen tietynsuuntaisesti, tulokset ovat joko liian suuria tai liian pieniä. Määritystä toistettaessa keskiarvo ei lähene oikeata arvoa.

Pääasiallisena syynä systemaattisen virheen esiintymiseen on se, että käytettyä menetelmää ei ole seurattu riittävän tarkasti, että reagenssit ovat olleet virheellisiä tai että laite ei ole ollut oikein kalibroitu. Menetelmän väärä soveltaminen voi olla myös systemaattisen virheen aiheuttajana. Näytteessä on voinut olla analyysiä häiritseviä tekijöitä. Myös näytteen käsittelystä ja säilytyksestä on voinut aiheutua systemaattista virhettä analyysiin.

Menetelmän tarkkuus on systemaattisestä virheestä riippuvainen. Sen vuoksi olisi käytettävä menetelmiä, joissa systemaattisen virheen esiintyminen olisi mahdollisimman pieni.

Vertailututkimuksissa systemaattista virhettä esiintyy varsinkin sellaisten aineiden määrityksissä, joiden säilyvyys on huono.

2.7 TULOSTEN ARVIOINTIMENETTELY

Analyysituloksia tarkasteltaessa joudutaan ratkaisemaan, ovatko tulokset hyväksyttäviä vai ei. Tämä ei ole aina yksinkertainen tehtävä. Yleensä on kiinnitettävä huomiota myös siihen, minkä tyyppisiä näytteet ovat ja mihin tuloksia käytetään.

Luonnonvesinäytetuloksia arvioitaessa ei tiedetä yleensä näytteen oikeata pitoisuutta. Vertailututkimuksissa on pidetty tällöin "oikeana" arvona laboratorioiden keskiarvoa. Keskiarvon laskemisessa on jätetty huomioonottamatta tulokset, jotka ovat olleet suurempia tai pienempiä kuin $\bar{x} \pm 3s$. Keskiarvo ei tästä huolimatta ole vastannut täysin "oikeata" arvoa varsinkaan tapauksessa, jolloin vertailututkimukseen osallistuneita laboratorioita on ollut vähän ja tulosten hajonta on ollut suuri. Synteettisiä näytteitä analysoitaessa oikeita arvoja ovat edustaneet näytteisiin suoritetut lisäykset. Näytteissä, joista toinen on ollut luonnonvesi lisättynä tunnetulla pitoisuudella, tulosten arvioinnissa on käytetty hyväksi näytteiden välisen erotuksen oikeellisuutta.

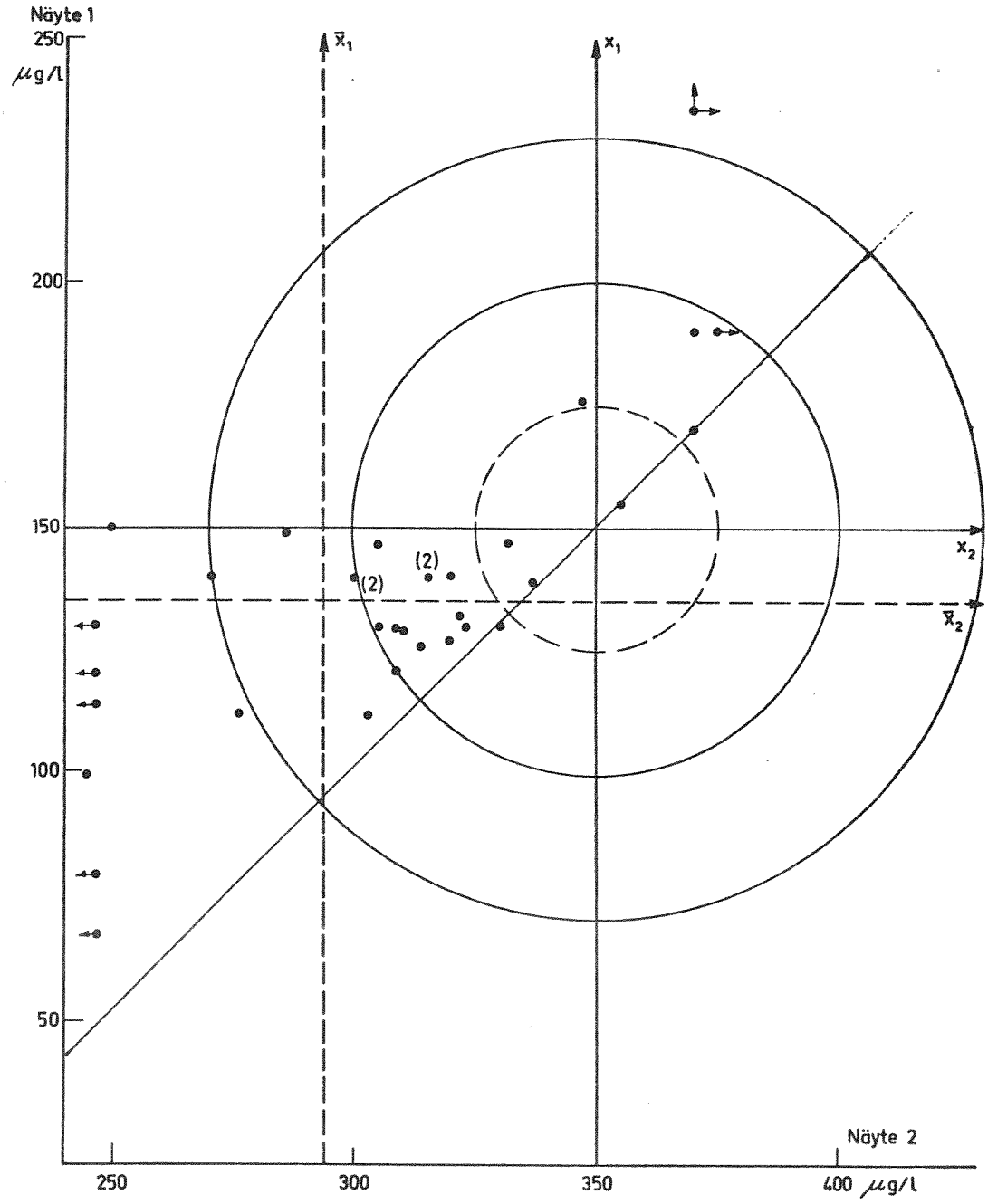
Youden´in menetelmän yhteydessä käytetään tulosten arvioimisessa usein tarkastelua, joka perustuu tilastolliseen laskentaan. Laboratorioiden tuloksista lasketaan näytteiden välinen erotus D_i (näyte 2 - näyte 1). Tällöin joudutaan olettamaan, että systemaattinen virhe on sama analysoitaessa molempia näytteitä eli erotus D_i ei sisällä systemaattista virhettä. Siinä on mukana vain satunnainen virhe. Laboratorioiden välisen tarkkuuden arvioimiseksi lasketaan D_i-arvoista keskihajonta lausekkeesta

