

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

**Kemiallisen hapenkulutuksen määrittäminen
permanganaattilukuna**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

15.6.2023

Heidi Kauranen



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Tiivistelmä

Tämä pro gradu -tutkielma tehtiin Metsä Fibre Oy:n Äänekosken biotuotetehtaan käyttölaboratoriossa keväällä 2023. Tutkielman tarkoituksena oli perehtyä kemiallisen hapenkulutuksen määrittämenetelmiin ja selvittää laboratorioissa käytössä olleen COD_{Mn}-määrittämenetelmän tarkkuus sekä testata löytyisikö menetelmälle käyttäjäystävällisempää vaihtoehtoa.

Käytössä olleella menetelmällä määrittäys perustui titraamiseen kaliumpermanganaatilla. Vaihtoehtoisina menetelminä olivat kaksi muuta ISO 8467 -standardiin pohjautunutta titrausta myöskin kaliumpermanganaatilla, potentiometrinen titraus natriumtiosulfaatilla SFS 3036 -standardia mukaillen sekä spektrofotometrisesti analysoitavat testiputket. Menetelmien suorituskykyä arvioitiin tekemällä määrittäyksiä standardinäytteestä ja prosessinäytteistä. Standardina käytettiin resorsinoliliuosta, jolle oli saatavilla valmistajan analyysitodistus liuoksen pitoisuudesta COD_{Mn}-arvona ilmoitettuna.

Titrausmenetelmien mittausalueet arvioitiin standardinäytteen avulla muodostetuista suorista ja toteamis- ja määrittäysrajat arvioitiin nollanäytteille saatujen tulosten keskihajontojen monikertoina. Jokaiselle titrausmenetelmälle mittausalueen ylärajaksi todettiin 39,66 mg/l KMnO₄. Käytössä olleen menetelmän määrittäysrajaksi saatiin 3,75 mg/l KMnO₄. ISO 8467 -standardia mukailevalla menetelmällä vesihauteessa keitetyille näytteille menetelmän määrittäysrajaksi saatiin 6,47 mg/l KMnO₄ ja samalla menetelmällä suoraan keittolevyllä keitetyille näytteille 4,27 mg/l KMnO₄. SFS 3036 -standardia mukaillelle menetelmälle määrittäysrajaksi saatiin 5,70 mg/l KMnO₄.

Kaikilla menetelmillä resorsinolistandardeille saadut tulokset olivat hyvin lähellä toisiaan. Testiputket todettiin kuitenkin hankaliksi käyttää. Käytössä ollut menetelmä oli titrausmenetelmistä toistettavin ja sen määrittäysraja oli pienin. Osa prosessinäytteistä, joiden permanganaattiluku olisi tarpeen arvioida, jäi kuitenkin myös tämän määrittäysrajan alle. Käytössä ollut menetelmä todettiin myös helppokäyttöisimmäksi. Haittapuolena oli suurehko kemikaalikulutus verrattuna vaihtoehtoisiin menetelmiin.

Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitokselle kevätlukukaudella 2023. Työ tehtiin Metsä Fibre Oy:lle ja työn kokeellinen osa tehtiin Äänekoskella Metsä Fibre Oy:n biotuotetehtaan käyttölaboratoriossa. Työn ohjaajina toimivat Jyväskylän yliopistosta yliopistonlehtori Rose Matilainen ja Metsä Fibre Oy:stä kehityspäällikkö Joonas Hämäläinen ja kuitulinjan kehitysinsinööri ja laboratorion esihenkilö Aaro Uusitalo.

Työn kirjallisessa osassa keskityttiin orgaanisen aineen määrän määrittämiseen vesinäytteistä ja erityisesti määrittämiseen permanganaattihapetuksella. Kokeellisen osan tavoitteena oli arvioida käytössä olleen permanganaattiluvun määrittämenetelmän ja vaihtoehtoisten menetelmien soveltumista käyttöön. Lähdekirjallisuutena hyödynnettiin muun muassa kemiallisen hapenkulutuksen määrittämiseen liittyviä standardeja sekä kirjoittajan omasta kirjallisuudesta löytyneitä kirjoja. Tieteellisiä artikkeleita haettiin kirjaston hakupalvelun ja Google Scholarin kautta käyttäen hakusanoina esimerkiksi *chemical oxygen demand*, *permanganate index* ja *oxidation states of manganese*.

Haluan kiittää Joonas Hämäläistä ja Aaro Uusitaloa gradun tekemisen mahdollistamisesta ja siihen ajan ja resurssien järjestämisestä. Kiitos myös Rose Matilaiselle hyvästä ohjauksesta, neuvoista ja mahtavasta tavoitettavuudesta tämän työn tekemisen aikana. Satu Rautiaiselta sain käytännön vinkkejä titrauksiin ja Martti Hirttiöltä soodakattilaan ja vesilaitokseen liittyviä lähdevinkkejä ja kirjallisuutta lainaan. Suuret kiitokset myös Metsä Fibre Oy:n Äänekosken käyttölaboratorion henkilökunnalle hyvistä neuvoista, titraamisiin osallistumisesta ja kannustamisesta. Erityiskiitokset Eerika Hänniselle, jonka aloitteesta idea työn aiheeksi syntyi, sekä Sanna Mäntymaalle ja Erkki Savolaiselle. Viimeisenä, mutta ei todellakaan vähäisimpänä, kiitokset myös avopuolisolleni Janille tuesta ja kannustuksesta, veljelleni Teemulle tietoteknisissä haasteissa auttamisesta ja muulle perheelleni ja ystäväilleni työssä tsemppaamisesta.

Äänekoskella 30.5.2023

Heidi Kauranen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	iii
Esipuhe.....	iv
Sisällysluettelo	v
1 Johdanto	1
KIRJALLINEN OSA	2
2 Raakaveden puhdistus biotuotetehtaan tarpeisiin	2
2.1 Mekaaninen puhdistus.....	2
2.2 Kemiallinen puhdistus.....	3
2.3 Kattilan lisävesi.....	3
3 Vesinäytteen orgaanisen aineen määrän määrittäminen	4
3.1. Kemiallinen hapenkulutus.....	4
3.1.1 Hapettimena kaliumpermanganaatti, COD _{Mn}	6
3.1.2 Hapettimena kaliumdikromaatti (COD _{Cr}).....	14
3.2 Biologinen hapenkulutus.....	17
3.3 Orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus.....	18
4 Menetelmän validointi.....	20
4.1 Validointiparametrit	20
4.2 Tilastolliset työkalut.....	25
KOKEELLINEN OSA	30
5 Tutkimuksen tavoite.....	30
6 Käytetyt laitteet ja reagenssit	31
7 Näytteet	32
8 Käytetyt menetelmät	34
8.1 Laboratoriossa käytössä ollut permanganaattititrausmenetelmä.....	34
8.2 ISO 8467 -standardia mukailevat permanganaattititrausmenetelmät.....	36
8.3 SFS 3036 -standardia mukaileva tiosulfaattititrausmenetelmä	38

8.4 Testiputket.....	41
9 Työn suoritus ja tulokset	42
9.1 Käytössä olleen permanganaattititrausmenetelmän tulokset.....	42
9.1.1 Käytössä olleen menetelmän mittausalue sekä toteamis- ja määrittämissrajat.....	43
9.1.2. Näytteiden laimentamisen vaikutus tuloksiin käytössä olleella permanganaattititrausmenetelmällä.....	50
9.1.3 Astioiden huuhtelutavan merkitys käytössä olleella permanganaattititrausmenetelmällä.....	52
9.2. ISO 8467 -standardia mukailevien permanganaattititrausmenetelmien tulokset.....	52
9.2.1. ISO 8467 -menetelmien mittausalueet sekä toteamis- ja määrittämissrajat	53
9.2.2. ISO 8467 -menetelmillä prosessinäytteillä saadut tulokset.....	61
9.3 SFS 3036 -standardia mukailevan tiosulfaattititrausmenetelmän tulokset	63
9.3.1 Titrantin pitoisuuden tarkastusmenetelmä	63
9.3.2 Nollanäytteet ja nollanäytteiden vertailunäytteet	65
9.3.3 Tiosulfaattititrausmenetelmän mittausalue sekä toteamis- ja määrittämissrajat.....	67
9.3.4 SFS 3036 -menetelmällä prosessinäytteille saadut tulokset.....	70
9.4 Kestävöinnin vaikutus titrausmenetelmien tuloksiin	72
9.5 COD _{Mn} -testiputkien tulokset	73
10 Yhteenveto	76
Kirjallisuusluettelo	82
Liitteet	85

1 Johdanto

Pintavesien ja vesilaitosten prosessivesien sisältämän orgaanisen aineen määrän arviointiin voidaan käyttää permanganaattihapetuksella saatua veden kemiallista hapenkulutusta (COD_{Mn}). Suuri osa järvivesien orgaanisesta aineesta on humusaineita, jotka hapettuvat permanganaatilla COD-määrittämisessä. Seuraamalla pintavesilaitoksen prosessivesien kemiallista hapenkulutusta saadaankin arvokasta tietoa puhdistusprosessin tilasta ja puhdistustuloksesta.

Tämän pro gradu -työn kirjallisuuskatsauksessa tehdään pieni yleiskatsaus vedenpuhdistukseen sellutehtaan käyttötarpeiden näkökulmasta ja perehdytään vesinäytteiden orgaanisten aineiden määrän erilaisiin arviointitapoihin. Erityisesti tarkastellaan kemiallista hapenkulutusta ja sen määrittämistä permanganaattihapetuksella. Lisäksi esitellään kemiallisen hapenkulutuksen dikromaattimenetelmä, biologinen hapenkulutus ja orgaanisen kokonaishiilen määrän määrittäminen. Lopuksi käydään läpi validointiprosessia ja sen apuna hyödynnettäviä tilastollisia työkaluja.

Kokeellisessa osassa vertaillaan permanganaattihapetuksella määritettävän kemiallisen hapenkulutuksen, COD_{Mn} , määrittämenetelmiä toisiinsa. Vertailtavana olivat Metsä Fibre Oy:n Äänekosken käyttölaboratoriossa käytössä ollut titrausmenetelmä sekä kolme muuta titrausmenetelmää ja spektrofotometrisesti analysoitavat testiputket. Tavoitteena oli todeta, onko käytössä oleva menetelmä toimiva ja käyttötarkoitukseensa sopiva sekä selvittää löytyisikö sille käyttäjäystävällisempää tai kemikaalinkulutukseltaan pienempää korvaavaa menetelmää.

KIRJALLINEN OSA

2 Raakaveden puhdistus biotuotetehtaan tarpeisiin

Tässä luvussa käsitellään raakaveden puhdistusta sellua ja sellun tuotannon sivutuotteina syntyviä biotuotteita tuottavan biotuotetehtaan tarpeisiin. Tarkastelu on rajattu pintavesipuhdistamoihin, sillä suurin osa sellutehtaista on sijoitettu vesistöjen viereen ja pintaveden käyttäminen on pohjaveden käyttöä järkevämpi ratkaisu. Vedenpuhdistusprosessi koostuu mekaanisen ja kemiallisen puhdistuksen vaiheista, joiden tarkoituksena on poistaa vedestä savi, humus ja bakteerit sekä optimoida veden pH ja kovuus käyttötarkoituksen ja putkiston kesto vaatimusten mukaan. Tarvittaessa erittäin puhdasta vettä, kemiallisesti puhdistetusta vedestä voidaan vielä poistaa siihen liuenneita aineita.¹

Sellutehtaalla tarvitaan erittäin puhdasta vettä soodakattilan ja mahdollisten muiden voimalaitosten kattiloiden vesikiertoon. Kemiallisesti puhdistettua vettä puolestaan käytetään esimerkiksi valkaisussa ja kuivaamolla ja prosessien tarpeet määrittävät veden puhtaus- ja kirkkausvaatimukset. Mekaanisesti puhdistettua vettä voidaan hyödyntää eri prosessien jäähdytysvetenä. Vettä myös kierrätetään tehokkaasti esimerkiksi hyödyntämällä sellun tuotantoprosessissa loppupään pesuvaiheissa pesuun käytettyä vettä tuotantoprosessin aiemmissa vaiheissa, joissa puhtausvaatimus ei ole yhtä tiukka kuin valmiimman massan käsittelyvaiheissa. Tehtaalla voi olla oma vesilaitoksensa, jossa raakavedestä tuotetaan kaikki prosesseissa tarvittava vesi tai pienempi laitos, jossa tuotetaan vain erityispuhdistettua vettä soodakattilan tarpeisiin. Koko biotuotetehtasta ja osin myös läheisiä muita yrityksiä palveleva vesilaitos on esimerkiksi Metsä Fibren Äänekosken biotuotetehtaalla.

2.1 Mekaaninen puhdistus

Vedenottamalla vedestä poistetaan suurimmat kappaleet, kuten oksat ja kalat, sekä veden mukana kulkeva hiekka. Erottelu voidaan tehdä joko suodattamalla tai selkeyttämällä. Tarvittaessa vesi myös desinfioidaan, jos esimerkiksi putkistoihin kertyy levää.¹

2.2 Kemiallinen puhdistus

Kemiallisen ja mekaanisen vaiheen välillä voidaan käyttää hiekkasuodatusta tai sitä voidaan hyödyntää kemiallisen käsittelyn yhteydessä. Kemiallisen käsittelyn tarkoituksena on pienten epäpuhtauspartikkeleiden liittäminen toisiinsa suuremmiksi esiintymiksi, flokeiksi, ja liukoisten epäpuhtauksien saostaminen, jotta ne voidaan erottaa vedestä.^{1,2} Terminologisesti voidaan erotella flokkaus ja koagulaatio määrittelemällä flokkaus partikkeleiden koostamiseksi isommiksi lautoiksi ja koagulaatio tätä edeltäviksi toimiksi, joilla pyritään mahdollistamaan flokin syntyminen. Tällaisia toimia ovat esimerkiksi partikkeleiden välisten hylkivien vuorovaikutusten pienentäminen ja liuenneiden aineiden saostaminen tai niiden adsorptio kolloidisiin partikkeleihin.² Tässä pro gradu -työssä sekä koagulaatiosta että flokkauksesta käytetään termiä flokkaus selkeyden vuoksi.

Kemiallisessa käsittelyssä veteen siis lisätään kemikaalia, jonka avulla pyritään keräämään epäpuhtauksia vedestä. Flokkaukemikaaleina voidaan käyttää esimerkiksi polyalumiinikloridia (PAC), alumiinisulfaattia tai ferrisulfaattia. Flokkauksen toteutukseen on useita teknisiä ratkaisuja ja käytettävien altainen asetteluvaihtoehtoja. Usein kemikaalien sekoitukseen on omat nopeamman sekoituksen altaansa, joiden jälkeen tulee hitaamman sekoitusnopeuden altaita, joissa flokit muodostavat suurempia lauttoja. Flokit poistetaan selkeyttämällä, joka voidaan tehdä saostamalla, flotaatiolla tai hiekkasuodatuksella. Flotaatiolla tarkoitetaan muodostuneiden flokkien nostamista pinnalle kuplittamalla vettä ilmalla alhaalta käsin.^{1,2}

2.3 Kattilan lisävesi

Sellutehtailla tarvitaan soodakattilan tai mahdollisten muiden voimalaitosten kattiloiden lisävedeksi kemiallisesti puhdistettua vettä puhtaampaa vettä. Vedestä tulee tällöin poistaa muun muassa suoloja, orgaanista ainesta ja happi. Kattilan paineluokka määrää käytettävän veden puhtausvaatimukset. Puhtausvaatimukset liittyvät pääasiallisesti korroosioriskien välttämiseen ja siten korkeammissa paineissa toimiville kattiloille puhtausvaatimukset ovat tiukemmat.³

Veteen liuenneita suoloja poistetaan pääasiassa ioninvaihdolla tai käänteisosmoosilla. Ioninvaihdossa liuoksesta pyritään poistamaan tiettyjä ioneja sitomalla ne

ioninvaihtomateriaaliin. Materiaali on usein synteettisesti valmistettua ja koostuu ristisitetuista polymeereistä, joiden väliin jää tilaa varauksellisille funktionaalisille ryhmille ja niille vastakkaismerkkisille ioneille, jotka voivat vaihtaa paikkaa liuoksesta poistettavien saman merkkisten ionien kanssa. Käänteisosmoosilla puolestaan tarkoitetaan ionien poistamista vedestä membraanin avulla, joka läpäisee vain tiettyjä ioneja.² Hapen poistomenetelmänä voidaan käyttää termistä kaasunpoistoa tai kemiallista sidontaa.^{1,3}

3 Vesinäytteen orgaanisen aineen määrän määrittäminen

Vesinäytteiden orgaanisen aineen määrää voidaan hyödyntää esimerkiksi raaka- ja jätevesilaitosten toiminnan seuraamisen parametrinä. Orgaanisen aineen määrän arviointiin on useita menetelmiä, joilla saadaan erityyppisiä tuloksia. Näytteestä voidaan määrittää biologisesti tai kemiallisesti hapettuvan orgaanisen aineen määrä tai näytteen sisältämän epäorgaanisen tai orgaanisen hiilen kokonaismäärä.^{4,5} Seuraavissa luvuissa on käsitelty näitä määrittämenetelmiä.

