

Methods	Measurements of pH and electrical conductivity in water. Based on standards SFS-EN 27888 (electrical conductivity) and SFS-EN 3021 (pH).
Aim	To ensure the suitability of the method for measuring pH and conductivity on natural water samples.
Test period	Measurements carried out during 31.05.06 – 11.08.06, except for the results for the pH 5.00 control samples which were started on 07.02.06.
Equipment	Denver 220 combined pH and conductivity meter, Gilson 222 XL autosampler and Magic-chem 206-programme. pH electrode Radiometer pHc2701. Conductivity cell Denver 301046.1 (cell constant 0,5 cm ⁻¹) and 301047.1 (cell constant 1,0 cm ⁻¹). Temperature of the samples maintained in a water bath at 25 °C.
Quantifiers	<p><u>Precision</u> was determined using certified standard solutions 20 µS/cm, 84 µS/cm, 1000 µS/cm pH 5.00 and certified natural water standard RAIN97. In addition, a 720 µS/cm standard solution prepared according to the standard was also used.</p> <p><u>Repeatability</u> was determined by measuring the parameters on two replicate precipitation (rain or snow), soil solution and peat water samples on 11 different occasions.</p> <p><u>Random error</u> was determined on the results of replicate samples starting from 01.06.2006. The replicate sample was taken from every 20th sample.</p> <p><u>Uncertainty</u> of the measurement was calculated from the results of the control samples.</p> <p><u>Detection limit</u> was estimated from the results of the 5 µS/cm control solution.</p>

SUMMARY OF VALIDATION

<u>Detection limit</u>	7,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$
<u>Range</u>	7,6 – 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (cell constant 0,5) 200 – 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (cell constant 1,0)

Repeatability (relative total deviation) in conductivity measurements:

Control sample 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 1,85 %
Control sample 84 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 1,25 %
Control sample 720 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 1,29 %

Control sample 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
1,33 %

Soil solution (17 days): 0,94 %
Soil solution (9 weeks): 2,17 %
Precipitation (17 days) 1,99 %
Precipitation (9 weeks) 3,11 %
Tap water (9 weeks) 1,81 %

Repeatability (total deviation in pH units) in the pH measurements:

Control sample pH 5,00 0,01
Soil solution (17 days): 0,02
Soil solution (9 weeks): 0,01
Precipitation (17 days) 0,08
Precipitation (9 weeks) 0,16
Tap water (9 weeks) 0,08
Pure water (9 weeks) 0,05
peat water (17 days) < 0,01
Peat water (9 weeks) 0,01

Uncertainty (expanded):

Range 7,6 – 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 4,54 %
range 20 – 84 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 2,40 %

VALIDOINTIRAPORTTI
pH ja sähkönjohtokyky

METLA
Rovaniemi / Laboratorio

Sivu: 3(10)
Versio: 1.0
Päivämäärä: 31.08.2006
Laatija(t): th
Hyväksyjä: _____

Range 84 – 720 $\mu\text{S/cm}$ 1,22 %

Range 720 – 1000 $\mu\text{S/cm}$
1,67 %

pH 4,10 – 6.95 4,00 %

Random error:

Conductivity: 1,36 %

pH 0,56 %

Precision:

Conductivity > 99 %

pH > 99 %

Results

Table 1. Conductivity measurements during 17 days

	Conductivity $\mu\text{S/cm}$			
	Precipitation		Soil solution	Soil solution
	1	2	1	2
12.6.2006	18,7	18,8	42,2	42,4
13.6.2006	19,3	19,0	42,8	43,0
14.6.2006	18,9	19,3	43,1	43,0
15.6.2006	19,3	19,1	43,2	43,3
16.6.2006	18,7	19,0	42,8	42,8
19.6.2006	19,5	19,3	42,6	42,7
20.6.2006	19,3	19,4	42,9	43,0
21.6.2006	19,5	19,6	42,8	43,5
27.6.2006	19,5	19,7	42,5	42,8
28.6.2006	20,0	20,1	44,0	42,4
29.6.2006	19,8	19,6	42,4	42,8