$$s_r = \sqrt{\frac{\Sigma D_i^2 - (\Sigma D_i)^2/n}{2(n-1)}}$$

Tätä hajontaa käytetään hyväksi jaettaessa tulokset kolmeen ryhmään. Hyväksyttävät tulokset ovat ympyrässä, jonka keskipisteenä on keskiarvosuorien tai oikeiden arvojen suorien leikkauspiste ja säteenä arvo 1,552 s_r (pienempi ympyrä). Jos systemaattista virhettä ei esiinny, tilastollisen laskennan mukaan 70 % tuloksista pitäisi olla tämän ympyrän sisällä. Vastaavasti ympyrän sisälle, jonka säde on 2,448 s_r, pitäisi jäädä 95 % tuloksista. Ympyräkehien väliin jääviä tuloksia voidaan pitää arveluttavina. Ympyröiden ulkopuolelle jäävät tulokset ovat hylättäviä. Tulokset eivät käytännössä kuitenkaan jakaannu edellä esitettyjen prosenttiarvojen mukaan. Huomattava osa tuloksista jää yleensä ympyröiden ulkopuolelle, koska systemaattinen virhe on vallitsevampi kuin satunnainen virhe.

Edellä esitettyä arviointimenetelmää on käytetty vertailututkimuksissa vuosina 1973-1977, mikäli se on ollut mahdollista. Tämä menetelmä ei ole kuitenkaan kaikissa tapauksissa antanut oikeata kuvaa tulosten hyväksyttävyydestä. Sen vuoksi varsinkin vuosien 1976-1977 vertailututkimusten tuloksia on arvioitu myös muita menettelyjä käyttäen.

Jos tuloksissa on esiintynyt vain systemaattista virhettä, tulosten väliset erotukset ovat poikenneet vain vähän toisistaan eri laboratorioiden kesken. Tällöin pieni hajonta näytteiden välisessä erotuksessa (D_i-arvoissa) on antanut pienet ympyrän säteet (s_r-arvon) ja tämä puolestaan on aiheuttanut liian ankaran arvioinnin. Näin on käynyt esim. kuvassa 2 esitettyjä sähkönjohtavuuden tuloksia arvioitaessa. Tuloksissa esiintyi pääasiallisesti systemaattista virhettä. Käytettäessä edellä esitettyä arvioimismenettelyä, hyväksytyiksi tuli vain



Kuva 3. Nitraattityppitulokset (NO_3-N), µg/l

Fig 3. Nitrat nitrogen results (NO_3-N), µg/l

40 % tuloksista. Jos hyväksyttäväksi katsotaan tulokset, jotka poikkesivat keskiarvosta korkeintaan standardiohjeessa mainitun toistettavuuden ja tarkkuuden verran (5 %), hyvväksytyiksi tulee 90 % tuloksista (katkoviivoitettu ympyrä). Jälkimmäistä arviointia voidaan pitää kohtuullisempana kuin edellistä.