3.1. Kemiallinen hapenkulutus

Kemiallinen hapenkulutus (engl. chemical oxygen demand, COD) kuvaa tietyissä reaktio-olosuhteissa kemiallisesti hapettuvan orgaanisen aineksen määrää.⁶⁻⁹ Hapettimena on vahva hapetin, usein kaliumdikromaatti ($K_2Cr_2O_7$) tai kaliumpermanganaatti ($KMnO_4$). Käytetty hapetin voidaan merkitä alaindeksinä, COD_{Cr} tai COD_{Mn} . Pelkällä lyhenteellä COD viitataan kuitenkin usein dikromaattimenetelmään ja permangaatti-indeksillä tai COD_{Mn} -arvolla permanganaattimenetelmään. Veden kemiallinen hapenkulutus määritellään ”ilmoitetun hapettimen kanssa ekvivalenttina määränä happea, jonka näytteessä oleva liuennut ja suspendoitunut aine kuluttaa määrättyissä reaktio-olosuhteissa”.⁶ Kaliumdikromaatti on voimakkaampi hapetin, joten sillä saadaan täydellisempi hapetustulos ja siten suurempia tuloksia kuin permanganaattihapetuksella. COD_{Mn} -menetelmällä voidaan puolestaan analysoida pienempiä pitoisuuksia kuin COD_{Cr} -menetelmällä.⁶ COD_{Cr} -menetelmällä analysoidaankin pääasiassa jätevesiä ja permanganaattimenetelmällä puhtaampia vesiä, kuten pintavesiä tai vesilaitosten prosessivesiä.⁶

Kemiallisen hapenkulutuksen määrittämisessä on usein kaksi vaihetta, orgaanisen aineen hapettaminen ja hapetukseen kuluneen tai hapetuksesta ylijääneen reagenssin määrän avulla orgaanisen aineen määrän määrittäminen. Orgaaninen aines hapetetaan pääasiassa keittämällä happamoitua näytettä ja hapetinta tietty aika. Saavutettavaan hapetusasteeseen vaikuttavat käytetty hapetusreagenssi ja sen pitoisuus, liuoksen happamuusaste, käytetty lämpötila ja reaktioaika, joten määrittämisessä on tärkeää pyrkiä pitämään nämä muuttujat vakioina.^{10a} Lisäksi tulokseen vaikuttaa näytteen orgaanisten aineiden laatu ja muiden hapettuvien aineiden, kuten kloridien, nitriitin, rikkivedyn, rikkidioksidin ja kaksiarvoisen raudan, läsnäolo näytteessä.^{6,10a,11} Hapettuneen aineen määrä määritetään useimmiten titraamalla tai spektrofotometrisesti.

Orgaaniset yhdisteet eivät kuluta hapettuessaan saman verran happea suhteessa toisiinsa ja eri yhdisteille onkin määritetty teoreettisen hapenkulutuksen arvoja. Teoreettinen hapenkulutus (engl. theoretical oxygen demand, ThOD) kuvaa hapettumisen vaatimaa hapen stoikiometristä määrää.¹² Kemiallisen hapenkulutuksen arvo voidaan arvioida teoreettisesta arvosta yhtälöllä 1

$$\text{COD} = m \times \text{ThOD}, \quad (1)$$

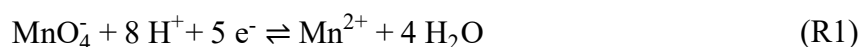
jossa kerroin m on kokeellisesti määritetty. COD_{Cr} -menetelmällä kerroin on useimmiten välillä 0,92–1, mutta Baker *et al.*¹² ovat määrittäneet myös heikommin hapettuville yhdisteryhmille kertoimen arvoja.^{12,13} Kim *et al.*¹³ määrittivät 20 orgaanisella yhdisteellä COD_{Mn} -menetelmän kertoimeksi 0,68 ja he totesivat, että analysoiduista yhdisteistä bentseenijohdannaiset ja sokerit hapettuvat permanganaattimenetelmällä, mutta karboksyylihapot eivät. Avonaisessa astiassa keitetynä alkoholit vaikuttivat haihtuvan hapetuksen aikana näytteestä. Heidän käyttämänsä COD_{Mn} -menetelmä erosi kuitenkin hieman tässä pro gradu -työssä esitellyistä menetelmistä, eikä kerrointa siksi voida soveltaa tähän työhön.¹³

Koska erilaiset orgaaniset yhdisteet eivät hapetu samalla tavalla, kemiallisen hapenkulutuksen analyysimenetelmää arvioidessa standardinäytteen tulisi optimaalisessa tilanteessa sisältää kaikkia samoja yhdisteitä kuin menetelmällä analysoidavat näytteetkin sisältävät. Koska tämä ei ole käytännössä mahdollista, standardinäytteenä voidaan käyttää esimerkiksi yksittäisestä orgaanisesta yhdisteestä tehtyä liuosta. Menetelmien hapetustehoa verrattaessa on kuitenkin huomioitava, että eri yhdisteillä saadut tulokset eivät ole keskenään välttämättä vertailukelpoisia.

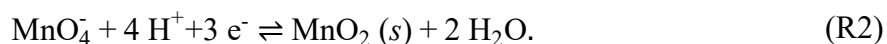
3.1.1 Hapettimena kaliumpermanganaatti (COD_{Mn})

Kaliumpermanganaatti on 40–50 % heikempi hapetin kuin kaliumdikromaatti, joten permanganaattihapetuksella saadaan pienempiä tuloksia kuin dikromaattihapetuksella.⁵ Biologisesti hapettamalla voidaan puolestaan saada suurempia tuloksia kuin permanganaattihapetuksella.^{5,8} COD_{Mn}-määrityksen etuja ovat nopeus verrattuna dikromaattimenetelmään tai biologisen hapenkulutuksen määrittämiseen, matalampi määritysraja kuin COD_{Cr}-menetelmissä sekä halvemmat laitteistot ja edullisuus verrattuna TOC-määritykseen⁴. Permanganaattihapetusta käytetään suhteellisen puhtaiden vesien analysointiin.^{6,7}

Permanganaatti-ioni, jossa mangaani on hapetusluvulla +VII, on vesiliuoksessa voimakkaan violetin värinen. Mn²⁺-ioni on puolestaan väritön tai heikosti vaaleanpunainen vesiliuoksessa, joten kun näytteen orgaanista ainesta hapetetaan permanganaatilla happamassa vesiliuoksessa (pH ≤ 1), permanganaatti pelkistyy reaktioyhtälön R1 mukaisesti ja liuoksen alkuperäinen violetti väri vaaleenee.^{14a–16}

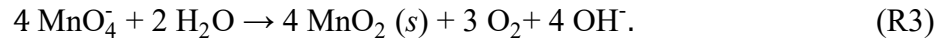


Neutraalissa tai hieman emäksisessä liuoksessa permanganaatti pelkistyy Mn²⁺-ionin sijaan kiinteäksi ruskeaksi mangaanioksidiksi reaktioyhtälön R2 mukaisesti^{14a}

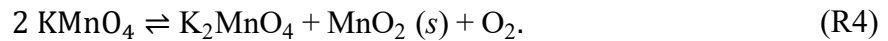


Mangaani voi esiintyä hapetuslukujen +II ja +VII lisäksi myös kaikilla muilla hapetusasteilla näiden välistä ja hapetusasteella +I, jota on tavattu vain syanidikomplekseissa.¹⁶ Puhtaana metallina mangaani esiintyy vain jalostettuna.¹⁶ Pysyvimmät hapetusasteet ovat +II, +IV ja +VII.¹⁶ Mn³⁺-ioni on väriltään tummanpunainen, mutta pysyvä vain anionikompleksina, esimerkiksi kloridi-, fluori- tai fosfaattikomplekseina.^{15a,16} Ilman kompleksirakennetta, se muuntuu happamassa vesiliuoksessa Mn²⁺-ioneiksi ja mangaanidioksidiksi.^{16,17} Myös viisi- ja kuusiarvoiset mangaaniyhdisteet ovat hyvin epästabiileja.¹⁶ Ruskea, veteen liukenematon, manganaani(IV)dioksidi, MnO₂, on yleisin mangaanimineraaleista. Mineraalia kutsutaan pyrolusiitiksi ja ruskokiveksi.^{15a} Analyysimenetelmien kemiallisten reaktioiden yhteydessä mangaanidioksidista voidaan käyttää myös nimeä ruunikivi.^{10a}

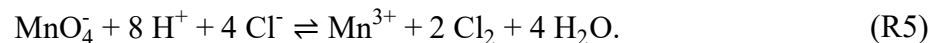
Kaliumpermanganaattiliuos on heikosti säilyvä, sillä permanganaatti-ioni pelkistyy vesiliuoksessa reaktioyhtälön R3 mukaisesti^{14a}



Reaktio R3 on hidas ilman mangaanidioksidin, Mn^{2+} -ionien, happojen, emästen, valon tai lämmön läsnäoloa.^{14a} Happamoitua näytteen ja kaliumpermanganaatin liuosta kuitenkin kuumennetaan permanganaattiluvun määrittämisessä ja Mn^{2+} -ioneja muodostuu orgaanisen aineen hapettuessa (reaktio R1), joten osa permanganaatti-ioneista pelkistyy reagoimatta orgaanisen aineen kanssa ja siten suurentaa hapetusvaiheessa kuluneen permanganaatin määrää. Permanganaatti-ionit voivat myös hajota kuumennettaessa, jos lämpötila nousee yli 60 °C. Hajoamisreaktiossa muodostuu mangaanidioksidia ja kaliummanganaattia (K_2MnO_4) reaktioyhtälön R4 mukaisesti⁸



Orgaanisten aineiden lisäksi myös jotkin muut näytteen sisältämät aineet voivat hapettaa permanganaattihapetuksella ja siten suurentaa hapetusvaiheessa kuluvan kaliumpermanganaatin määrää. Tällaisia aineita ovat esimerkiksi kloridit, rikkivety, nitriitti, rikkidioksidi ja Fe^{2+} -ionit, joista merkittävin häiriöiden aiheuttaja on kloridi.⁶ Happamassa liuoksessa permanganaatti hapettaa kloridit kloorikaasuksi ja pelkistyy tummanpunaiseksi Mn^{3+} -ioniksi reaktioyhtälön R5 mukaisesti⁸



COD_{Mn} -määrittäminen voidaan ilmoittaa permanganaattilukuna eli ”permanganaattina” (mg/l KMnO_4) tai COD_{Mn} -arvona eli permanganaatti-indeksinä tai ”happena” (mg/l O_2).⁶ Permanganaattiluvun synonyyminä voidaan käyttää myös permanganaattikulutusta.¹⁸ Tässä pro gradu -työssä permanganaattikulutus-termiä käytettäessä on vältetty, jotta se ei sekoittuisi titrantin kulutukseen kaliumpermanganaatin ollessa titrantina. Yksikkö voidaan muuntaa toiseksi yhtälön 2 mukaisesti⁶

$$\text{permanganaattiluku (mg/l KMnO}_4) = 3,95 \times \text{COD}_{\text{Mn}}\text{-arvo (mg/l O}_2). \quad (2)$$

Kerroin 3,95 saadaan lausekkeesta (yhtälö 3)

$$\frac{158}{16 \times 2,5} = 3,95, \quad (3)$$

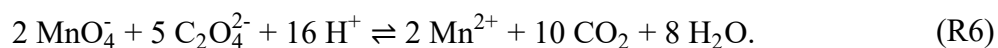
jossa 158 vastaa kaliumpermanganaatin moolimassaa ja 16 hapen moolimassaa. 2,5 on muuntokerroin, sillä 1 mooli permanganaattia vastaa 2,5 moolia happea.⁶

Permanganaattititrausmenetelmät

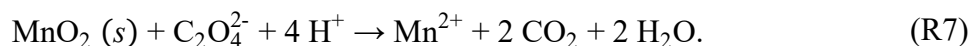
Alla on esitelty kolme toisistaan hieman poikkeavaa permanganaattiluvun määrittämenetelmää. Kaikissa menetelmissä permanganaatilla hapetettu näyte titrataan kaliumpermanganaattiliuoksella hyödyntäen oksaalihapon ja kaliumpermanganaatin reaktiota. Kyseiset menetelmät valittiin tähän pro gradu -työhön esiteltäväksi, koska Keskipainelaitosten syöttöveden käsittely- ja analyysiohjeet -kirjan¹⁸ menetelmä oli käytössä Metsä Fibre Oy:n Äänekosken biotuotetehtaan käyttölaboratoriossa ja SFS-EN ISO 8467 -standardista mukailtua menetelmää hyödynnettiin edellä mainitun menetelmän lisäksi tämän tutkielman kokeellisessa osassa. Vesianalyysitoimikunnan mietinnön^{10a} ohje oli puolestaan käytössä toisessa Metsä Fibre Oy:n tehtaassa tämän tutkielman tekoaikaan.

Suomessa kansallinen standardi COD_{Mn}-arvon määrittämiseen on SFS-EN ISO 8467 -standardi⁷. Standardin mukaisen menetelmän mittausalueeksi on annettu 0,5–10 mg/l O₂ eli noin 2–40 mg/l KMnO₄. Menetelmässä⁷ käytetään koeputkia, joista pestään orgaaninen aines pois keittämällä niitä happamoidussa kaliumpermanganaattiliuoksessa. Puhtaisiin koeputkiin pipetoidaan 25 ml (± 0,25 ml) näytettä ja 5 ml (± 0,5 ml) 2 M rikkihappoa. Liuos sekoitetaan heiluttelemalla putkea ja laitetaan putket kiehuvaan vesihautteeseen kymmeneksi minuutiksi (± 2 min). Tämän jälkeen lisätään 5 ml (± 0,05 ml) 0,002 M kaliumpermanganaattia ja keitetään vielä kymmenen minuuttia (± 15 s).

Heti keittoajan jälkeen koeputkeen lisätään 5 ml (± 0,05 ml) 0,005 M natriumoksalaaattiliuosta ja odotetaan, kunnes liuos kirkastuu. Kirkastunut liuos titrataan kuumana 0,002 M kaliumpermanganaattiliuoksella vaaleanpunaiseen 30 sekuntia pysyvään väriin. Näytteen titraamiseen kulunut titrantin määrä on V_1 . Kirkastuessa liuoksen violetin värin aiheuttavat permanganaatti-ionit hapettavat oksalaatti-ioneja hiilidioksidiksi pelkistyen samalla värittömiksi Mn²⁺-ioneiksi reaktioyhtälön R6 mukaisesti^{14a,15b}



Reaktio R6 on huoneenlämmössä hidas, mutta kuumennettuna nopea.^{15b} Sopivaksi lämpötilaksi on lähteestä riippuen ilmoitettu 55-60 °C^{14a}, yli 70 °C^{10a} tai 80 °C⁷. Hapetusvaiheessa muodostuva mangaanidioksidi puolestaan reagoi oksalaatti-ionien kanssa happamassa liuoksessa muodostaen Mn²⁺-ioneja reaktioyhtälön R7 mukaisesti¹⁹



Menetelmässä⁷ nollanäytteenä käytetään 25 ml tislattua tai käänteisosmoosilla puhdistettua vettä, jota käsitellään samoin kuin näytettä. Nollanäytteen titranttikulutus on V_0 ja sen tulee olla alle 0,1 ml. Titrattu nollanäyte säästetään titrauksen jälkeen titrantin standardisointia varten. Jos titrantin kulutus ylittää 0,1 ml, käytettävä vesi tulee vaihtaa puhtaampaan tai puhdistaa tislaamalla standardin⁷ ohjeiden mukaisesti.