Table 2. pH measurements during 17 days

	pH					
	Precipitation		Soil solution	Soil solution	Peat water	Peat water
	1	2	1	2	1	2
12.6.2006	5,59	5,59	4,72	4,73	4,09	4,08
13.6.2006	5,72	5,75	4,71	4,74	4,10	4,09
14.6.2006	5,63	5,65	4,71	4,72	4,09	4,09
15.6.2006	5,64	5,64	4,71	4,73	4,09	4,09
16.6.2006	5,67	5,71	4,71	4,73	4,09	4,09
19.6.2006	5,77	5,77	4,70	4,72	4,09	4,09
20.6.2006	5,71	5,72	4,70	4,71	4,08	4,08
21.6.2006	5,73	5,74	4,69	4,72	4,08	4,09
27.6.2006	5,83	5,83	4,69	4,71	4,08	4,08
28.6.2006	5,83	5,85	4,70	4,75	4,08	4,08
29.6.2006	5,81	5,83	4,70	4,72	4,08	4,08

Table 3. Conductivity measurements during 9 weeks

	Conductivity $\mu\text{S/cm}$							
	Tap water		Precipitation		Soil solution		Pure water	
	1	2	1	2	1	2	1	2
31.5.2006	81,4	82,9	16,2	15,7	41,2	41,6	**	**
7.6.2006	81,8	82,9	15,0	15,1	40,0	40,9	0,6	0,6
14.6.2006	81,5	83,1	15,5	15,1	40,2	41,1	0,6	0,4
21.6.2006	80,2	83,4	15,3	15,1	40,9	41,3	0,9	0,9
28.6.2006	82,3	83,0	15,9	15,6	41,4	41,3	1,0	1,4
5.7.2006	81,2	82,9	15,4	15,3	40,4	41,1	0,9	0,9
12.7.2006	81,2	80,3	14,9	14,3	39,5	39,1	0,4	0,7
19.7.2006	81,6	81,8	15,7	15,3	40,2	39,6	1,4	1,7
26.7.2006	79,3	77,4	15,6	14,7	38,9	39,0	1,3	1,2
2.8.2006	82,1	81,3	16,1	14,9	41,1	40,8	1,5	1,5

table 4. pH measurements during 9 weeks

	pH									
	Tap water		Precipitation		Soil solution		Pure water		Peat water	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
31.5.2006	7,78	7,81	4,90	4,89	4,71	4,71	5,60	5,72	4,24	4,23
7.6.2006	7,86	7,86	4,96	4,92	4,69	4,68	5,72	5,78	4,23	4,23
14.6.2006	7,85	7,86	5,07	5,01	4,70	4,69	5,62	5,65	4,23	4,23
21.6.2006	7,83	7,81	4,98	5,01	4,69	4,68	5,63	5,69	4,24	4,25
28.6.2006	7,77	7,78	5,04	5,02	4,69	4,68	5,63	5,62	4,23	4,25
5.7.2006	7,82	7,83	5,12	5,09	4,69	4,68	5,65	5,59	4,24	4,24
12.7.2006	7,76	7,76	5,12	5,15	4,69	4,68	5,64	5,65	4,24	4,26
19.7.2006	7,53	7,71	5,23	5,25	4,69	4,69	5,58	5,68	4,24	4,25
26.7.2006	7,75	7,73	5,28	5,31	4,70	4,68	5,62	5,63	4,26	4,26
2.8.2006	7,74	7,69	5,34	5,40	4,70	4,70	5,59	5,65	4,25	4,26