Toisaalta suuri epätarkkuus ja hajonta tuloksissa voi johtaa suureen ympyrän säteeseen ja suureen lukumäärään hyväksyttäviä tuloksia (kuva 3). Nitraattitypellä ko. menettelyä käyttäen ovat olleet hyväksyttäviä tulokset, joiden virhe on ollut ± 50 µg/l. Ko. pitoisuuksissa voitanee kuitenkin sallia korkeintaan virhe ± 25 µg/l (katkoviivoitettu ympyrä).

Edellä esitetyn tilastollisen tarkastelun lisäksi tai sijasta on useiden määritysten osalta jouduttu käyttämään menettelyä, jolloin hyväksytyt tulokset eivät ylitä kussakin tapauksessa ennalta määrättyä tai analyysiohjeessa mainittua poikkeamaa oikeasta arvosta tai keskiarvosta.

3 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

3.1 TULOSTEN VERTAILU NÄYTETYYPIN PERUSTEELLA

Vertailunäytetutkimuksissa on yleensä käytetty luonnonvesinäytteitä, koska nämä vastaavat koostumukseltaan niitä näytteitä, joita rutiinityöskentelyssä analysoidaan. Molemmissa näytteissä on käytetty samaa luonnonvettä. Eri pitoisuuksien aikaansaamiseksi toiseen näytteeseen on lisätty tunnetut pitoisuudet määritettävää ainetta. Synteettisiä näytteitä on käytetty vuosina 1973 ja 1977. Lisäksi raskasmetalli- ja mineraaliöljynäytteet ovat olleet synteettisiä.

Koska eräitä määrityksiä on vertailtu useita kertoja ja erityyppisistä näytteistä, on mahdollista tarkastella näytetyypin vaikutusta vertailututkimusten onnistumiseen. Näytetyypin lisäksi mahdollisiin eroihin ovat voineet vaikuttaa myös muut tekijät, esim. tutkittava pitoisuus ja kestävöinti.

Taulukko 2. Hyväksyttävien tulosten prosentuaalinen osuus eri näytetyypeissä (s = synteettinen näyte, l = luonnonvesinäyte).

Table 2. Percentage of acceptable results in different samples (s = artificial water, l = natural water).

Määritys *Determination*	s(1973	l(1974)	l(1975)	l(1976)	s(1976)	s(1977)
PO_4-P	69			44		
kok.P *tot P*	74			43		
NH_4-N	48		46			
NO_3-N	69		69			59
kok.N *tot N*	56		69	75		
pH		54				77
alkalinit. *alkalinity*		83				74
sameus *turbidity*		23			80	
Cl^-		75				74

Fosforiyhdisteiden määrittäminen on onnistunut synteettisistä näytteistä paremmin kuin luonnonvesinäytteistä. Näytteet oli molemmilla kerroilla kestävöity rikkihapolla. Eroon on voinut vaikuttaa osaksi määrityksessä vaadittava neutralointi, joka ei ole onnistunut jälkimmäisellä kerralla.

Myös pH:n määrittäminen synteettisestä näytteestä on onnistunut paremmin kuin luonnonvesinäytteistä. Luonnonvesinäytteessä kuljetuksen aikana mahdollisesti tapahtuneet biologiset muutokset ovat voineet vaikuttaa eräiden laboratorioiden tuloksiin.

Sameuden määrittäminen luonnonvesinäytteistä on antanut huomattavasti heikomman tuloksen kuin synteettisestä näytteestä. Epäonnistumiseen ensimmäisellä kerralla on osaltaan vaikuttanut luonnonvesinäytteen pieni sameusarvo.

Kloridi, jonka pysyvyys on hyvä, on määritetty sekä synteettisestä näytteestä että luonnonvedestä yhtä hyvin. Sitä vastoin ammoniumtypen määrittämisessä on molemmista näytetyypeistä vain n. 50 % laboratorioista saanut hyväksyttävät tulokset. Määritystä on haitannut molemmilla kerroilla näytteiden kontaminoituminen työskentelyn aikana. Myöskään nitraattitypen ja kokonaistypen tuloksissa ei ole systemaattista eroa näytetyypin suhteen.

3.2 TULOSTEN VERTAILU MÄÄRITYSKOHTAISESTI

Tarkasteltaessa tulosten hyväksyttävyyttä voidaan määritykset luokitella vertailututkimuksessa todettujen laboratorioiden hyväksyttävyysprosenttien avulla kuten taulukossa 3.

Taulukko 3. Määritykset tulosten hyväksyttävyysprosenttien mukaan
Table 3. Distribution of the determinations according to the acceptability percentage of the results

70 %	70-60 %	59-50 %	50 %
$KMnO_4$-luku *$KMnO_4$-number*	NO_3-N	PO_4-P	NH_4-N
SO_4 Cl alkalini- teetti *alcalinity*	kok.N pH Mn	kok.P *tot P* sameus *turbidity* Fe	BOD
klorofylli-a *chlorophyll-a*	COD_{Cr}		

Vaikeimmin määritettäviksi vertailututkimuksissa ovat osoittautuneet ammoniumtyppi ja biologinen hapen kulutus (BOD). Ammoniumtypen määrittämisessä suurin ongelma lienee näytteiden kontaminoituminen työskentelyn aikana. Tuloksilla on taipumusta olla liian suuria. Lisäksi osa laboratorioista ei ollut tottunut määrittämään pieniä pitoisuuksia. Käytetyllä menetelmällä on myös ollut vaikutusta tuloksiin.