Titranin pitoisuus tarkastetaan lisäämällä titrattuun nollanäytteeseen 5 ml ($\pm 0,05$ ml) 0,005 M natriumoksaalattiliuosta, kuumentamalla näyte tarvittaessa uudelleen noin 80 °C ja titraamalla kuuma liuos samoin kuin muutkin näytteet. Tämä titranttikulutus on V_2 . Määrittämisen tulos lasketaan COD_{Mn}-arvona yhtälöllä 4

$$\text{COD}_{\text{Mn}}\text{-arvo} = \frac{V_1 - V_0}{V_2} \times f, \quad (4)$$

jossa V_0 on nollanäytteen titraamiseen kuluneen titrantin tilavuus (ml), V_1 on näytteen titraamiseen kuluneen titrantin tilavuus (ml), V_2 on standardointititraukseen kuluneen titrantin tilavuus (ml) ja f (mg/l) on kerroin, joka saadaan yhtälöllä 5

$$f = \frac{V_4 \times c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \times M_{\text{O}}}{V_5}. \quad (5)$$

Yhtälössä 5 V_4 on standardointititraukseen käytetyn natriumoksaalatin tilavuus (ml), $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ on natriumoksaalattiliuoksen pitoisuus (mmol/l), M_{O} on hapen moolimassa (mg/mmol) ja V_5 on näytteen tilavuus (ml).⁷

Kirjassa Keskipainelaitosten syöttöveden käsittely- ja analyysiohjeet¹⁸ on esitetty hieman standardista ISO 8467 eroava menetelmä. Menetelmässä mitataan 100 ml näytettä puhdistettuun erlenmeyerpulloon, johon lisätään 10 ml 1 M rikkihappoa ja halutessa muutama puhdistettu lasihelmi kuohumisen estämiseksi. Käytettävät erlenmeyerpullot puhdistetaan keittämällä niitä liuoksessa, jossa on 1 % KMnO₄-liuosta ja muutama millilitra 1 M

rikkihappoa. Näyteliuos kuumennetaan keittolevyllä kiehuvaan ja heti kiehumisen alettua näytteeseen lisätään 25 ml 0,002 M KMnO_4 -liuosta. Näytettä keitetään keittolevyllä tasan kymmenen minuuttia. Keittoajan jälkeen lisätään 25 ml 0,005 M oksaalihappoa ja liuos kirkastuu. Liuos titrataan kuumana 0,002 M kaliumpermanganaatilla heikosti punertavaksi. Näytteen titraamiseen kuluneen titrantin tilavuus on nyt a (ml). Jos näyteliuosta keitetessä liuokseen muodostuu ruskea saostuma tai liuoksen punainen väri häviää kokonaan, analyysi on ohjeen mukaan uusittava laimennetulla näytteellä. Titrantin pitoisuus tarkastetaan lisäämällä vaaleanpunaiseksi titrattuun näytteeseen 25 ml 0,005 M oksaalihappoa ja titraamalla se uudelleen 0,002 M KMnO_4 -liuoksella vaaleanpunaiseksi. Tähän kulunut titrantin tilavuus on b (ml). Tulos lasketaan yhtälöllä 6

$$\text{permanganaattiluku (mg/l KMnO}_4) = 3,16 \times (25+a-b) \times \left(\frac{25}{b}\right), \quad (6)$$

jossa a on näytteen titraukseen kuluneen KMnO_4 -liuoksen tilavuus (ml) ja b on titrantin standardoinnissa kuluneen KMnO_4 -liuoksen tilavuus (ml). Yhtälö 6 ei huomioi nollanäytteen kulutusta eikä kirjan ohjeessa¹⁸ oteta kantaa tulisiko nollanäyte tehdä muiden näytteiden rinnalla. Jos kuitenkin yhtälöllä 6 lasketaan näytteelle ja nollanäytteelle tulokset ja näytteen tuloksesta vähennetään nollanäytteen tulos, saadaan permanganaattilukuna sama tulos kuin ISO 8467 -standardin mukaisella yhtälöllä 4 permanganaattiluvuksi muunnettuna.

Vesianalyysitoimikunnan mietinnössä^{10a} on kuvattu kolmas, lähinnä tuloksen laskemiseen käytettävän yhtälön ja astioiden puhdistamisohjeiden osalta edeltävistä poikkeava, menetelmä. Menetelmässä käytettävät 300–400 ml erlenmeyerpullot puhdistetaan kuumentamalla niissä kiehuvaan kaliumpermanganaattiliuosta (0,002–0,0002 M), johon on lisätty vähän rikkihappoa. Liuosta keitetään 10–15 minuuttia, jonka jälkeen pullot huuhdellaan 25 % suolahapolla ja tislattulla vedellä huolellisesti. Astioista tarkistetaan, ettei niiden seinämiin ole erottunut ruskeaa ruunikiveä, MnO_2 . Astioita, joissa analysointi on suoritettu ekvivalenttipisteeseen asti, voidaan käyttää seuraavalla analysointikerralla ilman puhdistusta tai huuhtelua. 25 ml byretti ja 20 ml pipetit puhdistetaan huuhtelemalla KMnO_4 -liuoksella, suolahapolla ja tislattulla vedellä. Keitinkivet puhdistetaan keittämällä KMnO_4 -liuoksessa ja huuhtelemalla tislattulla vedellä.^{10a}

Menetelmä^{10a} soveltuu vesille, joiden permanganaattiluku on alle 40 mg/l KMnO_4 . Sekoitettua näytettä pipetoidaan 100 ml puhdistettuun erlenmeyerpulloon ja lisätään 5 ml rikkihappoa (1:3)

ja keitinkiviä. Käytettävä rikkihappo laimennetaan lisäämällä yksi tilavuusosa väkevää rikkihappoa kolmeen tilavuusosaan tislattua vettä. Rikkihappoliuokseen lisätään 0,002 M KMnO_4 -liuosta, kunnes heikko vaaleanpunainen väri jää pysyväksi. Rikkihappolisäyksen jälkeen näyteliuos kuumennetaan kiehuvaksi ja siihen pipetoidaan 20 ml 0,002 M kaliumpermanganaattia. Tämän jälkeen liuosta kiehutetaan tasan kymmenen minuuttia. Ajan laskeminen aloitetaan, kun kiehuminen alkaa KMnO_4 -lisäyksen jälkeen uudelleen eli ensimmäisten kaasukuplien noustessa ylös. Heti keittoajan jälkeen liuokseen pipetoidaan 20 ml 0,005 M oksaalihappoa ja oksaaliylimäärä titrataan 0,002 M KMnO_4 -liuoksella näytteen ollessa lähes kiehuva (yli 70 °C) heikosti ruusunpunaiseksi. Näytteiden lisäksi tehdään määrittys tislattusta vedestä samoin kuin muista näytteistä. Titrantin pitoisuus tarkistetaan lisäämällä vaaleanpunaiseksi titrattuun tislattuun veteen tai muuhun näytteeseen 20 ml 0,005 M oksaalihappoa, kuumentamalla liuos kiehuvaksi ja titraamalla se 0,002 M KMnO_4 -liuoksella samaan vaaleanpunaiseen sävyyn.

Tulos lasketaan permanganaattilukuna (mg/l KMnO_4) yhtälöllä 7

$$\text{permanganaattiluku (mg/l KMnO}_4) = M \times N \times \left\{ k_1(A+20) - k_2 \times 20 - \frac{(100-B)}{100} \times [k_1 \times (20+C) - k_2 \times 20] \right\} \times \frac{1000}{B}, \quad (7)$$

jossa M on kaliumpermanganaatin ekvivalenttipaino 31,6 (happena ilmoitettaessa M on 8), N on KMnO_4 -liuoksen normaalisuus eli 0,01 N, kun KMnO_4 -liuoksen molaarisuus on 0,002 M, ja k_1 on KMnO_4 -liuoksen tehokerroin, joka lasketaan yhtälöllä 8. k_2 on oksaalihappoliuoksen tehokerroin (1,00), A on näytteen titraamisessa kulunut KMnO_4 -liuoksen määrä (ml), C on tislattun veden kuluttaman KMnO_4 -liuoksen määrä (ml/100 ml) ja B on määrittäykseen käytetty näyttemäärä (ml). Tehokerroin, k , voidaan laskea standardointititrauksessa kuluneen KMnO_4 -liuoksen määrän (ml) avulla yhtälöllä 8

$$k = \frac{20}{\text{KMnO}_4\text{-liuoksen kulutus (ml)}} \quad (8)$$

ja tislattun veden kuluttama KMnO_4 -liuos 100 ml kohden lausekkeella $k_1 \times (C + 20) - 20$, jos näytettä on laimennettu. Tämän tislattun veden kulutuksen tulee olla alle 1 ml, mieluiten alle 0,5 ml. Laimentamattomalle näytteelle yhtälö 7 sievenee yhtälöksi 9

$$\text{permanganaattiluku (mg/l KMnO}_4) = 3,16 \times [k_1 \times (A+20) - 20]. \quad (9)$$

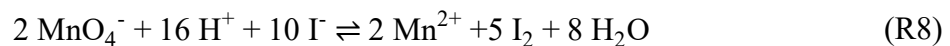
Yllä esitetty yhtälö 7 vastaa yhtälöä 6, kun määrityksessä kaliumpermanganaatin ja oksaalihapon määränä käytetään 20 ml:n sijaan tilavuutta 25 ml. Laimennetulle näytteelle käytetään puolestaan yhtälöä 10

$$\begin{aligned} & \text{permanganaattiluku (mg/l KMnO}_4\text{)} \\ & = 3,16 \times \left\{ [k_1 \times (A+20) - 20] - \frac{100-B}{100} \times C \right\} \times \frac{100}{B}. \end{aligned} \quad (10)$$

Laimennettaessa näytteen KMnO₄-liuoksen kulutuksen tulee olla välillä 5–12 ml.^{10a}

Jodometrinen tiosulfaattititraus

Toinen Suomessa voimassa oleva standardi COD_{Mn}-arvon määrittämiseen on SFS 3036 -standardi,⁶ joka perustuu jodometriseen titraukseen. Menetelmän on ilmoitettu soveltuvan vesinäytteille, joiden COD_{Mn}-arvo on yli 1 mg/l O₂ ja kloridipitoisuus on alle 300 mg/l. Kuitenkin jos näytettä on tarpeen laimentaa, suositeltava pitoisuus on välillä 2,5–10 mg/l O₂. Näytteen hapettuvat orgaaniset aineet hapetetaan edellä esitettyjen menetelmien tapaan keittämällä happamoitua näytettä kaliumpermanganaatin kanssa. Permanganaatti-ionit pelkistyvät tällöin reaktioyhtälön R1 mukaisesti Mn²⁺-ioneiksi. Keittovaiheen jälkeen näytteeseen lisätään ylimäärin kaliumjodidia, jolloin reagoimattomat permanganaatti-ionit pelkistyvät Mn²⁺-ioneiksi ja jodidi-ionit hapettuvat jodiksi reaktioyhtälön R8 mukaisesti^{14b}



ja muodostunut jodi reagoi jodidiylimäärän kanssa muodostaen trijodidia, I₃, reaktioyhtälön R9 mukaisesti^{14b}



Muodostunut trijodidi värjää liuoksen rusehtavan oranssiksi. Trijodidi titrataan natriumtiosulfaattiliuoksella tärkkelysindikaattorin kanssa reaktioyhtälön R10 mukaisesti^{14b}



Tärkkelys muodostaa voimakkaan sinisen kompleksin trijodidi-ionien läsnäollessa. Sininen väri siis häviää, kun titrauksen päätepiste on saavutettu.^{6,14b} Muodostuvassa kompleksissa jodimolekyylit ja erilaiset jodin kompleksi-ionit, kuten I₃, I₅ ja I₇, muodostavat vaihtelevia yhdistelmiä tärkkelyksen eli amyloosin spiraalimaisen rakenteen keskelle.²⁰ Tärkkelys tulee lisätä näytteeseen vasta hieman ennen titrauksen päätepidettä, sillä muutoin osa jodista jää sitoutuneeksi tärkkelykseen eikä liuoksen väri muutukaan odotetusti.^{14b}

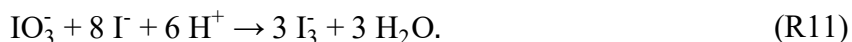
SFS 3036 -standardin⁶ menetelmässä näyte valmistetaan mittaamalla 10,0 ml hyvin sekoitettua näytettä koeputkeen, joka on puhdistettu keittämällä sitä 4 M rikkihapolla happamoidussa 0,002 M kaliumpermanganaattiliuoksessa. Koeputkeen lisätään 0,5 ml 4 M rikkihappoa ja 2,0 ml 0,002 M kaliumpermanganaattiliuosta, jonka jälkeen pölyltä suojattu putki siirretään koeputkitelineeseen kiehuvaan vesihauteeseen 20 minuutin ajaksi. Vesihauteen tulee kiehua uudelleen kahden minuutin sisällä näytteiden lisäämisestä hauteeseen. Osa näytteen orgaanisista aineista hapettuu keiton aikana reaktioyhtälön R1 mukaisesti. KMnO_4 -lisäyksen ei tarvitse olla täsmälleen 2,0 ml, mutta sen tulee olla jokaisessa näytteessä samansuuruinen. Välittömästi keittoajan jälkeen koeputki jäädytetään kylmässä vedessä. Huoneenlämpöiseen näytteeseen lisätään 1 ml 0,1 M kaliumjodidiliuosta ja 0,25 ml tärkkelysliuosta. Tärkkelysliuos valmistetaan sekoittamalla 1 g tärkkelystä 100 ml vettä, kuumentamalla 85 °C ja sekoittamalla hyvin. Jäähtynyt tärkkelysliuos kestäväidään lisäämällä siihen 0,1 g salisyylihappoa. Näyte titrataan samalla sekoittaen 0,01 M natriumtiosulfaattiliuoksella sinisen värin häviämiseen. Näytteen titraamiseen kulunut titranttilavuus on V_1 . Nollanäytteenä käytetään 10,0 ml tislattua vettä, jota käsitellään kuin näytettä. Nollanäytteen titraamiseen kulunut titranttilavuus on V_2 . Tulos lasketaan COD_{Mn} -arvona (mg/l O_2) yhtälöllä 11

$$\text{COD}_{\text{Mn}} = (V_2 - V_1) \times c \times 800 \times f, \quad (11)$$

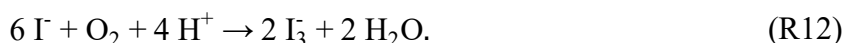
jossa V_1 on näytteen titraamiseen kuluneen natriumtiosulfaattiliuoksen tilavuus (ml), V_2 on nollanäytteen titraamiseen kuluneen natriumtiosulfaattiliuoksen tilavuus (ml), c on natriumtiosulfaattiliuoksen pitoisuus (mol/l), kerroin 800 on puolet hapen moolimassasta muutettuna milligrammoiksi jaettuna näytilavuuksella $\left(\frac{16}{2} \times \frac{1000}{10}\right)$ ja f on laimennuskerroin eli laimennetun näytteen tilavuus jaettuna laimentamattoman näytteen tilavuudella.⁶ Nollanäytteenä ja näytteiden laimentamiseen käytettävän tislattun veden COD_{Mn} -arvon tulee olla alle 0,5 mg/l O_2 , joka on noin 2 mg/l KMnO_4 . Lisäksi nollanäytteen ja nollanäytteen vertailunäytteen titranttikulutusten eron tulee olla enintään 0,06 ml. Nollanäytteen vertailunäyte valmistetaan samoin kuin näyte, mutta sitä ei kuumenneta.

Natriumtiosulfaattiliuoksen pitoisuus tulee tuntea 0,0001 mol/l tarkkuudella ja se voidaan tarkistaa kokeellisesti. Määrittystä varten kaliumjodaatista, KIO_3 , tehdään 0,002 M liuos liuottamalla 428,0 ± 0,1 mg 120 °C lämpötilassa kuivattua kaliumjodaattia veteen ja laimentamalla liuos litraksi. Titrantin pitoisuuden tarkistamista varten näyte valmistetaan lisäämällä titrausastiaan 25 ml tislattua vettä, 2 ml 4 M rikkihappoa ja 1 ml 0,1 M kaliumjodidia. Liuos sekoitetaan huolellisesti ja siihen lisätään 5 ml 0,002 M kaliumjodaattiliuosta.

Kaliumjodidia on tällöin liuksessa ylimäärin ja liukseen muodostuu trijodidia reaktioyhtälön R11 mukaisesti²¹



Näyte titrataan heti natriumtiosulfaatilla vaalean kellanruskeaksi, jolloin näytteeseen lisätään 0,25 ml tärkkelysliuosta. Titraus täytyy suorittaa heti, sillä trijodidin määrä muuttuu happamassa liuksessa ilman hapen hapettaessa ylimääräisiä jodidi-ioneja reaktioyhtälön R12 mukaisesti^{14b}



Titrausta jatketaan sinisen värin häviämiseen (R10). Titrantin pitoisuus tarkistetaan kolmella rinnakkaisella näytteellä ja niille saatujen titranttikulutusten ero tulee olla enintään 0,05 ml. Titrantin pitoisuus (c) lasketaan yhtälöllä 12

$$c = \frac{30 \times c_1}{V}, \quad (12)$$

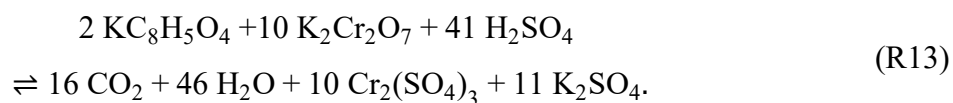
jossa V on määrittäessä kuluneen natriumtiosulfaatin tilavuus (ml), c_1 on kaliumjodaattiliuoksen pitoisuus (mol/l) ja kerroin 30 on kaliumjodaattiliuoksen tilavuus (5 ml) kerrottuna kuudella (yksi mooli jodaattia vastaa kuutta moolia tiosulfaattia).⁶

3.1.2 Hapettimena kaliumdikromaatti (COD_{Cr})

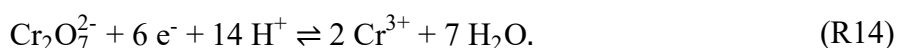
COD_{Cr}-menetelmässä hapettimena käytetään kaliumdikromaattia (K₂Cr₂O₇), jolla voidaan hapettaa 90–100 % vesinäytteen orgaanisesta aineesta.¹¹ Pyridiini ja vastaavat aromaattiset yhdisteet ovat esimerkkejä yhdisteistä, joita ei saada hapettumaan dikromaattilla.⁹ COD_{Cr}-menetelmä soveltuu hyvin jätevesien analysointiin. Menetelmä on kuitenkin hidas ja vaatii myrkyllisten ja vaarallisten kemikaalien käyttöä. Vaihtoehtoisia kemikaaleja ja hapetusmenetelmiä on tutkittu runsaasti tavoitellen ympäristöystävällisempää ja turvallisempaa menetelmää, mutta tässä luvussa esitelty menetelmä on yhä laajalti käytössä. Vaihtoehtoiksi on tarjottu esimerkiksi menetelmää²², jossa pelkistimenä käytettiin dikromaatin sijaan kolmearvoista mangaania ja kloridi-ionien poistamiseen elohopeasulfaatin sijaan hopeanitraattia.