Table 5. Conductivity measurements from two replicates

Sample nro.	Sample type	Conductivity $\mu\text{S/cm}$		Mean	rsd
		A	B		
0630020	Mv	43.2	44.4	43.8	1.90 %
0670041	Sm	119.2	117.6	118.4	1.00 %
0630061	Mv	45.9	49.0	47.4	4.61 %
0630080	Mv	52.4	51.7	52.0	0.85 %
0630100	Mv	14.3	13.9	14.1	1.70 %
0630121	Mv	41.8	42.4	42.1	1.04 %
0630140	Mv	11.1	11.1	11.1	0.22 %
0630160	Mv	26.0	26.0	26.0	0.09 %
0680029	Lm	17.6	17.7	17.7	0.16 %
0610130	Sm	62.0	62.3	62.2	0.27 %
0610150	Sa	16.1	15.6	15.8	1.93 %
0630180	La	12.3	12.3	12.3	0.25 %
0630200	Sa	32.5	32.5	32.5	0.03 %
0630221	Ma	24.3	23.7	24.0	1.66 %
0630240	Ma	16.6	16.8	16.7	0.94 %
0630260	Mv	19.5	19.2	19.4	0.95 %
0610170	Sa	7.7	7.6	7.6	0.43 %
0630303	Ma	18.7	18.9	18.8	0.91 %
0630320	Mv	49.5	49.7	49.6	0.23 %
0630340	Ma	27.6	28.7	28.1	2.59 %
0630360	Mv	33.6	33.4	33.5	0.30 %
0630380	Ma	17.8	17.9	17.8	0.47 %
0630401	Ma	12.7	12.7	12.7	0.30 %
0630420	Mv	70.8	70.6	70.7	0.14 %
0671020	Ma	149.7	152.6	151.1	1.37 %
0670060	Sa	14.7	14.2	14.5	2.23 %

0632020	Ma	1032.9	1033.2	1033.1	0.02 %
0630440	Mv	482.2	472.1	477.2	1.49 %
0630460	Mv	55.4	54.9	55.2	0.66 %
0630482	Mv	51.5	52.1	51.8	0.93 %
0610190	Sa	9.5	9.5	9.5	0.29 %
0610210	Sm	12.6	12.6	12.6	0.11 %
0630501	Mv	11.5	11.3	11.4	1.51 %
0630520	Mv	48.5	48.5	48.5	0.09 %
0630541	Ma	41.0	41.9	41.5	1.50 %
0630559	Ma	14.6	14.2	14.4	2.00 %
0610231	Sm	21.7	22.4	22.0	2.31 %
0630582	Mv	43.6	43.4	43.5	0.35 %
0630601	Ma	7.5	7.4	7.4	1.29 %
0630619	Mv	34.4	34.3	34.3	0.29 %

Table 6. pH measurements from two replicates

Sample nro.	Sample type	pH		Mean	rsd
		A	B		
0630020	Mv	5,08	5,11	5,10	0,36 %
0640020	Mt	4,96	4,93	4,94	0,43 %
0670041	Sm	5,42	5,45	5,44	0,38 %
0630061	Mv	5,27	5,26	5,26	0,19 %
0630080	Mv	4,08	4,09	4,08	0,09 %
0630100	Mv	5,85	5,85	5,85	0,00 %
0630121	Mv	4,25	4,25	4,25	0,07 %
0630140	Mv	5,36	5,38	5,37	0,29 %
0630160	Mv	5,36	5,39	5,37	0,38 %
0680029	Lm	4,61	4,60	4,61	0,17 %
0640040	Mt	4,11	4,11	4,11	0,03 %
0610130	Sm	5,54	5,51	5,52	0,31 %
0610150	Sa	5,52	5,52	5,52	0,04 %
0630180	La	5,37	5,37	5,37	0,05 %
0630200	Sa	5,46	5,42	5,44	0,56 %
0630221	Ma	5,01	5,02	5,01	0,10 %
0630240	Ma	5,19	5,20	5,19	0,25 %
0630260	Mv	5,99	6,20	6,09	2,38 %
0630280	Ma	5,92	5,92	5,92	0,05 %
0610170	Sa	5,48	5,41	5,45	0,95 %
0630303	Ma	5,26	5,34	5,30	1,04 %
0630320	Mv	4,22	4,22	4,22	0,05 %
0630340	Ma	5,54	5,57	5,55	0,46 %
0630360	Mv	4,11	4,12	4,12	0,03 %
0630380	Ma	6,14	6,15	6,15	0,13 %
0630401	Ma	6,55	6,53	6,54	0,14 %
0630420	Mv	4,12	4,12	4,12	0,02 %
0671020	Ma	6,21	6,10	6,16	1,21 %