Biologisen hapen kulutuksen vertailu on suoritettu kerran ja tällöin tutkittavana liuoksena oli glukoosi-glutamiinihappoliuos. Lähetetyn näytteen ei todettu muuttuneen säilytettäessä näytettä pimeässä ja

viileässä. Yleensä tulokset olivat pienempiä kuin näytteen teoreettinen arvo.

Fosforiyhdisteiden määrittäminen on osoittautunut jonkin verran vaikeaksi vertailututkimusten yhteydessä. Näytteiden kestävöinti ja siitä aiheutuva välttämätön neutralointi lienevät osaltaan vaikuttaneet saatuihin tuloksiin.

Typpiyhdisteistä nitraatin- ja kokonaistypen määrittäminen on antanut yhdenmukaisempia tuloksia kuin ammoniumtypen määrittäminen. pH:n, mangaanin ja kemiallisen hapen kulutuksen (COD_{Cr}) määrittäminen on onnistunut kohtalaisen hyvin.

Parhaimmat tulokset on saatu määrityksistä, joissa on käytössä yhdenmukaiset menetelmät (sähkönjohtavuus, kaliumpermanganaattiluku, alkaliniteetti, klorofylli-a) tai aineista joiden säilyvyys on hyvä (sulfaatti, kloridi). Sähkönjohtavuuden ja kaliumpermanganaattiluvun määrittämisessä on päästy yli 80 %:n hyväksyttävyyteen.

3.3 TULOSTEN VERTAILU KÄYTETYN ANALYYSIMENETELMÄN PERUSTEELLA

Määrityksien osalta, joihin on käytetty useita eri menetelmiä, on vertailtu eri menetelmillä saatuja tuloksia keskenään. Vertailu perustuu lähinnä vv. 1975-1977 saatuihin tuloksiin.

Ammoniumtypen määrityksessä standardimenetelmällä on saatu yli kaksi kertaa enemmän hyväksyttyjä tuloksia kuin Nessler-värjäyksellä. Nessler-menetelmä ei sovi varsinkaan pienien ammoniumtyppipitoisuuksien määrittämiseen.

Nitraattitypen määrittämisessä standardiehdotuksen mukaisen ja muiden menetelmien antamien tulosten hyväksyttävyyden välinen ero on ollut verrattain suuri molemmilla kerroilla. Varsinkin salisylaattimenetelmällä saadut tulokset ovat olleet joko liian pieniä tai liian suuria. Salisyylihapon nitrausreaktio on herkästi olosuhteista riippuvainen ja lisäksi menetelmä ei sovi pienien pitoisuuksien määrittämiseen. Toisella kertaa vertailututkimuksessa neljä laboratoriota oli käyttänyt Cd-Cu-pelkistystä poiketen standardiehdotuksen mukaisesta Cd-Hg-pelkistyksestä. Tulokset olivat hylättäviä yhden laboratorion tuloksia lukuunottamatta. Cd-Cu-pelkistymisen epäonnistumi-

Taulukko 4. Eri menetelmillä saatuja hyväksyttävyysprosentteja määrityskohtaisesti

Table 4. Acceptability percentages achieved by different methods

Määritys *Determination* / Menetelmä *Method*	NH_4-N	NO_3-N 1.	NO_3-N 2.	kok.N 1.	kok.N 2.	Fe	Mn
Standardimenetelmä *Standard method*	52					71	50
Standardiehdotus *Standard proposal*		85	68 25[1)]	83	87		
Muu menetelmä *Other method*	20[2)]	15[3)]	50[3)]	50[4)]	50[4)]	0[5)] 0[6)]	20[6)]

1) Cd-Cu-pelkistys (standardiehdotuksessa Cd-Hg-pelkistys)
2) Nessler-värjäys
3) Salisylaatti-, brusiini- tai hydratsiinimenetelmä
4) Rikkihappopoltto devardalisäyksellä
5) Fenantroliinimenetelmä
6) Atomiabsorptiospektrofotometri

seen lienee osaksi vaikuttanut vähäinen kokemus ko. menetelmän käytöstä.

Myös kokonaistypen määrityksessä standardiehdotuksien mukainen menetelmä on antanut huomattavasti parempia tuloksia kuin muut käytetyt menetelmät. Rikkihappopoltto-devardapelkistysmenetelmällä on saatu yleensä liian pieniä tuloksia.

Sekä raudan että mangaanin määrityksessä standardimenetelmien lisäksi on käytetty atomiabsorptiospektrofotometrisista määritystä. Raudan osalta ei tällöin ole saatu hyväksyttäviä tuloksia ja mangaanin tuloksista hyväksyttävien tulosten osuus oli pieni.