Tavanomaisessa COD_{Cr}-menetelmässä rikkihapolla happamoitua näytettä, johon on lisätty kaliumdikromaattia sekä hopea- ja elohopeasulfaattia, kuumennetaan kaksi tuntia, jolloin näytteen orgaaninen aines hapettuu ja kromi pelkistyy hapetusasteelta +VI hapetusasteelle

+III.^{8,10b} Kaliumvetyftalaattia ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$) käytetään tyypillisesti COD_{Cr} -menetelmien standardinäytteenä ja happamassa liuoksessa kaliumvetyftalaatin ja kaliumdikromaatin välillä tapahtuu reaktio R13⁸



Kaliumvetyftalaattiliuokselle, jonka pitoisuus on 0,4251 mg/l, COD_{Cr} -tulos on 500 mg/l O_2 .¹¹ Pelkkä dikromaatin pelkistymisreaktio (R14) voidaan kirjoittaa muodossa^{9,14c}



Happamoidun dikromaatin hapetusteho ei riitä yksinään kaikkien orgaanisten yhdisteiden hapettamiseen. Siksi reaktiota katalysoidaan hopeasulfaattilla (AgSO_4), joka tehostaa erityisesti suoraketjuisten yhdisteiden hapettumista.^{8,10b} Elohopeasulfaatti puolestaan reagoi kloridi-ionien kanssa, jotka muuten hapettuisivat reaktioyhtälön R15 mukaisesti ja aiheuttaisivat merkittävästi virhettä tulokseen.⁸



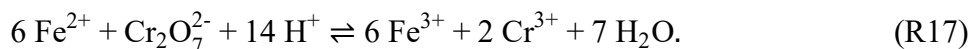
Elohopeasulfaatti siis sitoo kloridi-ionit elohopeakloridiksi reaktioyhtälön R16 mukaisesti⁸



ja siten saadaan vähennettyä kloridien hapettumista. Häiriötä ei saada kuitenkaan kokonaan poistettua.¹¹ Muita dikromaatin ylimääräistä pelkistymistä aiheuttavia aineita ovat nitriitti, kaksiarvoinen rauta, rikkivety ja rikkidioksidi, joiden poistamiseksi on esitetty keinoja standardissa SFS 5504.¹¹

Vanha tapa hapetusvaiheessa näytteen kuumentamiseen on keittäminen refluksointilaitteistolla ja nykyään enemmän käytössä oleva tapa on kuumentaa suljetussa putkessa putkilämmittimessä 150 °C.⁹⁻¹¹ Molemmissa menetelmissä keittoaika on kaksi tuntia. Suljetussa putkessa kuumennettuna helposti haihtuvat orgaaniset yhdisteet eivät pääse karkaamaan ja saatu tulos on todenmukaisempi.⁹ Hapettuneen orgaanisen aineen määrä määritetään joko titrimetrisesti tai spektrofotometrisesti.⁸⁻¹¹

Reagoimattoman dikromaatin määrä määritetään perinteisesti titraamalla ammoniumrauta(II)sulfaatilla ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂) eli Mohrin suolalla. Tällöin kuusiarvoinen kromi pelkistyy kolmenarvoiseksi reaktioyhtälön R17 mukaisesti^{8-10b}



Indikaattorina käytetään ferriiniä, joka muuttuu titrauksen päätepisteessä sinivihreästä punaviolettiksi.^{10b} Hapettuneen orgaanisen aineen määrä voidaan määrittää titraamisen sijaan myös spektrofotometrisesti seuraamalla oranssin dikromaatin kulumista ja vihreän Cr³⁺-ionin muodostumista.^{8,9} COD_{Cr}-määrityksen tulos ilmoitetaan hapeksi laskettuna yksikössä mg/l O₂.^{9,10b} Tulos voidaan myös ilmoittaa kaliumdikromaattina (mg/l K₂Cr₂O₇) ja koska yksi mooli dikromaattia vastaa 1,5 moolia happea, happena laskettu tulos voidaan muuttaa dikromaatiksi jakamalla se luvulla 1,5.^{8,10b}

Suljettu putkimenetelmä titrauksella

SFS 5504 -standardin¹¹ mukaisessa menetelmässä esivalmisteltuun reaktioputkeen pipetoidaan 2,0 ml hyvin sekoitettua näytettä, putki suljetaan ja sitä ravistellaan hyvin. Tämän jälkeen putki siirretään 150 °C kuumennettuun putkilämmittimeen ja putkea pidetään tässä lämpötilassa kaksi tuntia. Näytteen lisäämisen jälkeen havaittava värimuutos paljastaa tarvitseeko näytettä laimentaa. Jos liuos muuttuu saman tien vihreäksi, näyte on laimennettava ja määrittäminen aloitettava alusta uudella reaktioputkella. Sopivalla laimennoksella tai näytteen pitoisuuden sopiessa mittausalueelle, liuoksen väri säilyy oranssina näytettä lisättäessä.^{9,11}

Reaktioputket valmistetaan pipetoimalla puhtaaseen putkeen 1,00 ml 0,0400 mol/l K₂Cr₂O₇-liuosta, 3 ml rikkihappo-hopeasulfaattiliuosta, jota varten 10 g hopeasulfaattia on liuotettu litraan väkevää rikkihappoa, ja 0,2 ml elohopea(II)sulfaattiliuosta. HgSO₄-liuos valmistetaan lisäämällä 50 ± 2 ml rikkihappoa 450 ± 5 millilitraan vettä ja liuottamalla tähän 100 ± 1 g elohopea(II)sulfaattia. Ennen ensimmäistä käyttökertaa käytettävät reaktioputket puhdistetaan keittämällä niissä dikromaatti- ja rikkihappo-hopeasulfaattiliuosta. Käyttökertojen välissä putket huuhdellaan tislattulla vedellä.¹¹

Kuumennusajan jälkeen reaktioputken annetaan jäähtyä huoneenlämpöiseksi, minkä jälkeen liuokseen lisätään 1–2 tippaa ferriini-indikaattoria ja liuos titrataan 0,07 M

ammoniumrauta(II)sulfaattiliuoksella. Liuosta sekoitetaan reaktioputkessa magneettisekoituksella. Päätepiesteessä liuoksen väri muuttuu sinivihreästä punaruskeaan. Jokaisen näytesarjan yhteydessä tehdään kaksi määrittystä nollanäytteestä, jona käytetään tislattua vettä. Lisäksi ammoniumrauta(II)sulfaattiliuos tarkastetaan jokaisena käyttöpäivänä dikromaattiliuoksella. Näytteen kemiallinen hapenkulutus lasketaan yhtälöllä 13

$$\text{COD}_{\text{Cr}} (\text{mg/l O}_2) = \frac{8000 \times c_{\text{Fe}} \times (V_1 - V_2)}{V_3}, \quad (13)$$

jossa c_{Fe} on ammoniumrauta(II)sulfaattiliuoksen pitoisuus (mol/l), V_1 on nollanäytteiden titranttikulutuksen keskiarvo (ml), V_2 on näytteen titranttikulutus (ml) ja V_3 on käytetty näytetilavuus (ml). Kerroin 8000 on hapen moolimassan puolikkaan (g/mol) ja muuntokertoimen (mg/g) tulo. Tulos pyöristetään tiettyyn tarkkuuteen tuloksen suuruudesta riippuen. Esimerkiksi, jos tulos on alle 50 mg/l O₂, tulos ilmoitetaan 1 mg/l O₂ tarkkuudella, ja jos tulos on 100–1000 mg/l O₂ välillä, tulos ilmoitetaan 10 mg/l O₂ tarkkuudella. Jokaisen menetelmää käyttävän laboratorion tulee erikseen arvioida menetelmän määrittämissä, joka saa olla enintään 30 mg/l O₂.¹¹

Spektrofotometrinen menetelmä

Kun dikromaattimenetelmällä hapettuneen orgaanisen aineen määrä määritetään spektrofotometrisesti, liuksesta oranssina havaittavien dikromaatti-ionien pitoisuus voidaan määrittää absorbanssina aallonpituudella 420 nm ja vihreiden kolmenarvoisten kromi-ionien pitoisuus aallonpituudella 600 nm. Näytteelle saatuja tuloksia verrataan tunnettujen pitoisuuksien standardinäytteille saatuihin tuloksiin ja niistä muodostettuun suoraan. Standardina voidaan käyttää esimerkiksi kaliumvetyftalaattia. Näytteen hapettaminen voidaan tehdä yllä esitetyllä suljetulla putkimenetelmällä tai sitä vastaavalla tavalla. Kaupallisesti on myös saatavilla valmiita testiputkia usealta eri valmistajalta.⁹

3.2 Biologinen hapenkulutus

Biologinen tai biokemiallinen hapenkulutus (biochemical oxygen demand, BOD) kuvaa vesinäytteen sisältämien biologisesti hapettuvien orgaanisten aineiden kuluttaman hapen määrää. BOD määritetään yleensä viiden tai seitsemän päivän biohajoamisajan pohjalta. Määrittämisessä käytetty reaktioaika ilmoitetaan vuorokausien lukumääränä (n) alaindeksinä, BOD _{n} .^{5,10c,23–25} Saman näytteen BOD- ja COD_{Cr}-tulosten suhteella voidaan kuvata näytteen

biohajoavien orgaanisten yhdisteiden osuutta kaikkien hapettuvien orgaanisten aineiden kokonaisuudesta.²⁵ Kaikki näytteen biohajoavat yhdisteet eivät kuitenkaan välttämättä ehdi hajota valittuna määritysaikana. Täydellinen hapettuminen voi viedä yli 20 päivääkin.²⁴

Tavallisimmassa määritysmenetyksessä 20 °C vesinäyte tarvittaessa ilmastetaan ja siirrostetaan, jonka jälkeen näyte inkuboidaan täyteen täytetyssä ja tulpalla suljetussa pullossa valittu aika pimeässä 20 °C lämpötilassa. Näytteeseen liuenneen hapen pitoisuus määritetään ennen inkubointia ja sen jälkeen. Tuloksena ilmoitetaan inkuboinnin aikana kuluneen hapen massa näytelitraa kohden.^{10c,23}

Näytteeseen liuenneen hapen määrä määritetään useimmiten joko jodometrisesti tai sähkökemiallisesti.^{23,24} Sähkökemiallisessa menetelmässä elektrodissa on happea läpäisevä membraani ja sähkökemiallinen kenno, jonka potentiaalin tai virranmuutoksen perusteella voidaan määrittää hapen pitoisuus.²⁴ Jodometrisessä Winklerin menetelmässä näytteeseen lisätään mangaani(II)kloridiliuosta ja emäksistä kaliumjodidiliuosta.^{10c,24} Mn^{2+} -ionit reagoivat näytteeseen muodostuneen hapen kanssa muodostaen Mn^{3+} - ja Mn^{4+} -ioneja, jotka puolestaan muodostavat jodidi- ja hydroksidiylimäärän läsnä ollessa mangaanihydroksideja, $Mn(OH)_3$ ja $Mn(OH)_4$. $Mn(OH)_3$ erottuu ruskeana sakkana ja $Mn(OH)_4$ puolestaan valkoisena sakkana. Näytteeseen lisätään väkevää fosforihappoa, jolloin mangaani pelkistyy hapetusasteelle +II ja jodidi-ionit hapettuvat jodiksi (I_2). Muodostunut jodi titrataan natriumtiosulfaatilla tärkkelyksen avulla reaktioyhtälön R10 mukaisesti.

Biologisen hapenkulutuksen määrittämisen haasteita ovat erityisesti toistettavuus, joka on laboratorion sisäisesti 15 % luokkaa, ja pitkä määritysaika. Määrittämisen tulos riippuu myös merkittävästi näytteen sisältämistä mikro-organismeista ja niiden soveltumisesta näytteen orgaanisen aineen hapettamiseen. Jouanneau *et al.*²⁵ esittelevät artikkelissaan laajasti erilaisia vaihtoehtoja perinteisen menetelmän korvaajaksi.^{5,24,25}

3.3 Orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus

Kemiallisen ja biologisen hapenkulutuksen lisäksi orgaanisen aineksen määrä vesinäytteessä voidaan määrittää orgaanisen hiilen kokonaispitoisuutena (engl. total organic carbon, TOC).

Määrittämisen tulos ei siis kuvaa näytteen orgaanisen aineksen hapettuvien yhdisteiden osuutta, vaan näytteen sisältämän orgaanisen aineen kokonaismäärää näytteessä.^{26,27} Määrittämisen tulos on siten yksiselitteisempi kuin COD- ja BOD-määrittämissä, joissa mitataan näytteen hapettumista tietyissä hapetusolosuhteissa.

Näytteen kokonaishiilipitoisuudesta (engl. total carbon, TC) osa on orgaanista ja osa epäorgaanista hiiltä. Orgaaninen (kokonais)hiili (TOC) kuvaa orgaanisesti tai orgaanisiin yhdisteisiin sitoutuneen hiilen kokonaismäärää ja se voidaan jakaa inertillä, hiiltä sisältämättömällä, kaasulla näytettä kuplittamalla haihtuviin (engl. purgeable organic carbon) yhdisteisiin ja yhdisteisiin, jotka eivät haihdu näytteestä tällä käsittelyllä. Epäorgaaninen (kokonais)hiili (engl. total inorganic carbon, TIC) puolestaan määritellään epäorgaanisesti sitoutuneen hiilen kokonaismääränä. Epäorgaanista hiiltä ovat esimerkiksi hiilidioksidi, karbonaatit ja bikarbonaatit. Epäorgaaninen hiili ja näytteessä kaasukäsittelystä huolimatta säilyvä orgaaninen hiili voidaan jaotella vielä liukoiseen ja liukenemattomaan, partikkelimuotoiseen, hiileen. Liukenemattomana hiilenä pidetään partikkeleita, jotka eivät läpäise 0,45 µm membraanisuodatinta.^{26,27}

TOC voidaan määrittää joko suoraan näytteestä tai näyte voidaan esikäsitellä kuplittamalla sitä happamoituna hiiltä sisältämättömällä kaasulla, esimerkiksi hapella tai typpellä. Epäorgaaninen hiili poistuu tällöin kaasun mukana ja jäljelle jääneessä näytteessä on vain orgaanista hiiltä. Jos näytettä ei kupliteta ennen määrittämistä, näytteestä määritetään hiilen kokonaispitoisuus (TC), josta vähentämällä kaasukäsittelyllä erotetun epäorgaanisen hiilen kokonaismäärä (TIC) saadaan orgaanisen hiilen kokonaismäärä. Kaasukäsittelyn yhteydessä kaasun mukana näytteestä voi poistua myös haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, kuten bentseeniä tai toluenia, mikä täytyy huomioida määrittämissä.^{26,27}

Määrittämissä hiiltä sisältävät yhdisteet hapetetaan hiilidioksidiksi joko polttamalla, sopivalla hapettimella tai UV-säteilyllä. Muodostuneen hiilidioksidin määrä määritetään joko suoraan tai pelkistämällä hiilidioksidi metanoliksi. Määrittämiseen voidaan käyttää muun muassa IR-spektroskopiaa, CO₂-elektrodeja, johtokykymittausta tai liekkifotometriä ja kalibrointisuorien muodostamiseen kaliumvetyftalaattia orgaaniselle hiilelle ja natriumkarbonaattia epäorgaaniselle hiilelle.^{26,27}

4 Menetelmän validointi

Menetelmän validoinnilla tarkoitetaan menetelmän ja siinä käytettävien laitteiden arviointia suunniteltuun käyttötarkoitukseen soveltuvuuden näkökulmasta. Validointiprosessissa käydään läpi erilaisia menetelmän suorituskykyä ja luotettavuutta kuvaavia parametrejä. Validoinnin laajuus ja validoinnille asetetut vaatimukset valitaan tapauskohtaisesti. Valintaan voivat vaikuttaa esimerkiksi lait ja säännökset, käyttötarkoitus ja asiakkaan tarve. Jokainen uusi menetelmä tulee validoida ja validointiprosessi dokumentoida täydellisesti. Termiä verifiointi käytetään validointia suppeammasta menetelmän soveltuvuuden arvioinnista. Menetelmä voidaan verifioida esimerkiksi, kun otetaan muualla validoitu menetelmä käyttöön tai tehdään jo validoidun ja käytössä olevan menetelmän johonkin osa-alueeseen muutoksia.²⁸

Validointiprosessi on hyvä suunnitella huolellisesti ja suunnitelmassa on hyvä käydä läpi ja määritellä ainakin validoitava menetelmä, käyttötarkoituksen asettamat vaatimukset ja tavoitteet, näytteet, joiden analysointiin menetelmä validoidaan, käytettävät laitteet ja tilat sekä niiden kunto ja asianmukainen kalibrointi, validoinnin laajuus ja haluttua laajuutta varten määritettävät validointiparametrit. Näytteiden osalta on syytä huomioida erilaiset näytematriisit ja pitoisuustasot.^{28,29}

4.1 Validointiparametrit

Käsiteltävät validointiparametrit valitaan validoinnin tai verifiointin tavoitteen ja laajuuden perusteella. Tässä luvussa esitellään kvantitatiivisen analyysin yleisimmät validointiparametrit: tarkkuus, todenmukaisuus, täsmällisyys, toistettavuus, uusittavuus, mittausepävarmuus, mittausalue, lineaarisuus, toteamis- ja määrittäysraja, selektiivisyys ja häiriökestävyys.