0670060	Sa	5,72	5,64	5,68	0,96 %
0632020	Ma	4,16	4,15	4,15	0,15 %
0630440	Mv	3,44	3,44	3,44	0,00 %
0630460	Mv	4,30	4,30	4,30	0,07 %
0630482	Mv	4,04	4,04	4,04	0,02 %
0610190	Sa	5,50	5,55	5,53	0,74 %
0610210	Sm	4,76	4,75	4,76	0,09 %
0630501	Mv	6,03	5,99	6,01	0,38 %
0630520	Mv	4,70	4,70	4,70	0,06 %
0630541	Ma	6,36	6,37	6,36	0,17 %
0630559	Ma	6,67	6,67	6,67	0,05 %
0610231	Sm	4,56	4,53	4,54	0,45 %
0630582	Mv	5,49	5,48	5,49	0,10 %
0630601	Ma	6,58	6,58	6,58	0,01 %
0630619	Mv	4,54	4,52	4,53	0,22 %

Repeatability

Table 7. Yhteenvedo johtokykymittausten toistettavuudesta luonnonvesinäytteillä.

	Maavesi 17 vrk	Laskeuma 17 vrk	Hanavesi 9 vk	Laskeuma 9 vk	Maavesi 9 vk
s_w	0.39	0.14	1.11	0.41	0.39
s_w (%)	0.92 %	0.74 %	1.36 %	2.67 %	0.97 %
s_b	0.09	0.36	0.97	0.24	0.79
s_b (%)	0.20 %	1.84 %	1.19 %	1.58 %	1.94 %
Varianssisuhde F	1.10	13.25	2.53	1.70	8.93
F-kriittinen	2.85	2.85	3.02	3.02	3.02
s_b merkitsevä		x			x
s_t	0.40	0.38	1.48	0.48	0.88
s_t (%)	0.94 %	1.99 %	1.81 %	3.11 %	2.17 %
Keskiarvo (μ S/cm)	42.87	19.34	81.59	15.34	40.48
Z	2.14	0.97	4.08	0.77	2.02
F	0.01	0.02	0.29	0.77	0.15
Vapauasteet	21	12	15	17	11
$F_{0.05}$	1.55	1.75	1.67	1.62	1.79
$s_t < 5\%$ ka:sta	x	x	x	x	x

s_w = sarjan sisäinen hajonta.

s_w (%) = suhteellinen sarjan sisäinen hajonta

s_b = sarjojen välinen hajonta

s_b (%) = suhteellinen sarjojen välinen hajonta

s_t = kokonaishajonta

s_t (%) = suhteellinen kokonaishajonta

Z = tavoitearvo kokonaishajonnalle (5 % keskiarvosta)

$F_{0.05}$ = F-taulukkoarvo vapausasteilla f ja ääretön

Taulukko 8. Yhteenveto pH-mittausten toistettavuudesta luonnonvesinäytteillä 17 vrk:n ajalta.

	Maavesi 17 vrk	Laskeuma 17 vrk	Turvevesi 17 vrk
s_w	0.02	0.01	0.00
s_w (%)	0.35 %	0.20 %	0.07 %
s_b	0**	0.083	0.004
s_b (%)	0**	1.44 %	0.09 %
F kriittinen	2.85	2.85	2.85
Varianssisuhde F	0.68	105.73	4.89
s_b merkitsevä		x	x
s_t	0.017	0.083	0.005
s_t (%)	0.35 %	1.46 %	0.11 %
Keskiarvo	4.71	5.73	4.09
Z	0.24	0.29	0.20
F	0.00	0.00	0.00
Vapausasteet f	21	10	14
$F_{0.05}$	1.55	1.83	1.69
$s_t < 5\%$ ka:sta	x	x	x

Taulukko 9. Yhteenveto pH-mittausten toistettavuudesta luonnonvesinäytteillä 9 viikon ajalta.