Yleisesti voidaan todeta standardimenetelmien tai standardiehdotusten mukaisten menetelmien antaneen enemmän hyväksyttäviä tuloksia kuin muiden käytössä olleiden menetelmien. Standardimenetelmät ovat yleensä herkempiä ja ennen käyttöönottoa tarkemmin tutkittuja kuin muut käytetyt menetelmät. Viime vuosina tapahtunut siirtyminen standardimenetelmien käyttöön on merkinnyt tulosten vertailukelpoisuuden para-

nemista. Monissa tapauksissa tulosten luotettavuus riippuu myös käytetyistä menetelmistä.

3.4 LABORATORIOIDEN MENESTYMINEN TUTKIMUKSISSA

Laboratorioiden menestymistä on tarkasteltu hyväksyttyjen määritysten lukumäärän osuutena sekä jokaisen erillistutkimuksen että koko ajanjakson määritysten lukumäärästä. Liitteessä 1 on esitetty myös arveluttavien ja hylättyjen määritysten osuus laboratoriokohtaisesti eri vuosina. Koko ajanjaksolta on laskettu myös hyväksyttyjen ja hylättyjen määritysten prosentuaalinen osuus.

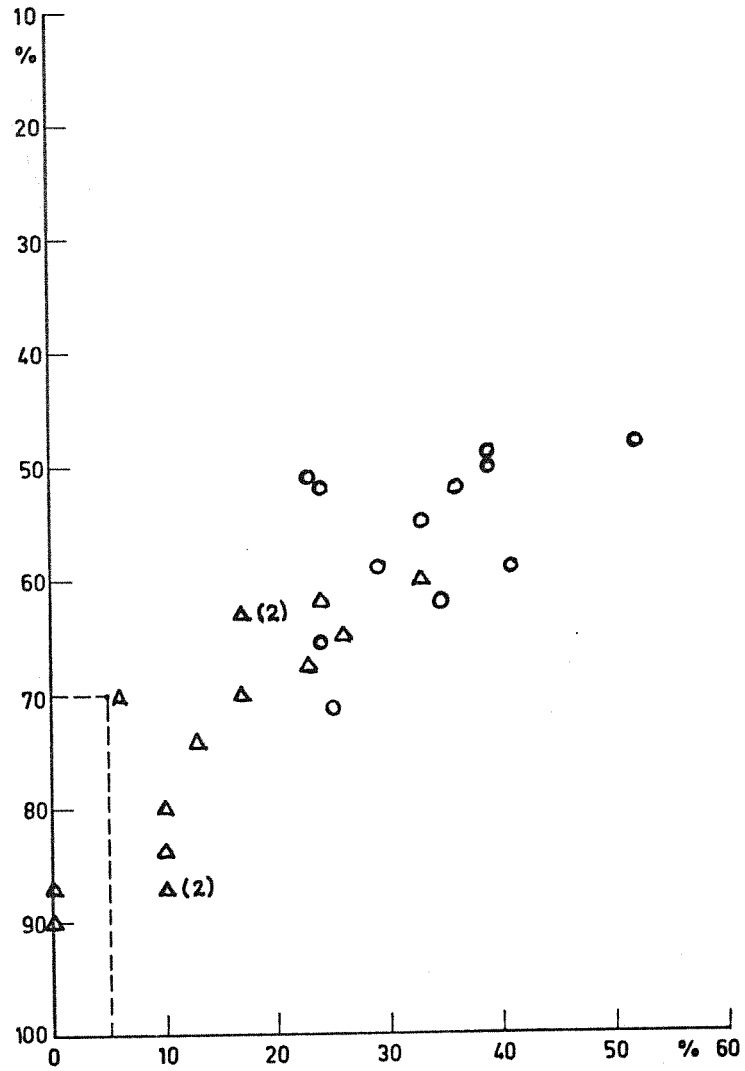
Yleisesti on todettavissa, että laboratoriot joiden hyväksyttävien tulosten osuus on pieni, ovat menestyneet heikosti useammin kuin kerran. Kuitenkin on joillakin aikaisemmin epäonnistuneilla laboratorioilla todettavissa tason paranemista kahtena viimeisenä vuotena.

Tulosten arvioinnissa ympyränsäteiden kertoimia määrättäessä on lähdetty tilanteesta, jolloin 70 % tuloksista pitäisi olla hyväksyttäviä, 25 % arveluttavia ja vain 5 % hylättäviä. Tulokset jakaantuvat näin vain harvojen laboratorioiden osalta (kuva 4). Useilla laboratorioilla hyväksyttyjen tulosten osuus on suurempikin kuin 70 %, mutta hylättyjen osuus on myös suurempi kuin 5 %.

Vesihallinnon laboratorioiden hyväksyttyjen tulosten osuus vuosien 1973-1977 vertailututkimuksissa on ollut 74 % ja hylättyjen tulosten osuus 15 % (liite 1). Vastaavat prosenttiluvut julkisen valvonnan alaisten tutkimuslaitosten osalta ovat olleet 56 % ja 33 %. Jäljelle jäävä osa tuloksista on ollut arveluttavia.