Tarkkuus

Mittauksen tarkkuus (engl. accuracy) kuvaa mittauksen tuloksen ja todellisen arvon yhtäpitävyyttä.³⁰ Tarkkuus koostuu määrittäyksen todenmukaisuudesta ja täsmällisyydestä.²⁸ Todenmukaisuus eli oikeellisuus (engl. trueness) määritellään äärettömän määrän mittauksia keskiarvon ja mitattavan suureen vertailuarvon yhtäpitävyytenä.³⁰ Oikeellisuus voidaan ilmaista poikkeamana eli harhana (engl. bias) vertailumateriaalin arvosta, validoidulla tai

käytössä olevalla menetelmällä saadusta tuloksesta tai laboratorioiden välisen vertailumittauksen tuloksesta.^{28,29,31} Jos edellä mainittuja vaihtoehtoja ei voida käyttää, oikeellisuuden arvioinnissa voidaan hyödyntää myös saantokokeita.^{28,29,31} Oikeellisuus antaa arvion systemaattisen kokonaisvirheen suuruudesta. Poikkeama sisältää kuitenkin menetelmän poikkeaman lisäksi myös laboratoriosta aiheutuvan systemaattisen virheen. Usein poikkeama lasketaan suhteellisena poikkeamana yhtälöllä 14

$$\text{poikkeama (\%)} = \frac{\bar{x} - x_{\text{ref}}}{x_{\text{ref}}}, \quad (14)$$

jossa \bar{x} on mittaustulosten keskiarvo ja x_{ref} vertailu- eli referenssimateriaalin vertailuarvo.²⁸⁻³⁰

Täsmällisyys eli toistotarkkuus (engl. precision) kuvaa puolestaan samasta tai samantyyppisistä näytteistä tietyissä olosuhteissa toistokokeilla saatujen mittaustulosten yhtäpitävyyttä ja siten mittauksen satunnaisvirhettä. Täsmällisyyden arviona käytetään toistokokeiden keskihajontaa. Se voidaan ilmoittaa myös maksimivirheenä valitulla luotettavuustasolla. Luotettavuustasona käytetään yleensä 95 %. Täsmällisyys koostuu parametreista toistettavuus ja uusittavuus, jotka antavat arvion pienimmälle ja suurimmalle mahdolliselle tulosten vaihtelulle. Toistettavuus (engl. repeatability) määritellään mittauksen täsmällisyytenä toistettavuusehtojen täyttyessä. Toistettavuusehdoilla (engl. repeatability conditions) tarkoitetaan, että sama tekijä tekee rinnakkaisia määrittämiä samasta näytteestä samoissa olosuhteissa lyhyen ajan sisällä samalla menetelmällä, samassa paikassa ja samoilla laitteilla. Vastaavasti uusittavuus (engl. reproducibility) määritellään mittauksen toistettavuutena uusittavuusehtojen toteutuessa. Uusittavuusehdoilla tarkoitetaan määrittämiä tekemistä samasta näytteestä olosuhteissa, joissa on vaihdettu yksi tai useampi olennainen tekijä, kuten laboratorio, analysoiva henkilö tai mittauslaite. Myös määrittämiä välinen pitkä aika voi olla olennainen tekijä. Näiden täsmällisyysarvioiden väliin jää yhdistelmä välimallin olosuhteita, joihin viitataan englanninkielisissä teksteissä sanoilla intermediate precision conditions. Näillä olosuhteilla tarkoitetaan määrittämiä toistamista samassa laboratoriossa siten, että vaihtelua on esimerkiksi käytettävissä työvälaineissä, analyysin tekijässä tai määrittämiä välisessä ajassa.²⁸⁻³⁰

Jos menetelmä halutaan validoida yhden laboratorion sisällä, eikä uusittavuutta ole siten mahdollista arvioida täydessä laajuudessaan, olennaista on arvioida täsmällisyys yksittäisten määrittämiä kertojen sisällä ja niiden välillä. Voidaan siis puhua päivien sisäisestä ja välisestä

täsmällisyydestä. Jos niille määritetään erikseen arviot tulosten keskihajontojen avulla, keskihajonnat yhdistämällä saadaan arvio kokonaistäsmällisyydelle yhtälöllä 15

$$s_{tot} = \sqrt{s_r^2/n + s_{run}^2}, \quad (15)$$

jossa s_{tot} on kokonaistäsmällisyys, s_r päivän tai ajon sisäinen keskihajonta, s_{run} päivien tai ajojen välinen keskihajonta ja n toistojen lukumäärä keskiarvona yksittäistä päivää tai ajoa kohti.³¹

Todenmukaisuuteen ja täsmällisyyteen liittyy läheisesti myös mittauksen epävarmuus, jota voidaan käyttää myös mittauksen tarkkuuden arviona.²⁹ Mittausepävarmuus määritellään ei-negatiivisena parametrina, joka kuvaa arvioinnissa käytettyjen, mittaussuureelle saatujen, arvojen hajaantuneisuutta.^{28,30} Mittausepävarmuus kuvaa siis yleisellä tasolla mittaustulosten vaihtelua ja se koostuu sekä systemaattisesta että satunnaisesta virheestä.²⁸ Epävarmuusarvioon tulee huomioida kaikki tulokseen vaikuttavat tekijät, kuten näytteenotto ja -käsittely, ympäristön olosuhteet, käytettäviin välineisiin ja laitteisiin liittyvät epävarmuudet, häiriöitä aiheuttavat aineet ja menetelmästä tai tuloksesta tehdyt oletukset.^{29,32} Epävarmuuden arvio on tulosten väli, jolla mittauksen ”oikea” arvo on tietyllä todennäköisyydellä.²⁸ Arvio voidaan tehdä esimerkiksi yksittäisten epävarmuuskomponenttien pohjalta, hyödyntämällä pitkän ajan tai laboratorioden välisten toistokokeiden tuloksia tai käytettävien laitteiden kalibroitietojen perusteella.²⁹ Oppaita epävarmuuden määrittämiseen ovat esimerkiksi Ellisonin ja Williamsin toimittama EURACHEM/CITAC-opas³² ja Magnusson *et al.* opas³³ ympäristölaboratorioille.

Toteamis- ja määrittäysrajat sekä mittausalue

Menetelmän toteamis- eli havaitsemisraja (engl. limit of detection, LOD) kuvaa pienintä merkittävästi nolasta eroavaa analyyttipitoisuutta, joka voidaan havaita riittävällä luotettavuustasolla.²⁸⁻³⁰ Menetelmän määrittäysraja (engl. limit of quantification, LOQ) puolestaan kuvaa pienintä pitoisuutta, joka voidaan määrittää kvantitatiivisesti riittävällä luotettavuustasolla ja siten yhä ilmoittaa menetelmän todellisena tuloksena. Molempien arviona voidaan käyttää nollanäytteiden tulosten keskihajonnan monikertoja 95 % luotettavuustasolla. Tällöin nollanäytteiden tulosten keskihajonnan kerroin on toteamisrajalle kolme ja määrittäysrajalle 10. Toteamisraja lasketaan yhtälöllä 16

$$\text{LOD} = 3 \times s_0', \quad (16)$$

jossa s_0' on laskemiseen käytettävä nollanäytteiden tulosten keskihajonnan arvio, ja määritysraja vastaavasti yhtälöllä 17

$$\text{LOQ} = 10 \times s_0'. \quad (17)$$

Rinnakkaisten nollanäytteistä tehtyjen määritysten määrän tulisi olla riittävä, 6–15 toistoa. Pelkän analyysilaitteen toteamis- ja määritysrajojen arviointiin voidaan käyttää nollanäytteitä, joille on tehty vain määrittämisen vaatimat reagenssilisäykset, mutta menetelmän LOD:n ja LOQ:n määrittämistä varten nollanäytteille tulee tehdä kaikki samat käsittelyt kuin tavallisillekin näytteille. Jos määrittämiset nollanäytteistä tehdään toistettavuusolosuhteissa eli saman päivän aikana kaikilla tavoilla samoin, LOD:n ja LOQ:n laskemisessa käytettävää tulosten keskihajonnan arviota (s_0') tarkennetaan yhtälöllä 18

$$s_0' = \frac{s_0}{\sqrt{n}}, \quad (18)$$

jossa s_0 on nollanäytteille saatujen tulosten keskihajonta ja n on näytteistä tehtävien rinnakkaisten määritysten määrä. Jos taas menetelmän tuloksen laskemiseen käytettävässä yhtälössä tulosta korjataan nollanäytteen arvolla, keskihajonnan laskemisessa tulee huomioida, korjataan kaikki tulokset samalla nollanäytteen arvolla. Jos jokaisen tuloksen laskemiseen käytetään samaa nollanäytteen arvoa, tulosten keskihajonnan arviota (s_0') korjataan realistisemmaksi yhtälöllä 19

$$s_0' = s_0 \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}}, \quad (19)$$

jossa s_0 on nollanäytteille saatujen tulosten keskihajonta, n on näytteistä tehtävien rinnakkaisten määritysten määrä ja n_b on nollanäytteiden määrä, joiden avulla on määritetty menetelmän tuloksen korjaamiseen käytettävä nollanäytteen arvo. Esimerkiksi, jos määrittämissä jokaisella näytteellä ja nollanäytteillä tehdään kaksi rinnakkaista määrittämistä ja tulosten laskemisessa käytettävä nollanäytteen arvo lasketaan nollanäytteestä tehtyjen rinnakkaisten tulosten perusteella, niin tällöin n ja n_b saavat molemmat arvot kaksi. Jos taas nollanäytteistä tehtävät määrittämiset tehdään toistettavuusolosuhteita vaihtelevemmissä olosuhteissa eli esimerkiksi useampien päivien aikana eri henkilöiden toimesta ja jokaisen päivän tulosten laskemiseen käytetään kyseisenä päivänä määritettyä nollanäytteen arvoa, saaduista tuloksista laskettu keskihajonnan arvio on todenmukaisempi ja keskihajontaa voidaan suoraan käyttää toteamis- ja määritysrajojen laskemiseen.²⁹

Mittausalue kuvaa menetelmällä tai mittauslaitteella määritettävien suureiden väliä, jolla saatujen tulosten epävarmuus on tunnetulla ja hyväksytyllä tasolla ja siten tulosten tarkkuus käyttötarkoitukseen sopiva. Mittausalue määritetään usein analysoimalla standardinäytteitä tai näytteitä, joihin on lisätty tunnettu määrä analyyyttiä.^{28,29} Näiden näytteiden pitoisuuksien tulee kattaa se alue, jolle menetelmä halutaan validoida ja mieluiten ylittää se 10–20 prosentilla.²⁹ Suosituksena on käyttää vähintään kuutta eri pitoisuutta tasavälein valittuna ja tehdä niillä vähintään kaksi toistomäärittystä.^{29,31} Täysin uutta menetelmää validoitaessa tulee myös käydä kaikki erilaiset matriisityypit läpi, sillä jokainen matriisi voi vaikuttaa tuloksiin eri tavalla. Matriisitaustaiset näytteet olisivat siis optimaalisia, mutta matriisitaustaisen nollanäytteen puuttuessa voidaan käyttää standardin lisäysnäytteitä. Lisäysnäytteitä käytettäessä on huomioitava, että lisätty analyyytti voi sitoutua näytteeseen huomattavasti nopeammin kuin näytteessä alun perin oleva analyyytti ja siten johtaa virheellisen hyviin tuloksiin.²⁹

Optimaalisessa tilanteessa saatujen tulosten ja tunnettujen pitoisuuksien välillä on jokin tunnistettava riippuvuus, joka on sama koko tavoitellulla validointivälillä. Tämä riippuvuus voi olla joko suoraan verrannollisuus tai tulosten laskennallisella käsittelyllä se on muunnettavissa sellaiseksi lineaarisuustarkastelua varten. Mittausalueena käytetään määritysrajan ja lineaarisen alueen ylärajan väliin jäävää pitoisuusväliä. Mittausalueen yläraja voi olla kuitenkin myös suurempi menetelmälle asetetuista tarkkuusvaatimuksista riippuen.^{28,29,31}

Mittausalueen arviointia varten tehtyjen määrityksien tuloksia voidaan hyödyntää menetelmän lineaarisuuden ja herkkyyden arviointiin. Lineaarisuus kuvaa saatujen tulosten ja todellisen pitoisuuden välistä riippuvuutta ja sitä voidaan arvioida muodostetusta suorasta silmämääräisesti sekä jäännösarvojen satunnaisen hajaantuneisuuden ja korrelaatiokerroimen arvon perusteella.^{28,29,31} Korrelaatiokerroin ja jäännösarvot määritetään regressioanalyysin avulla. Regressioanalyysiä on esitelty tarkemmin seuraavassa alaluvussa 4.2. Regressioanalyysin avulla voidaan määrittää myös muodostetun suoran kulmakerroin ja leikkauspiste. Suoran kulmakerroin kuvaa mitattavan arvon muutosta suhteessa mitattavan suureen todelliseen muutokseen ja kun pieneen muutokseen todellisessa suureessa saadaan menetelmällä selkeä vaste, voidaan puhua herkstä menetelmästä. Standardinäytteillä määritetyn suoran kulmakerrointa käytetäänkin menetelmän herkkyyden arviona.^{28–31}

Selektiivisyys ja häiriökestävyys

Menetelmän selektiivisyys kuvaa menetelmän kykyä tuottaa oikeita tuloksia tai vasteita määritettävälle analyyteille riippumatta toisistaan ja näytteen sisältämistä, määritystä mahdollisesti häiritsevistä, aineista. Selektiivisyyttä voidaan tutkia tarkoituksellisesti lisäämällä mahdollisia häiritseviä aineita näytteisiin tai vertaamalla tuloksia tunnetusti selektiivisellä menetelmällä saatuihin, jos häiritseviä aineita sisältämätöntä matriisia ei ole saatavilla.^{28,31}

Laajemmin menetelmän häiriöiden sietokykyä kuvaa häiriökestävyys (engl. robustness tai ruggedness), joka kuvaa menetelmän kykyä antaa muuttumattomia tuloksia, vaikka määrittämissä tai olosuhteissa tapahtuisi pieniä muutoksia. Häiriökestävyys kuvaa siis menetelmän luotettavuutta normaalissa käytössä, jossa tekijät, kuten esimerkiksi lämpötila, ilmankosteus, käytetty laite, analysoiva henkilö, eri vaiheisiin käytetty aika ja reagenssin puhtaus tai valmistaja, vaihtelevat. Validointiprosessissa onkin syytä kartoittaa kaikki tulokseen mahdollisesti merkittävästi vaikuttavat muuttujat. Kartoituksen pohjalta menetelmän häiriökestävyyttä voidaan arvioida tekemällä tarkoituksellisia muutoksia olosuhteisiin ja testaamalla niistä aiheutuvaa vaikutusta tuloksiin. Kaikkiaan tavoitteena on siis löytää sellaiset tekijät, jotka aiheuttavat tulokseen merkitsevää virhettä ja joihin tulee kiinnittää menetelmää käytettäessä erityistä huomiota. Häiriökestävyys arvioidaan yleensä vain uutta menetelmää validoitaessa tai suppeampana, jos menetelmään tehdään muutoksia, joista voi aiheutua uusia virhelähteitä.^{29,31,34a}

4.2 Tilastolliset työkalut

Tässä aluvuossa esitellään regressioanalyysin perusteet ja merkitsevyytstesteistä erilaiset t-testit ja F-testi. Erilaisia validoinnissa hyödyllisiä tilastollisia työkaluja on useita muitakin, kuten esimerkiksi testit, joilla voidaan arvioida, onko saatu tulos todella osa tulossarjaa vai virheestä tai muusta syystä johtuva poikkeava havainto (engl. outlier), joka voidaan jättää tarkastelun ulkopuolelle. Tällaisia testejä ovat esimerkiksi Grubbsin ja Dixonin testit. Lisäksi esittelemättä jää varianssianalyysi (engl. analysis of variance, ANOVA). Tällä työkalulla voitaisiin esimerkiksi verrata toisiinsa useampaa kuin kahta keskiarvoa kerrallaan, erottaa eri tekijöistä aiheutuvia hajontoja toisistaan tai saada parempia regressiosovituksia tilanteisiin, joissa tuloksen ja tunnetun arvon riippuvuus on suoraan verrannollisuutta monimutkaisempi.^{34b-c}

Suoran regressioanalyysi^{34b}

Suoran sovittamisessa analyysituloksiin yleisin tapa on pienimmän neliösumman menetelmä, jossa oletetaan, että analyysituloksen ja näytteen tunnetun arvon välillä on suora riippuvuus, jokaisessa tuloksessa on satunnaisvirhettä ja virhettä on vain määritetyssä tuloksessa eli pystyakselin (y) arvoissa eikä lainkaan analysoitujen näytteiden tunnetuissa pitoisuuksissa eli vaaka-akselin (x) arvoissa. Pienimmän neliösumman menetelmässä pyritään siis pienimpään mahdolliseen y -jäännösten neliöiden summaan. y -jäännösarvolla tarkoitetaan todellisen mittaustuloksen, y_i , ja suoran sovituksella kyseiselle pisteelle saadun tuloksen, \hat{y} , erotusta.