	Hanavesi 9 vk	Laskeuma 9 vk	Maavesi 9 vk	Tislattu 9 vk	Turvevesi 9 vk
s_w	0.04	0.03	0.01	0.04	0.01
s_w (%)	0.54 %	0.51 %	0.16 %	0.78 %	0.17 %
s_b	0.065	0.156	0.007	0.027	0.007
s_b (%)	0.84 %	3.05 %	0.16 %	0.47 %	0.16 %
F kriittinen	2.85	3.02	3.02	3.02	3.02
Varianssisuhde F	5.79	72.94	2.94	1.75	2.82
s_b merkitsevä	x	x			
s_t	0.078	0.158	0.010	0.051	0.010
s_t (%)	1.00 %	3.09 %	0.22 %	0.91 %	0.23 %
Keskiarvo	7.78	5.10	4.69	5.65	4.24
Z	0.39	0.26	0.23	0.28	0.21
F	0.0002	0.0095	0.0000	0.0001	0.0000
Vapausasteet f	12	9	15	17	15
$F_{0.05}$	1.75	1.88	1.67	1.62	1.67
$s_t < 5\%$ ka:sta	x	x	x	x	x

Taulukko 10. Kontrollinäytteiden toistettavuus.

	20	84	720	1000	pH 5,00
Määritysten lkm.	91	83	40	36	188
Keskihajonta	0,37	1,05	9,33	13,40	0,01
Suht. kh (toistettavuus)	1,85 %	1,25 %	1,29 %	1,33 %	0,11 %

Random error

Taulukko 11. Satunnaisvirhe johtokyky- ja pH-mittauksissa.

n	Johtokyky 36	pH 39
s _r	1.36 %	0.56 %
Luottamusväli	±2.75 %	±1.13 %

Laskettiin kaavalla:

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum s_{ri}^2}, \text{ jossa}$$

n = määritysten lukumäärä

s_r = Yhdistetty suhteellinen keskihajonta, satunnaisvirhe

luottamusväli = s_r * t0.05 (vapausaste n)

s_{ri} = suhteellinen keskihajonta.

Laskennassa käytettiin rinnakkaisnäytteiden tuloksia (taulukot 5 ja 6).
Satunnaisvirhe arvioitiin riippumattomaksi näytteen johtokyky- tai pH-arvosta.

Detection limit

Taulukko 12. Määrittysraja johtokyky mittauksille

Keskiarvo	5,189761
Keskihajonta	0,489434
Määrittysraja (5s)	7,63693

Määrittysraja = 5* Kontrollinäytteen 5 µS/cm keskihajonta.

Systematic error

Taulukko 13. Systemaattinen virhe, tarkkuus ja mittausepävarmuus.

VALIDOINTIRAPORTTI
pH ja sähkönjohtokyky

METLA
 Rovaniemi / Laboratorio

Sivu: 10(10)
 Versio: 1.0
 Päivämäärä: 31.08.2006
 Laatija(t): th
 Hyväksyjä: _____

	20	84	720	1000	pH 5.00
Määritysten lkm	91	83	40	36	188
d_r (%) ka = teoreettisten ja saatujen arvojen suhteellisten erotusten keskiarvo.	19.98	84.36	723.27	1006.33	5.003
s_d (%) = systemaattinen virhe	0.37	1.05	9.33	9.33	0.005262
t = laskettu arvo	1.99	1.99	2.02	2.03	1.98
$t_{0,05} = t_n$ taulukkoarvo	0.52	3.14	2.22	2.83	8.47
Virhe	-0.02				6.33
u = mittausepävarmuus, $u = \sqrt{\Delta^2 + u_R^2} + u_r$	0.02	0.43 %	0.45 %	0.63 %	0.003
d_r (%) ka	-0.10 %	0.43 %	0.45 %	0.63 %	0.06 %
* kontrollinäytteelle 720 $\mu\text{S/cm}$ ei sertifikoitu mittausepävarmuus laskettiin kaavalla	0.86 %	1.25 %	1.30 %	1.34 %	0.11 %
Systemaattinen virhe merkitsevä		x	x		x
Standardille ilmoitettu epävarmuus	0.02	0.84	**	10	0.01
u	0.45	1.01		8.35	0.10
u-% laajennettu = mittausepävarmuus * 2			0.61 %	0.84 %	2.00 %
u-% laajennettu *	4.54 %	2.41 %	1.22 %	1.67 %	4.00 %
Tarkkuus	-0.10 %	0.43 %	0.45 %	0.63 %	0.07 %