Laboratorioista noin kolmanneksella (31 %) hyväksyttyjen tulosten osuus on ollut enemmän kuin 70 %. Vesihallinnon laboratorioilla hyväksyttyjen tulosten osuus on ollut vähintään 60 %. Näiden laboratorioiden menestymiseen on voinut vaikuttaa käytettyjen menetelmien yhdenmukaisuus ja päivittäin suoritettu työn laadun valvonta tunnettujen vertailuliuosten avulla.

Hyväksyttävät tulokset (%)
Acceptable results (%)



Hylättävät tulokset (%)
Unacceptable results (%)

△ Vesihallinnon laboratorio
Water Board laboratory

○ Julkisen valvonnan alainen laboratorio
Government-controlled laboratory

A Tilastolliseen laskentaan perustuva tilanne, jolloin tuloksista olisi 70 % hyväksyttäviä ja 5 % hylättäviä (25 % arveluttavia).
Situation based on statistical calculation, when 70 % of the results should be acceptable and 5 % unacceptable (25 % questionable).

Kuva 4. Laboratorioiden menestyminen vuosina 1973-1977
Fig 4. Success of the laboratories in the intercalibration studies 1973-1977

Taulukko 6. Laboratorioiden menestymisen jakaantuminen vuosina 1973-1977.

Table 6. Distribution of the success of the laboratories 1973-1977.

Hyväksyttyjen tulosten osuus % *Acceptable results %*	Laboratorioiden osuus kpl *Laboratories number*	%	VH:n laboratoriot % *Water Board laboratories %*	Julkisen valvonnan alaiset laitokset % *Government-controlled laboratories*
70 %	8	31	50	8
70-60 %	10	38	50	25
59-50 %	6	23	-	50
50 %	12	8	-	17
yht.	26	100	100	100

Julkisen valvonnan alaisista tutkimuslaitoksista kolmas osa on saanut hyväksyttyjen tulosten osuudeksi vähintään 60 %. Tulosten suurehkoon hajontaan on voinut vaikuttaa mm. käytettyjen menetelmien epäyhtenäisyys ja sopimattomuus varsinkin pienien pitoisuuksien analysoimiseen.

4 Y H T E E N V E T O

Vesihallitus on jo vuodesta 1965 lähtien järjestänyt vertailunäytetutkimuksia vesihallinnon vesipiirien laboratorioille ja julkisen valvonnan alaisille tutkimuslaitoksille. Vuosina 1973-1977 saaduista tuloksista on tehty yhteenveto sekä määrityskohtaisesti että laboratoriokohtaisesti.

Vertailututkimusten tarkoituksena on ollut saada tietoja analysoinnin luotettavuudesta ja käytetyistä menetelmistä. Täten on pyritty kehittämään sekä laboratorioiden luotettavuutta että menetelmiä.

Näytteinä vertailututkimuksissa on käytetty sekä luonnonvesinäytteitä että synteettisiä näytteitä. Vertailukohteena on ollut yhteensä 23 määritystä, joita kutakin on vertailtu 1-3 kertaa.

Tulosten käsittelyssä on käytetty yleensä ns. Youden´in menetelmää. Tulosten graafisesta esityksestä kukin laboaratorio on voinut tarkistaa helposti omat tuloksensa. Samoin sen avulla on voitu arvioida

tarkkuutta sekä systemaattisen ja satunnaisen virheen esiintymistä.

Youden´in menetelmä perustuu tilastolliseen laskentaan. Arvioinnissa on jouduttu osaksi käyttämään myös muita menettelyjä. Jos näytteen todellista pitoisuutta ei ole tunnettu, "oikeana" pitoisuutena on pidetty laboratorioiden tuloksista saatua keskiarvoa.

Vertailututkimusten mukaan vaikeimmiksi määrityksiksi ovat osoittautuneet biologinen hapen kulutus ja ammoniumtyppi. Parhaiten on onnistuttu niiden aineiden määrittämisessä, jotka ovat pysyviä ja joiden analysoinnissa on käytössä yhtenäiset menetelmät. Hyväksyttyjen tulosten osuus on ollut suurin sähkönjohtavuuden, permanganaattiluvun, alkaliniteetin, kloridin, sulfaatin ja klorofylli-a:n tuloksissa.

Tilastolliseen laskentaan perustuvassa tarkastelussa oletetaan, että 70 % tuloksista olisi hyväksyttyjä, 25 % arveluttavia ja vain 5 % hylättyjä. Suoritettujen vertailujen perusteella vesihallinnon laboratorioilla hyväksyttyjen tulosten osuus oli 74 % ja hylättyjen tulosten osuus 15 %. Vastaavat prosenttiluvut julkisen valvonnan alaisilla tutkimuslaitoksilla olivat 56 % ja 33 %.