Muodostetun suoran lineaarisuutta tulee arvioida visuaalisesti suoran kuvaajasta sekä suoran sovituksen perusteella saaduista jäännösarvoista muodostetusta kuvaajasta, jäännöskaaviosta. Jäännösarvoista muodostetaan kuvaaja, jossa x -akselilla ovat standardien tunnetut pitoisuudet ja y -akselilla sovitukselle lasketut jäännösarvot. Jos tulokset ovat hajaantuneet satunnaisesti nollan molemmin puolin eikä mitään trendiä ole havaittavissa, suora voidaan todeta lineaariseksi. Lineaarisuusarvion tukena voidaan käyttää myös korrelaatiokerrointa, r , joka ei kuitenkaan yksin ilman kuvaajan visuaalista tarkastelua todista lineaarisuutta. Korrelaatiokerroin kuvaa tehdyn sovituksen sopivuutta tulosdataan ja se lasketaan yhtälöllä 20

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (20)$$

jossa yksittäinen mittaustulos on y_i ja standardin tunnettu pitoisuus x_i . Vastaavasti \bar{y} ja \bar{x} ovat näiden keskiarvot. Korrelaatiokerroin 1 tai -1 kuvaa täydellistä positiivista tai negatiivista korrelaatiota eli tulokset sopivat täydellisesti tuloksiin sovitetulle suoralle. Kertoimen arvoksi saadaan 0 tilanteessa, jossa tulosten välillä ei ole lainkaan lineaarista riippuvuutta. Korrelaatiokerroin voidaan kuitenkin laskea myös epälineaarille tulossarjalle ja tulokseksi voidaan saada lähellä lukua 1 tai -1 oleva tulos. Hyvä korrelaatiokerroin ei siis takaa yksiselitteisesti lineaarisuutta.

Regressioanalyysin suoran kulmakerroin, b , voidaan laskea yhtälöllä 21

$$b = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}, \quad (21)$$

ja leikkauspiste, a , kulmakerrointa hyödyntäen yhtälöllä 22

$$a = \bar{y} - b\bar{x}. \quad (22)$$

Näille parametreille voidaan arvioida virheet keskihajontoina hyödyntämällä y -suuntaisten satunnaisvirheiden arviota, $s_{y/x}$, joka lasketaan yhtälöllä 23 jäännösarvojen neliöiden summan, $\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2$, ja lineaarisen regression vapausasteiden määrän, $n-2$, avulla.

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (23)$$

Kulmakertoimelle virhe, s_b , lasketaan yhtälöllä 24

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (24)$$

ja leikkauspisteelle, s_a , yhtälöllä 25

$$s_a = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i)^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}. \quad (25)$$

Käytännössä korrelaatiokertoimen ja suoran parametrien eli kulmakertoimen ja leikkauspisteen arvojen ja niiden virheiden laskemiseen käytetään taulukkolaskentaohjelmistoja. Myös tämän pro gradu -työn kokeellisessa osassa regressioanalyysilaskut on tehty laskentaohjelmistoa käyttäen.

Studentin t-testit ja F-testi^{34c}

Studentin t-testeillä voidaan selvittää eroavatko saadut tulokset tilastollisesti merkitsevästi esimerkiksi referenssimateriaalille tunnetusta arvosta tai vertailumenetelmänä käytettävällä menetelmällä saaduista tuloksista. Testeissä testataan aina nollahypoteesia, joka kuvaa oletusta, että tulosten mahdollinen eroavaisuus johtuu vain satunnaisvirheistä. Esimerkiksi verrattaessa kahdella eri menetelmällä saatujen keskiarvotulosten eroavaisuutta, nollahypoteesi on, että keskiarvot ovat samat. Jos t-testin tuloksena nollahypoteesi kumoutuu, keskiarvot eroavat tilastollisesti merkitsevästi toisistaan ja on todennäköistä, että tulosten välillä on systemaattista virhettä. Kuitenkin jos nollahypoteesi jää voimaan, se ei tarkoita, että hypoteesi on todistetusti totta vaan, että sen kumoamiseksi ei ole riittävästi todisteita.

T-testiä varten lasketaan tilanteeseen soveltuvalla tavalla t -arvo, jota verrataan kriittiseen arvoon. Jos lasketun t -arvon itseisarvo ylittää kriittisen arvon, nollahypoteesi hylätään. Kriittisiä arvoja on taulukoitu t -testejä varten ja kriittinen arvo valitaan sopivasta taulukosta tarkasteltavaan tilanteeseen liittyvien vapausasteiden ja valitun merkitsevyystason perusteella. Merkitsevyystasolla tarkoitetaan todennäköisyyttä, jolla tehdään oikea valinta. Tasona käytetään usein $P = 0,05$ tai $P = 0,01$, jotka vastaavat sitä, että tehty päätös on alle 5 % tai alle 1 % todennäköisyydellä väärä. Käytetty merkitsevyystaso ja vapausasteiden määrä tulee ilmoittaa tuloksen yhteydessä. Käytännössä t -testit lasketaan taulukkolaskentaohjelmilla ja ne ilmoittavat t -arvon, kriittisen arvon ja vapausasteiden lisäksi myös muun muassa laskennallisen P -arvon. Jos laskennallinen P -arvo on suurempi kuin valitun merkitsevyystason P , nollahypoteesi säilyy voimassa. Laskennallinen P -arvo voidaan ilmoittaa tiiviissä muodossa $P(|t| > \text{lasketun } t\text{-arvon itseisarvo}) = \text{tuloksen todennäköisyys}$.

Testit voidaan tehdä yksi- tai kaksisuuntaisina. Kaksisuuntaisissa testeissä oletetaan, että verrattavien arvojen välinen ero voi olla positiivinen tai negatiivinen. Yksisuuntaisella testillä voidaan puolestaan testata, toteutuuko esimerkiksi ennakko-oletus siitä, että toisella menetelmällä saadaan suurempia tuloksia kuin toisella. Kriittisen arvon valinnassa käytetään tällöin valittua merkitsevyystasoa kaksinkertaisena eli esimerkiksi haluttaessa 95 % luotettavuustaso, kriittinen t -arvo valitaan $P = 0,10$ kohdalta $P = 0,05$ sijaan.

Kokeellisesti määritetyn keskiarvon ja tunnetun ”oikean” arvon välisen eron merkitsevyyttä voidaan arvioida t -testillä laskemalla t -arvo yhtälöllä 26

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)\sqrt{n}}{s}, \quad (26)$$

jossa \bar{x} on kokeellisesti saatu keskiarvo, μ on todellisen populaation keskiarvo eli käytännössä tunnettu ”oikea” arvo, n on kokeellisesti määritettyjen tulosten lukumäärä ja s niiden keskihajonta. Saadun t -arvon itseisarvoa verrataan valitulla merkitsevyystasolla ja tilanteeseen soveltuvalla vapausasteiden määrällä taulukkoarvoihin ja nollahypoteesi hylätään, jos itseisarvo ylittää taulukossa esitetyn kriittisen arvon.

Kahdella eri menetelmällä saatujen keskiarvotulosten eroavuutta voidaan puolestaan tarkastella nollahypoteesilla $H_0: \mu_1 = \mu_2$ eli että menetelmillä saadaan sama tulos. Testillä testataan siis,

eroaako menetelmillä saatujen keskiarvojen erotus merkitsevästi nolosta. Tällöin oletetaan, että eri menetelmillä saatujen tulosten keskihajonnat ovat samaa luokkaa. T-testi lasketaan tällöin yhtälöllä 27

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}. \quad (27)$$

Yhtälössä 27 \bar{x}_1 ja \bar{x}_2 ovat eri menetelmillä saatujen tulosten keskiarvot, n_1 ja n_2 tulosten lukumäärät eri menetelmillä ja s eri menetelmillä saatujen tulossarjojen yhdistetty keskihajonta, joka lasketaan yhtälöllä 28

$$s = \frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{(n_1+n_2-2)}, \quad (28)$$

jossa s_1 ja s_2 ovat eri menetelmillä saatujen tulossarjojen keskihajontoja. t -arvon vapausasteiden määrä on nyt n_1+n_2-2 . Jos tulossarjojen keskihajonnat poikkeavat toisistaan, t -arvon laskemiseen käytetään yhtälöä 29

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (29)$$

ja käytettävän kriittisen arvon vapausasteet lasketaan kokonaislukuun pyöristäen yhtälöllä 30

$$\text{vapausasteiden lkm.} = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2-1)}}. \quad (30)$$

Tulossarjojen keskihajontojen eroavuutta ja siten myös eri menetelmien täsmällisyyttä keskihajontana arvioituna voidaan testata F-testillä. Testi voidaan tehdä yksi- tai kaksisuuntaisena. Testiä varten lasketaan F -arvo yhtälöllä 31

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (31)$$

ja saatua tulosta verrataan samaan tapaan kuin t-testeissä kriittiseen arvoon. Kriittinen arvo valitaan osoittajan ja nimittäjän vapausasteiden perusteella taulukosta. Osoittajalle vapausasteiden lukumäärä on $n_1 - 1$ ja nimittäjälle $n_2 - 1$.

Menetelmien suorituskykyä verrataan usein tekemällä määrityksiä sarjasta erilaisia näytteitä. Tällöin saadaan jokaisesta näytteestä tulospari toisistaan eroavilla menetelmillä. Näytteinä voi

olla esimerkiksi sarja rutiininäytteitä tai standardeja eri pitoisuuksilla. Edellä esitetyllä tavalla (yhtälöt 27 ja 29) voidaan verrata samasta näytteestä saatujen tulossarjojen keskiarvojen eron merkitsevyyttä. Eri menetelmillä samoista näytteistä saatujen keskiarvotulosten sarjoja voidaan verrata puolestaan parittaisella t-testillä testaamalla, eroaako samasta näytteestä eri menetelmillä saatujen tulosparien tulosten erotuksien keskiarvo merkitsevästi nolasta. Parittainen t-testi lasketaan yhtälöllä 32

$$t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{s_d}, \quad (32)$$

jossa d on yksittäisestä näytteestä eri menetelmillä saatujen tulosten erotus, \bar{d} on näiden erotusten keskiarvo, n on näytteiden lukumäärä ja s_d on tulosten erotusten keskihajonta. t -arvon vapausasteiden määrä on tässä yhteydessä $n - 1$. Testissä oletetaan, että tulosten erotukset, d , jakautuvat normaalisti ja tulosten mahdollinen poikkeama on kaikille näytteille tai tuloksille yhtä suuri. Samalla menetelmällä tulee tehdä jokaisesta näytteestä yhtä monta määrittystä, mutta määrän ei tarvitse olla sama molemmilla menetelmillä. Jos näytteiden pitoisuudet vaihtelevat, tulosten virheet eivät saa olla riippuvaisia analyyttipitoisuudesta.

KOKEELLINEN OSA

5 Tutkimuksen tavoite

Tutkimuksen tavoite oli selvittää Metsä Fibren Äänekosken käyttölaboratoriossa käytössä olleen COD_{Mn}-titrausmenetelmän tarkkuus ja tutkia löytyisikö sille käyttäjäystävällisempää, kemikaalikulutukseltaan pienempää tai ajankäytöllisesti tehokkaampaa vaihtoehtoa. Käytössä olleen menetelmän mahdolliseksi korvaajaksi kokeiltiin neljää toisistaan poikkeavaa menetelmää. Kaksi vaihtoehtoista oli käytössä olleesta menetelmästä hieman poikkeavia titrausmenetelmiä kaliumpermanganaatilla, kolmas oli testiputkimenetelmä ja neljäs jodometrinen titraus natriumtiosulfaatilla potentiometrisellä päätepisteen määrittelyllä. Nämä menetelmät ja niistä käytetyt lyhenteet on esitelty luvussa 8.

6 Käytetyt laitteet ja reagenssit

Työssä käytetyt laitteet on esitetty taulukossa 1 ja reagenssit taulukossa 2. Huomioitavaa on, että oksaalihapolle ei ollut saatavilla pitoisuuden analyysitodistusta. Käytetty oksaalihappo ei siis täyttänyt primäärisen standardin vaatimuksia. Automaattibyretin valmistajan ilmoittamat³⁵ annostelutarkkuudet 20 ml ja 50 ml byreteille olivat $\pm 30 \mu\text{l}$ ja $50 \pm \mu\text{l}$.

Taulukko 1. Käytetyt laitteet.

Laite	Laitteen tiedot
Automaattibyretti	Metrohm 865 Dosimat Plus, 806 Exchange unit 50 ml byretillä, 806 Exchange unit 20 ml byretillä ja 801 Stirrer
Automaattititraattori	Metrohmin titrauslaitteisto: 905 Titrando, 801 Stirrer, 800 Dosino ja 20 ml byretti, Pt Titrode - yhdistelmäplatinaelektrodi ja Tiamo-ohjelmisto
Spektrofotometri	Hach Lange DR 3900
Koeputkilämmitin	Hach Lange LT200
Analyysivaaka	Mettler Toledo XSR204, tarkkuus 0,1 mg
Vedenpuhdistuslaite	Millipore MilliQ Reference

Taulukko 2. Käytetyt reagenssit.

Reagenssi	Valmistaja ja muut saatavilla olevat tiedot
KMnO ₄ -vesiliuos, 0,002 M	Oy FF-Chemicals Ab
(COOH) ₂ -vesiliuos, 0,005 M	Oy FF-Chemicals Ab
H ₂ SO ₄ -vesiliuos, 1 M	Oy FF-Chemicals Ab
H ₂ SO ₄ -vesiliuos, 2 M	Oy FF-Chemicals Ab
H ₂ SO ₄ -vesiliuos, 4 M	VWR Chemicals, AVS TITRINORM
KI-vesiliuos, 0,1 M	Oy FF-Chemicals Ab
Na ₂ S ₂ O ₃ -vesiliuos, 0,1 M	Oy FF-Chemicals Ab
Kaliumjodaatti, kiinteä	VWR Chemicals, AnalaR NORMAPUR, puhtaus >99,7 %
Resorsinoli-vesiliuos, 1000 mg/l O ₂	Hach Lange GmbH, Permanganate index standard LCA394, 1000 mg/l O ₂ resorcinol
Salisyylihappo, kiinteä	VWR Chemicals, AnalaR NORMAPUR, puhtaus 99,3 %
COD _{Mn} -testiputket	Hach Lange GmbH, Permanganate index LCK394

7 Näytteet

Tutkittavat prosessinäytteet olivat vesinäytteitä Metsä Fibren Äänekosken biotuotetehtaan vesilaitokselta ja kattiloilta (soodakattila ja biokattila). Näytteet ja niiden lyhenteet on esitelty taulukossa 3.

Taulukko 3. Prosessinäytteiden nimet ja lyhenteet. Pitkän ajan keskiarvotulos on laskettu edellisen vuoden analyysitulosten perusteella.

Näytteryhmä	Näytteen nimi	Näytteen lyhenne	Pitkän ajan keskiarvotulos (mg/l KMnO ₄ / mg/l O ₂)
Vesilaitoksen näytteet	Kylmä mekaanisesti puhdistettu vesi	VMPK	31,7 / 8,0
	Lämmin mekaanisesti puhdistettu vesi	VMPL	29,8 / 7,5
	Kylmä kemiallisesti puhdistettu vesi	VKPK	9,7 / 2,4
	Lämmin kemiallisesti puhdistettu vesi	VKPL	9,9 / 2,5
Kattilavedet	Soodakattilan syöttövesi	SV	1,6 / 0,4
	Soodakattilan kattilavesi	KV	1,7 / 0,4
	Biokattilan kattilavesi	Bio KV	3,6 / 0,9

Prosessinäytteet otettiin jatkuvavirtauksisista näytteenottimista muovisiin pulloihin. Näytepullon annettiin täytyä virtauksen alla ja näytteen vaihtua pullossa ennen pullon sulkemista. Tunnetun pitoisuuden näytteinä käytettiin 1000 mg/l O₂ resorsinolia ja salisyylihapon 1 mg/l vesiliuosta. Resorsinolistandardeille oli saatavilla valmistajan eräkohtainen analyysitodistus, jossa ilmoitettiin liuoksen tarkka pitoisuus. Analyyseissä käytetyn resorsinolistandardin tarkka pitoisuus on ilmoitettu analyysitulosten yhteydessä. Salisyylihappoliuosta varten tehtiin salisyylihaposta noin 400 mg/l kantaliuos, joka säilyy kuusi kuukautta pimeässä ja viileässä. Kantaliuoksesta tehtiin jokaisena määrityspäivänä uusi 400-kertainen laimennos. Valmistetun kantaliuoksen tarkka pitoisuus oli 402,2 mg/l ja se tehtiin MilliQ-veteen. 1 mg/l liuokselle permanganaattiluvun tulisi olla 5,75 mg/l KMnO₄ eli noin 1,46 mg/l O₂.³⁶ Tämä tulos on todennäköisesti kokeellisesti määritetty eikä tiedolle löydetty varmempaa lähdettä. Kantaliuoksesta tehdyille 400-kertaiselle laimennokselle saadun tuloksen teoreettinen arvo oli siis 5,78 mg/l KMnO₄.