Vertailututkimuksissa systemaattisen virheen esiintyminen on osoittautunut huomattavasti yleisemmäksi kuin satunnaisen virheen esiintyminen. Systemaattisen virheen esiintymistä vähennetään tarkistamalla käytettyjä menetelmiä ja mittauslaitteistoja yksityiskohtaisesti. Myös päivittäin suoritettavalla analyyttisen työn laadun valvonnalla on merkitystä.

Vertailututkimusten suorittamista vain kerran vuodessa pidetään riittämättömänä. Jatkossa on tarkoitus saada vertailu tapahtuvaksi vähintään kaksi mutta mieluimmin kolme kertaa vuodessa. Tällöin tarkistettavien määritysten valikoimaa voitaisiin laajentaa ja kunkin määrityksen tarkistaminen tapahtuisi useammin kuin tähän saakka.

S U M M A R Y

Since 1965 the National Board of Waters has organized intercalibration studies between its own district laboratories and laboratories under governmental control. This paper presents a summary of the results of the intercalibration studies carried out during the years 1973-1977.

The purpose of the intercalibration studies has been to control the quality of the analytical work and to gather information about the methods used. In this way we have tried to improve the reliability of both laboratories and methods.

The samples have been both natural water samples and artificial samples containing known determinands. A total of twenty three determinations have been compared, and each of them has been compared 1-3 times.

In the treatment of data we have generally used the Youden procedure. Each laboratory can thus easily check its own results from the figure. The figure also facilitates precision and the estimation of systematic and random errors.

The Youden procedure is based on statistical calculation. Some other methods have also been used in the examination of the results. If the real concentration of the sample has not been known, we have taken the "true" value to be the mean value of the results of all laboratories.

According to these intercalibration studies it proved to be most difficult to determine biological oxygen demand and ammonium nitrogen. The laboratories have achieved the best results in the determination of elements which are stable and which were analyzed using the same methods. The number of acceptable results was highest in the determination of the permanganat number, alcalinity, chloride, sulfate and chlorophyll.

When the results are examined statistically it is assumed that the laboratories should be able to achieve 70 % acceptable results, 25 % questionable results and only 5 % unacceptable results. According to these intercalibration studies the Water Board laboratories had 74 % acceptable results and 15 % unacceptable results. The corresponding percentages for laboratories under governmental control were 56 % and 33 %.

In intercalibration studies systematic error has proved to be much more general than random error. Systematic error is reduced by detailed control of the methods and instruments used. The daily control of the quality of analytical work is also important.

K I R J A L L I S U U T T A

Ekedahl, G., Röndell, B. and Wilson, A.L., 1974. Manual on analysis for water pollution control. Chapter on analytical errors. Regional Office for Europe, Word Health Organization. Copenhagen, pp. 56.

Elintarviketutkijain seura ry. 1969. Juoma- ja talousveden tutkimusmenetelmät. Helsinki.

Haapala, K., 1978. Viranomaisen asettamat vaatimukset laboratoriotoiminnalle. Insinöörijärjestöjen koulutuskeskus, 101-77. Vesialan laboratoriotoiminta. Helsinki.

Heinonen, J. 1977. The reliability of radiochemical and chemical trace analyses in environmental materials. Technical Research Centre of Finland, Electrical and Nuclear Technology. 22.

Heinonen, J., 1978. Ympäristöanalyysin luotettavuus. Insinöörijärjestöjen koulutuskeskus, 101-77. Vesialan laboratoriotoiminta. Helsinki.

Kyröläinen, H., 1978. Vesistötarkkailun kustannuksista. Vesihallitus, tiedotus 151. Helsinki.

Komitean mietintö 1968; B 19. Vesianalyysitoimikunnan mietintö. Helsinki.

Youden, W.J., 1969. Statistical techniques for collaborative Tests. Assn. Off. Anal. Chemists, Inc.