Näytteitä analysoitiin sekä kestävimättä että kestävöitynä, sillä standardeissa^{6,7} suositeltiin kestävöintiä, mutta käytössä olleella menetelmällä näytteitä ei kestävöity. Kestävöinnin

vaikutusta tuloksiin tarkasteltiin käytössä olleella permanganaattititrausmenetelmällä ja tiosulfaattititrauksella. Tulokset on esitetty luvussa 9.4. Kestävöinnissä käytettiin 4 M rikkihappoa standardin SFS 3036⁶ mukaisesti lisäämällä 1 ml happoa 100 ml näytettä kohti mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen. Kestävöinnissä päädyttiin noudattamaan SFS 3036 -standardin mukaista hapon määrää, sillä 4 M rikkihappoa oli hankittu tiosulfaattititrauksia varten, kun taas ISO 8467 -standardissa⁷ käytettyä 7,5 M rikkihappoa olisi pitänyt erikseen hankkia. Näytteiden säilyvyyden osalta noudatettiin kuitenkin ISO 8467 -standardin tiukempaa ohjeistusta, jonka mukaan näytteet tulee analysoida kahden päivän sisällä näytteenotosta ja säilyttää viileässä ja pimeässä. SFS 3036 -standardi puolestaan ohjeistaa, että näytteet säilyvät viileässä ja pimeässä enintään viikon.

8 Käytetyt menetelmät

Tutkimuksessa selvitettiin nykyisen permanganaattititrausmenetelmän mittausalue ja tarkkuus sekä testattiin kahden samantapaisen permanganaattititrausmenetelmän, spektrofotometrisesti analysoitavien testiputkien ja jodometrisen tiosulfaattititrausmenetelmän soveltumista käyttöön. Seuraavissa alaluvuissa on esitelty nämä menetelmät.

Käytettäviin titrausmenetelmiin viittaamisessa hyödynnetään tästä luvusta eteenpäin lyhenteitä. Käytössä olleen permanganaattititrausmenetelmän lyhenne on EKONO kirjasarjan mukaan, josta ohje on. Kaksi muuta permanganaattititrausmenetelmää ovat ISO 8467 -standardista mukailtuja menetelmiä, joten niihin viitataan lyhenteellä ISO 8467, jonka kanssa ilmoitetaan käytetty näytteiden keittotapa. Tiosulfaattititrausmenetelmä perustuu SFS 3036 -standardiin, joten siihen viitataan lyhenteellä SFS 3036.

8.1 Laboratoriossa käytössä ollut permanganaattititrausmenetelmä

Käytössä olleessa menetelmässä näyte titrattiin kaliumpermanganaatilla ja menetelmän taustalla oli Keskipainelaitosten syöttöveden käsittely- ja analyysiohjeet -kirjan¹⁸ ohje. Menetelmässä 100 ml näytettä mitattiin 250 ml puhdistettuun erlenmeyerpulloon muovisella 100 ml mittalasilla, josta meniski ei juuri erottunut. Erlenmeyerpullot oli puhdistettu

käyttöönottaessa keittämällä niitä happamoidussa KMnO_4 -liuoksessa. Näyte happamoitiin lisäämällä annostelijalla 10 ml 0,1 M rikkihappoa. Astiaan lisättiin myös magneettisekoitussauva. Näyte kuumennettiin keittolevyllä kiehuvaan, ensimmäisiin kuplahduksiin, ja siihen lisättiin 25 ml 0,002 M kaliumpermanganaattiliuosta 50 ml automaattibyretillä samalla sekoittaen näytettä byrettiin liitettyllä magneettisekoittajalla. Näyte palautettiin keittolevyllä, kuumennettiin uudestaan kiehuvaan ja kiehutettiin tasan 10 minuuttia kiehumisen alusta. Ohje¹⁸, johon käytössä ollut työohje pohjautuu, ohjeistaa laimentamaan näytteen, jos näytteeseen muodostuu keitetäessä ruskeaa sakkaa tai permanganaatin aiheuttama punainen väri häviää kokonaan. Tässä pro gradu -työssä on erikseen ilmoitettu, jos näytettä on laimennettu. Pääasiallisesti määritykset tehtiin laimentamattomista näytteistä. Laimentamisen vaikutusta testattiin ja tulokset on esitetty luvussa 9.1.2.

Kiehumisajan jälkeen näytteeseen lisättiin annostelijalla 25 ml 0,005 M oksaalihappoa, jolloin näyte kirkastui. Tarvittaessa liuosta kuumennettiin vielä lisäyksen jälkeen reilusti höyryäväksi tai kiehuvaan. Orgaanisen aineen määrän ollessa suuri, näytteeseen muodostui mangaanidioksidisakkaa ja liuos kirkastui hitaammin. Sakkaa nousi keitetäessä erlenmeyerin seinämille. Kuvassa 1 vasemman puolimmaisessa erlenmeyerpullossa VMPK-näytteeseen muodostunut mangaanidioksidi erottuu selkeästi nestepinnan yläpuolella. Keinuttelemalla astiaa $(\text{COOH})_2$ -lisäyksen jälkeen suurin osa sakasta liukeni takaisin nesteeseen. Kirkastuneen näytteen oksaalihappoylimäärä titrattiin kuumana 50 ml automaattibyretillä 0,002 M kaliumpermanganaattiliuoksella ensimmäiseen pysyvään vaaleanpunaiseen väriin. 50 ml byretillä automaattibyretti antoi lukemia 0,005 ml välein ja valmistajan sille ilmoittama annostelutarkkuus oli 50 μl .³⁵ Pysyväksi väriksi katsottiin yli 30 sekuntia säilyvä väri. Runsaammin orgaanisia aineita sisältävien näytteiden kohdalla näyte usein kirkastui myöhemmin titrauksen jälkeen.

Jokaisena analyysipäivänä tai KMnO_4 -pullon vaihtuessa titrantin pitoisuus standardoitiin lisäämällä jo titrattuun näytteeseen 25 ml oksaalihappoa ja titraamalla se uudestaan ensimmäiseen pysyvään vaaleanpunaiseen väriin. Näyte pidettiin lämpimällä keittolevyllä ensimmäisen titrauksen jälkeen, jotta näyte olisi yhä kuumaa oksaalihappoa lisättäessä. Standardointititrauksessa oli ollut tapana tehdä titraus jollain puhtaimmista näytteistä, mutta tämän työn tekemisen aikana päädyttiin siihen, että muiden näytteiden rinnalla olisi hyvä tehdä määritys nollanäytteestä (tässä työssä MilliQ-vesi), jolla tehtäisiin myös standardointititraus.

Tulokset laskettiin tähän pro gradu -työhön laboratoriossa työn tekohetkellä käytössä olleesta laskutavasta (yhtälö 6) poiketen ISO 8467 -standardin mukaisella laskutavalla (yhtälö 4). Analysoinnin jälkeen käytetyt erlenmeyerpullot ja magneettisekoitussauvat huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä.



Kuva 1. EKONO-menetelmällä keittoajan lopulla otettu kuva. Kuvassa vasemmalla on VMPK-näyte, keskellä kyseisen VMPK-näytteen kaksinkertainen laimennos ja oikealla MilliQ-vesinäyte. Laimentamattomassa VMPK-näytteessä on muodostunut reilusti mangaanidioksidisakkaa.

8.2 ISO 8467 -standardia mukailevat permanganaattititrausmenetelmät

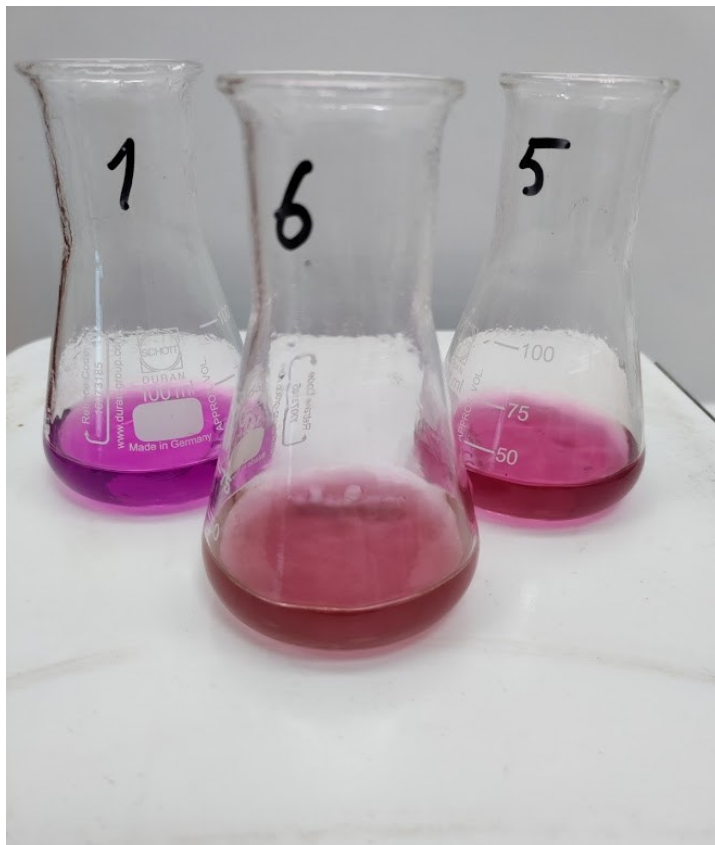
ISO 8467 -standardista tehtiin kaksi mukaelmaa, jotka erosivat toisistaan keittovaiheen osalta. Keittovaihe tehtiin joko keittämällä standardin mukaisesti vesihautessa tai suoraan

keittolevyllä. Molemmissa menetelmissä mitattiin 25 ml näytettä lasisella mittalasilla (lukematarkkuus $\pm 0,25$ ml) 50 ml tai 100 ml puhdistettuun erlenmeyerpulloon. Näytteeseen pipetoitiin 5 ml 2 M rikkihappoa ja sekoitettiin pyöräyttelemällä astiaa. Astiaan lisättiin myös magneettisekoitussauva.

Vesihautessa keitettäessä näytteet siirrettiin happolisäyksen jälkeen kiehuvaan vesihauteeseen ja näytteitä keitettiin 10 minuuttia. 10 minuutin kuluttua näytteisiin lisättiin 5 ml 0,002 M KMnO_4 -liuosta 20 ml automaattibyretillä samalla sekoittaen automaattibyrettiin liitetyllä magneettisekoittajalla. Permanganaattilisäyksen jälkeen näytteet siirrettiin yhtä aikaa takaisin kiehuvaan vesihauteeseen ja niitä keitettiin tarkasti 10 minuuttia. Suoraan keittolevyllä keitettäessä näytteet kuumennettiin happolisäyksen jälkeen kiehuviksi, minkä jälkeen niihin lisättiin 5 ml permanganaattiliuosta samoin kuin edellä. Näytteet kuumennettiin uudelleen kiehuviksi ja näytteitä keitettiin tasan 10 minuuttia kiehumisen alusta laskettuna.

Keittoajan jälkeen molemmilla tavoilla keitettyihin näytteisiin pipetoitiin 5 ml 0,005 M oksaalihappoa ja kirkastuneet näytteet titrattiin kuumana automaattibyretillä 0,002 M KMnO_4 -liuoksella ensimmäiseen pysyvään vaaleanpunaiseen väriin. Pysyväksi väriksi katsottiin vähintään 30 sekuntia pysyvä väri. 20 ml byrettikoolla automaattibyretti antoi lukemia 0,002 ml välein ja valmistajan sille ilmoittama annostelutarkkuus oli $30 \mu\text{l}$.³⁵ Standardin⁶ vaatimus byretin jakoväliksi oli vähintään 0,01 ml.

Molemmilla tavoilla keitettäessä näytteiden rinnalla tehtiin määrittäminen MilliQ-vedellä, jolle saatua tulosta käytettiin muiden näytteiden tulosten laskennassa. Lisäksi käytetty KMnO_4 -liuos standardoitiin lisäämällä jo titrattuun MilliQ-vesinäytteeseen 5 ml oksaalihappoa, kuumentamalla liuos tarvittaessa kuumemmaksi ja titraamalla uudestaan KMnO_4 -liuoksella. Tulokset laskettiin yhtälöllä 4. Analysoinnin jälkeen käytetyt erlenmeyerpullot ja magneettisauvat huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä. Alla kuvassa 2 on esitetty näytteet ISO 8467 -menetelmällä keittolevyllä tehdystä määrittämisestä. Kuva on otettu keittoajan lopulla ja kyseessä ovat samat näytteet kuin kuvassa 1, jossa määrittäminen on tehty EKONO-menetelmällä. Huomionarvoista on liuosten erilainen värisävy ja vähäisempi muodostuneen mangaanidioksidin määrä.



Kuva 2. Suoraan keittolevyllä ISO 8467 -menetelmällä tehty määrittys samoilla näytteillä kuin kuvassa 1 EKONO-menetelmällä. Astiassa numero 1 on MilliQ-vesinäyte, astiassa 6 VMPK-näyte ja astiassa 5 VMPK-näytteen kaksinkertainen laimennos.

8.3 SFS 3036 -standardia mukaileva tiosulfaattititrausmenetelmä

Menetelmä oli mukaelma SFS 3036-standardin⁶ mukaisesta menetelmästä. Näytteet valmistettiin samaan tapaan kuin standardissa, mutta titraus suoritettiin potentiometrisesti automaattititraattorilla värinmuutostitrauksen sijaan. Elektrodina käytettiin platinayhdistelmäelektrodia. Jotta elektrodi ja titrantin annosteluletku sopivat titrausastiaan, astioiksi valikoituivat korkeat 50 ml kaatonokattomat dekat, jotka pestiin happamoidussa 0,002 M KMnO_4 -liuoksessa ennen käyttöä. Määrittysten välillä astiat ja magneettisekoitussauvat huuhdottiin ionivaihdetulla vedellä. Sopivaksi näytemääräksi todettiin 25 ml, joten standardin mukaiset reagenssimäärät kerrottiin kertoimella 2,5.

Näytteet valmistettiin mittaamalla lasisella mittalasilla (lukematarckuus $\pm 0,25$ ml) 25 ml näytettä puhdistettuun korkeaan 50 ml dekantterilasiin. Näytteeseen lisättiin 1,25 ml 4 M rikkihappoa ja 5 ml 0,002 M kaliumpermanganaattiliuosta. Astiaan lisättiin

magneettisekoitussauva ja sekoitettiin näyte magneettisekoittajalla. Dekanterilasit siirrettiin kiehuvaan vesihauteeseen. Hauteeseen oli hankittu dekanterilaseille sopiva kehikko (kuva 3) ja standardin mukaisesti hauteen tuli kiehua uudelleen kahden minuutin kuluttua näytteiden lisäämisestä. Tämän vaatimuksen täyttäminen edellytti sitä, että vesihauteen annettiin kiehua täysillä tehoilla useamman minuutin ajan ennen näytteiden lisäämistä. Näytteiden annettiin olla kiehuvässä vedessä tasan 20 minuuttia. Kello laitettiin käymään siitä hetkestä, kun näyteastiat laitettiin hauteeseen. Keitto päädyttiin tekemään avonaisilla dekanterilaseilla, sillä kokeiltaessa kiehutusta foliolla suljetuissa astioissa näyte alkoi kiehua helposti liikaa ja pisaroita karkasi astian ulkopinnan ja folion väliin. Kellolasilla suljettaessa vesihauteen höyryä tiivistyi kellolasin alapintaan dekanterilasin reunan ylittävällä osalla ja kellolasin liikkuessa mahdollisesti valui näytteeseen.

Keittoajan jälkeen näytteet nostettiin kehikossa välittömästi kylmään vesihauteeseen ja jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi. Näytteet olivat keiton jälkeen näytteen orgaanisen aineen määrästä riippuen pinkkejä tai punaisia. Huoneenlämpöiseen näytteeseen lisättiin 2,5 ml 0,1 M kaliumjodidia ja sekoitettiin se magneettisekoittajalla. Näytteen väri muuttui muodostuvan trijodidin johdosta oranssinkeltaiseksi. Näyte titrattiin 0,01 M natriumtiosulfaattiliuoksella. Kaliumjodidilisäykset tehtiin jokaiseen näytteeseen yksi kerrallaan juuri ennen titraattorille siirtoa. Tässä työssä ei selvitetty onko kaliumjodidilisäyksen ja titrauksen välisellä odotusajalla vaikutusta tulokseen. Titrauksen päätepiste määritettiin potentimetrisesti platinayhdistelmäelektrodilla. Päätepiesteessä liuos oli kirkas, kuten reaktioyhtälön R10 perusteella oli odotettavissa. Titraattorin ohjelmisto laski tuloksen COD_{Mn}-arvona (mg/l O₂) yhtälöstä 11 muokatulla yhtälöllä 33

$$\text{COD}_{\text{Mn}} - \text{arvo} = (V_2 - V_1) \times c \times 320, \quad (33)$$

jossa V_1 on näytteen titraukseen kuluneen natriumtiosulfaattiliuoksen tilavuus (ml), V_2 on nollanäytteen titraukseen kulunut natriumtiosulfaattiliuoksen tilavuus (ml), c on natriumtiosulfaattiliuoksen pitoisuus (mol/l) ja 320 on kerroin, joka on milligrammoiksi muunnettuna puolet hapen moolimassasta jaettuna näytilavuudella ($\frac{16}{2} \times \frac{1000}{25}$). Ohjelmisto ilmoitti käyttäjälle tuloksina titrauksessa kuluneen natriumtiosulfaattiliuoksen kulutuksen, COD_{Mn}-arvon ja siitä yhtälöllä 2 lasketun permanganaattiluvun (mg/l KMnO₄).