LIITE 1. Laboratoriokohtainen menestyminen vuosina 1973-1977

Appendix 1. Success of individual laboratories 1973-1977

Vuosi / *Year* — Lab. / *Lab.*	1973			1974			1975			1976			1977			vv. 1973-1977				
	Hyv.	Arv.	Hyl.	Hyv.	Arv.	Hyl.	Hyv.	Arv.	Hyl.	Hyv.	Arv.	Hyl.	Hyv.	Arv.	Hyl.	Hyv.	%	Arv.	Hyl.	%
1	-	-	-	7/8	1/8	-	5/5	-	-	9/11	2/11	-	7/7	-	-	28/31	90	3/31	-	0
2	5/5	-	-	5/8	1/8	2/8	3/4	-	1/4	7/8	1/8	-	5/5	-	-	25/30	83	2/30	3/30	10
3	4/5	-	1/5	6/8	1/8	1/8	4/4	-	-	5/8	2/8	1/8	5/5	-	-	24/30	80	3/30	3/30	10
4	5/5	-	-	7/8	-	1/8	3/4	-	1/4	6/8	1/8	1/8	5/5	-	-	26/30	87	1/30	3/30	10
5	5/5	-	-	7/8	-	1/8	4/5	-	1/5	6/8	1/8	1/8	5/5	-	-	27/31	87	1/31	3/31	10
6	5/5	-	-	6/8	1/8	1/8	2/4	1/4	1/4	5/8	1/8	2/8	5/6	1/6	-	23/31	74	4/31	4/31	13
7	5/5	-	-	7/8	1/8	-	5/5	-	-	5/8	3/8	-	5/5	-	-	27/31	87	4/31	-	0
8	2/5	1/5	2/5	5/8	2/8	1/8	3/4	-	1/4	4/8	3/8	1/8	5/5	-	-	19/30	63	6/30	5/30	17
9	2/5	1/5	2/5	5/8	1/8	2/8	1/4	2/4	1/4	8/8	-	-	5/5	-	-	21/30	70	4/30	5/30	17
10	2/5	1/5	2/5	6/8	1/8	1/8	2/4	1/4	1/4	5/8	2/8	1/8	4/5	1/5	-	19/30	63	6/30	5/30	17
11	3/5	1/5	1/5	4/7	2/7	1/7	3/4	-	1/4	5/8	-	3/8	3/5	1/5	1/5	18/29	62	4/29	7/29	24
12	5/5	-	-	5/8	-	3/8	1/4	-	3/4	5/8	1/8	2/8	2/5	1/5	2/5	18/30	60	2/30	10/30	33
13	3/5	1/5	1/5	6/8	-	2/8	2/5	-	3/5	5/8	1/8	2/8	4/5	1/5	-	20/31	65	3/31	8/31	26
14	5/5	-	-	5/8	-	3/8	3/4	-	1/4	4/8	2/8	2/8	3/5	1/5	1/5	20/30	67	3/30	7/30	23
15	4/5	1/5	-	1/7	1/7	5/7	3/5	-	2/5	6/10	2/10	2/10	3/6	-	3/6	17/33	52	4/33	12/33	36
16	3/5	2/5	-	4/7	-	3/7	4/5	-	1/5	5/9	2/9	2/9	2/7	-	5/7	18/33	55	4/33	11/33	33
17	4/5	-	1/5	6/8	1/8	1/8	3/5	2/5	-	3/7	-	4/7	3/4	-	1/4	19/29	66	3/29	7/29	24
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4/5	-	1/5	4/5	(80)	-	1/5	(20)
19	1/4	-	3/4	5/8	-	3/8	2/5	-	3/5	6/10	-	4/10	6/7	-	1/7	20/34	59	-	14/34	41
20	3/5	1/5	1/5	2/7	2/7	3/7	1/4	1/4	2/4	4/7	-	3/7	4/6	-	2/6	14/29	48	4/29	11/29	38
21	4/5	1/5	-	-	-	-	5/5	-	-	5/9	-	4/9	2/7	-	5/7	16/26	62	1/26	9/26	35
22	2/5	2/5	1/5	6/7	-	1/7	1/5	2/5	2/5	3/6	2/6	1/6	3/6	1/6	2/6	15/29	52	7/29	7/29	24
23	3/5	1/5	1/5	3/8	4/8	1/8	1/5	2/5	2/5	5/10	2/10	3/10	6/7	-	1/7	18/35	51	9/35	8/35	23
24	3/5	1/5	1/5	5/7	-	2/7	4/5	-	1/5	4/6	-	2/6	4/5	-	1/5	20/28	71	1/28	7/28	25
25	1/2	-	1/2	4/7	-	3/7	1/4	-	3/4	4/6	-	2/6	1/4	-	3/4	11/23	48	-	12/23	52
26	1/4	2/4	1/4	5/7	-	2/7	3/5	1/5	1/5	4/7	-	3/7	4/5	-	1/5	17/28	61	3/28	8/28	29
27	-	-	-	-	-	-	-	1/5	4/5	6/9	1/9	2/9	3/4	-	1/4	9/18	50	2/18	7/18	39
																$\bar{x}$ =	66		$\bar{x}$ =	23
																$\bar{x}_{VH}$ =	74		$\bar{x}_{VH}$ =	15
																$\bar{x}_{JV}$ =	56		$\bar{x}_{JV}$ =	33

VH = Vesihallinnon laboratoriot (1-14) *Water Board Laboratories*

JV = Julk.valv.al.laboratoriot (15-27) *Government-controlled laboratories*

Hyv. = hyväksyttävät tulokset *acceptable results*

Arv. = arveluttavat - " - *questionable results*

Hyl. = hylättävät - " - *unacceptable results*

Liite 2.
Appendix 2.

TILASTOLLISET TUNNUSLUVUT
Statistical parameters

Tulosten laskemisessa ja arvioinnissa Youden´in menetelmällä on käytetty seuraavia tilastollisia tunnuslukuja.

Yksittäinen arvo: x_i
Separate result

Tulosten lukumäärä: n
Number of results

Keskiarvo: $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$
Mean value

Keskihajonta: $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2/n}{n-1}}$
Standard deviation

Yksittäisten tulosparien erotus D_i
Difference of the result pairs

Keskihajonta tulospareille: $s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} D_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} D_i)^2/n}{2(n-1)}}$
Standard deviation of result pairs