Nollanäytteille tehtiin titraattorille oma menetelmänsä, joka vastasi näytteiden titrausmenetelmää muutoin paitsi tuloksen laskennan osalta. Nollanäytteet tehtiin MilliQ-vedestä ja niitä käsiteltiin samoin kuin näytteitä. Nollanäytteitä tehtiin kaksi rinnakkaista

jokaisena analysointipäivänä ja ne titrattiin ennen muita näytteitä. Titraattorin ohjelmisto laski nollanäytteiden natriumtiosulfaattiliuoksen kulutuksen keskiarvon (ml) ja käytti tätä keskiarvoa näytteiden tulosten laskennassa muuttujana V_2 .

Titranntti tehtiin 0,1 M natriumtiosulfaattiliuoksesta laimentamalla MilliQ-vedellä. Titrantin tarkka pitoisuus määritettiin jokaisena analysointipäivänä ennen näytteiden analysointia. Tarkistusta varten tehtiin 0,002 M kaliumjodaattiliuos. Kaliumjodaatti kuivattiin lämpökaapissa 120 °C ja sitä punnittiin liuosta varten $428 \pm 0,1$ mg. Punnittu määrä liuotettiin MilliQ-veeteen ja laimennettiin 1000 millilitraksi mittapullossa. Näyte tehtiin mittaamalla lasisella 25 ml mittalasilla (lukematarkkuus $\pm 0,25$ ml) 25 ml MilliQ-vettä puhdistettuun 50 ml dekantterilasiin. Näytteeseen pipetoitiin 2 ml 4 M rikkihappoa ja 1 ml 0,1 M kaliumjodidiliuosta. Astiaan lisättiin magneettisekoitussauva ja liuos sekoitettiin huolellisesti magneettisekoittajalla. Liuokseen lisättiin samalla sekoittaen 5 ml kaliumjodaattiliuosta, jolloin liuoksen väri muuttui kirkkaasta oranssinkeltaiseksi. Jokainen näyte tehtiin yksi kerrallaan ja liuos titrattiin välittömästi automaattititraattorilla titrantin pitoisuuden tarkistusta varten tehdyllä menetelmällä. Kyseinen menetelmä erosi näytteiden analysointimenetelmästä vain tulosten laskennan osalta. Tulos laskettiin yhtälöllä 12, johon kaliumjodaatin pitoisuuden (c_1) paikalle sijoitettiin yhtälö 34

$$c_1 = \frac{m(\text{KIO}_3)}{M(\text{KIO}_3) \times V(\text{KIO}_3)}, \quad (34)$$

jossa $m(\text{KIO}_3)$ on kaliumjodaattiliuosta valmistettaessa punnittu kuivatun kaliumjodaatin määrä (g), $M(\text{KIO}_3)$ kaliumjodaatin moolimassa (g/mol) ja $V(\text{KIO}_3)$ mittapullon tilavuus (l), johon liuos tehtiin. Tätä tarkoitusta varten käytössä oli 1000 ml mittapullo. Menetelmään tehtiin asetus siten, että analyysipäivänä kaliumjodaattiliuosta varten punnitun kaliumjodaatin massan pystyi syöttämään titraattorille. Määrittäksiä suoritettiin kolme rinnakkaista ja titraattori laski tuloksista titrausliuoksen pitoisuuden keskiarvon, jota käytettiin näytteiden tulosten laskennassa. Rinnakkaisten määrittysten suurimman ja pienimmän tuloksen välillä sai olla korkeintaan 0,05 ml ero.



Kuva 3. Dekanterilasien pidike vesihautteessa ja pöydällä.

8.4 Testiputket

Analyysit tehtiin Hach Lange GmbH Permanganate index LCK394-putkitesteillä noudattaen pakkauksen ohjeistusta³⁷. Ohjeistus on saatavilla valmistajan sivuilta. Putkilämmitin laitettiin esilämpimään 100 °C. Analyysiputket nostettiin pakkauksesta koeputkitelineeseen ja niihin merkittiin näytteen tunnus. Putkissa oli valmiiksi hieman rikkihappoa³⁸. Testiputkeen pipetoitiin 2,5 ml näytettä ja 0,5 ml reagenssia A, joka oli laimeaa KMnO_4 -liuosta³⁸. Putki suljettiin ja sitä käännettiin liuoksen sekoittamiseksi. Testiputket laitettiin putkilämmittimeen ja niitä lämmitettiin 100 °C tasan 10 minuuttia. Testiputket nostettiin takaisin koeputkitelineeseen ja niiden annettiin jäähtyä huoneenlämpöiseksi.

Jäähtyneen testiputken korkista poistettiin foliosuojus, jonka alla oli kiinteä reagenssi, jossa oli natriumoksalattia ja ammoniumsulfaattia.³⁸ Korkki käännettiin ylösalaisin ja kierrettiin takaisin putkeen. Ravistettiin putkea ja annettiin reagoida vähintään 5 minuuttia tai kunnes liuos oli täysin kirkasta. Tämän jälkeen testiputkeen pipetoitiin 0,5 ml reagenssia A ja putki suljettiin välittömästi lisäyksen jälkeen. Liuos sekoitettiin, putken pinta pyyhittiin pehmeällä paperilla ja

tulos mitattiin spektrofotometrillä tasan yhden minuutin kuluttua viimeisestä reagenssilisäyksestä. Spektrofotometri antoi tuloksen COD_{Mn} -arvona. Laitetta ei tarvinnut kalibroida tai nollassa määrittää mittauksia varten. Jokaisella näytteellä tehtiin kolme rinnakkaista määrittystä ja näistä laskettiin keskiarvo.

9 Työn suoritus ja tulokset

Seuraavissa alaluvuissa on esitelty saadut tulokset menetelmä kerrallaan. Kaikilla titrausmenetelmillä tehtiin määrittäviä sekä resorsinolistandardeista että prosessinäytteistä. Käytössä olleella EKONO-menetelmällä selvitettiin myös laimentamisen ja astioiden huuhtelutavan vaikutusta tuloksiin. Lisäksi luvussa 9.5 on esitelty testiputkille saadut tulokset ja luvussa 9.4 tarkastellaan permanganaattiluvun määrittämiseen liittyvien standardien ohjeistaman näytteiden kestäväimmin vaikutusta tuloksiin. Testiputkien tuloksia lukuun ottamatta kaikki tulokset on raportoitu permanganaattilukuina. Testiputkille tulokset on esitetty COD_{Mn} -arvona. Permanganaattilukujen ilmoitustarkkuutena käytettiin kahta desimaalia, sillä Metsä Fibren Äänekosken käyttölaboratoriossa oli ollut tapana ilmoittaa tulokset tällä tarkkuudella. Spektrofotometri antoi testiputkien tulokset COD_{Mn} -arvona kolmen merkitsevän numeron tarkkuudella ja tätä ilmoitustarkkuutta käytettiin tulosten raportoimisessa.

9.1 Käytössä olleen permanganaattititrausmenetelmän tulokset

Määrittäviä tehtäessä tehtiin virheitä nollanäytteiden osalta siten, että useamman kerran nollanäyte jäi joko kokonaan puuttumaan tai määrittäminen tehtiin kestäväimättömästä näytteestä kestäväidyn sijaan. Tulokset haluttiin kuitenkin laskea ISO 8467 -standardin mukaisella yhtälöllä 4 käytössä olleen laskutavan (yhtälö 6) sijaan, joten tulokset, joista puuttui oikein tehty nollanäytteen tulos, laskettiin käyttämällä kaikkien tämän pro gradu -työn aikana kertyneiden nollanäytteiden keskiarvoa. Liitteessä 1 on esitetty käytössä olleella menetelmällä (EKONO) saadut kestävyiden ja kestäväimättömien nollanäytteiden tulokset. Liitteeseen on kerätty vain sellaisten määrittäysten tulokset, joissa astiat on huuhdeltu käyttökertojen välillä ionivaihdetulla vedellä. Huuhtelun vaikutusta ja tarpeellisuutta on pohdittu luvussa 9.1.3. Nollanäytteiden tulokset laskettiin yhtälöillä 4 ja 2 käyttäen nollanäytteen kulutuksena joko kestäväimättömien tai kestävyiden näytteiden kulutuskeskiarvoa. Kestäväimättömien nollanäytteiden kulutuksen

keskiarvo oli 0,502 ml ja tulosten keskihajonta 0,37 mg/l KMnO_4 ja kestävyöityjen nollanäytteiden kulutuksen keskiarvo 0,420 ml ja tulosten hajonta 0,21 mg/l KMnO_4 . Kaikkien MilliQ-vesinäytteiden kulutuksen keskiarvo oli puolestaan 0,487 ml ja tulosten keskihajonta 0,34 mg/l KMnO_4 .

9.1.1 Käytössä olleen menetelmän mittausalue sekä toteamis- ja määritysrajat

Ensimmäinen resorsinolistandardisarja (sarja A)

Resorsinolistandardista (Hach Lange Permanganate index standard LCA394, 1000 mg/l O_2) tehtiin sarja laimennoksia eri pitoisuuksilla ja ne analysoitiin laboratoriossa käytössä olleella permanganaattititrausmenetelmällä (EKONO). Laimennokset tehtiin 500 ml mittapulloihin tavoitellen pitoisuuksia 1, 2, 4, 6, 8 ja 10 mg/l O_2 . Nämä laimennokset tehtiin resorsinolistandardipullosta, jolle analyysitodistuksessa ilmoitettu pitoisuus oli 1004 mg/l. Lisäksi tehtiin 250 ml 12 mg/l O_2 laimennosta resorsinolistandardipullosta, jonka ilmoitettu pitoisuus oli 990 mg/l O_2 . Laimennosten tarkat pitoisuudet laskettiin standardien valmistajan ilmoittamien pitoisuuksien pohjalta ja ne on esitetty taulukossa 4 permanganaattilukuina (mg/l KMnO_4). Käytetään tälle resorsinolisarjalle nimeä sarja A.

Tämän pro gradu -työn tekijä analysoi resorsinoliliuokset laimennosten tekopäivänä kestävyömättä. Jokaisesta näytteestä tehtiin kaksi määritystä, joiden lisäksi analysoitiin kahdeksan kestävyömätöntä MilliQ-vesinäytettä. Analysoinnin jälkeen liuokset kestävyöitiin 4 M rikkihapolla ja säilytettiin yön yli kylmiössä. Ensimmäisen analysointipäivän standardointititratukset tehtiin virheellisesti 1 mg/l O_2 -näytteellä nollanäytteen sijaan. MilliQ-näyte olisi ollut sopivampi standardointititrauksen näytteeksi. Saadut titraustulokset on esitetty liitteessä 2 ja niistä lasketut tulokset koottuna taulukossa 4. Tulokset laskettiin yhtälöllä 4 ja tulos muunnettiin permanganaattiluvuksi yhtälöllä 2. Nollanäytteen kulutuksena käytettiin samana päivänä analysoitujen MilliQ-vesinäytteiden keskiarvokulutusta, 0,462 ml. Siispä esimerkiksi 1 mg/l O_2 näytteelle, jonka kulutus oli 1,515 ml ja standardointititrauksen kulutus 25,160 ml, tulos laskettiin permanganaattilukuna seuraavasti

$$\text{perm. luku} = \frac{1,515 \text{ ml} - 0,462 \text{ ml}}{25,160 \text{ ml}} \times 20 \text{ mg/l} \times 3,95 = 3,306 \dots \text{ mg/l } \text{KMnO}_4$$

$$\approx 3,31 \text{ mg/l } \text{KMnO}_4.$$

Näytteitä analysoidessa havaittiin, että resorsinoliliuoksiin, joiden COD_{Mn} -arvo oli neljä tai yli, muodostui ruunikiveä keittovaiheen aikana. Kaikki näytteet kuitenkin kirkastuivat oksaalihappolisäyksen jälkeen eikä määrittäviä varten tehty lisälaimennoksia.

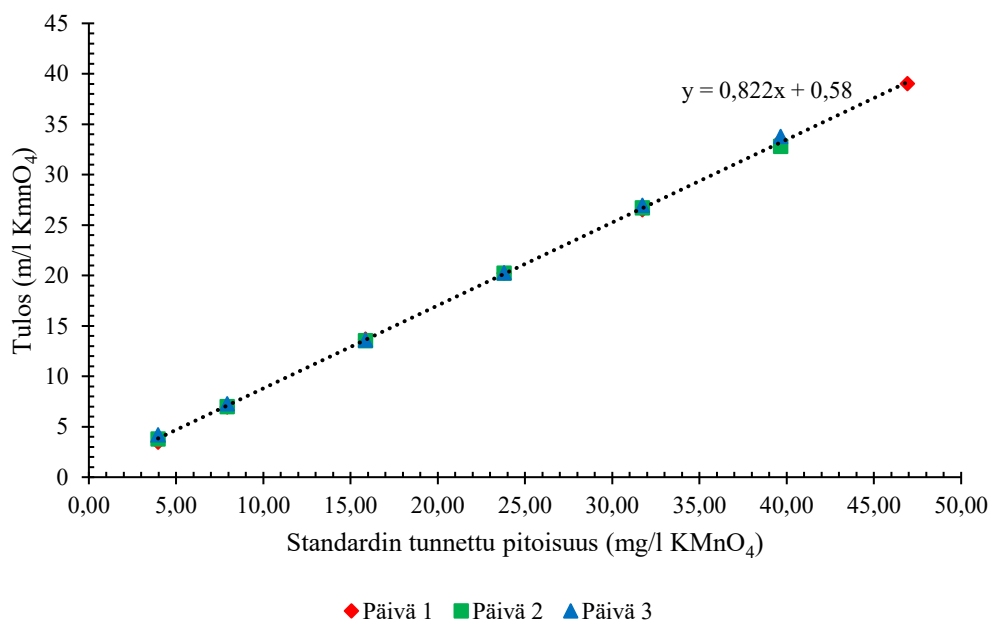
Toisena analysointipäivänä kestävyityjen liuosten annettiin lämmitä huoneenlämpöön ja tämän pro gradu -työn tekijä analysoi ne uudelleen. Jokaisesta liuksesta tehtiin yksi määrittäminen. Näytteet palautettiin kylmiöön analysoinnin jälkeen. Standardointititraus tehtiin virheellisesti 1 mg/l O_2 -näytteellä ja lisäksi tehtiin kaksi määrittäystä kestävyimättömällä MilliQ-vedellä. Koska näytteet olivat kestävyitä, tulosten laskemiseen käytettiin kaikkien kestävyillä MilliQ-vesillä tehtyjen määrittäysten keskiarvokulutusta, 0,420 ml. Titraustulokset on esitetty liitteessä 3 ja niistä nollanäytteen kulutuksella 0,420 ml lasketut tulokset taulukossa 4.

Kolmantena päivänä eräs laboratorion työntekijöistä analysoi kestävyidyt huoneenlämpöiset standardilaimennokset. Jokaisesta näytteestä tehtiin yksi määrittäminen. Kyseisellä kerralla nollanäyte jäi kokonaan puuttumaan, joten myös näiden tulosten laskemisessa käytettiin kaikkien tämän työn aikana kerättyjen kestävyiden MilliQ-vesinäytteiden kulutusten keskiarvoa, 0,420 ml. Standardointititraus tehtiin virheellisesti 2 mg/l O_2 -näytteestä. Titraustulokset on esitetty liitteessä 4 ja niistä lasketut tulokset koottuna myös taulukossa 4.

Taulukko 4. Resorsinolisarjan A tulokset EKONO-menetelmällä. Ensimmäisen ja toisen päivän titraukset teki sama henkilö, ensimmäisenä päivänä kestäväimättömistä ja toisena päivänä kestäväidyistä samoista näytteistä. Kolmannen päivän analyysit teki eräs laboratorion työntekijöistä kestäväidyistä näytteistä.

		Kolmen päivän KA-tulokset			Päivän 1 tulokset		Päivän 2 tulokset		Päivän 3 tulokset	
Näytetunnus	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	KA-tulos (mg/l KMnO ₄)	KA-tuloksen poikkeama (%)	Tulosten keskihajonta (mg/l KMnO ₄)	KA-tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)
1 mg/l O ₂	3,97	3,81	-3,98	0,36	3,46	-12,65	3,77	-4,84	4,19	5,54
2 mg/l O ₂	7,93	7,07	-10,82	0,17	6,97	-12,18	6,98	-11,95	7,27	-8,33
4 mg/l O ₂	15,86	13,60	-14,29	0,08	13,68	-13,78	13,53	-14,71	13,58	-14,39
6 mg/l O ₂	23,79	20,23	-14,96	0,01	20,22	-15,00	20,23	-14,98	20,25	-14,91
8 mg/l O ₂	31,73	26,72	-15,79	0,23	26,50	-16,48	26,70	-15,85	26,96	-15,03
10 mg/l O ₂	39,66	33,32	-15,99	0,50	33,38	-15,82	32,79	-17,32	33,78	-14,82
12 mg/l O ₂	46,93	39,02	-16,8	-	39,02	-16,86	-	-	-	-

Saaduista tuloksista muodostettiin kuvaaja, joka on esitetty kuvassa 4. Kuvaajaan on piirretty keskiarvotuloksista muodostuva suora. Tuloksille tehtiin regressioanalyysi ja yksittäisten päivien sekä kolmen päivän keskiarvotulosten korrelaatiokertoimet ja suoran sovitusten parametrit on esitetty taulukossa 5. Kaikilta kolmelta päivältä tulokset ja siten myös suorien kulmakertoimet ja leikkauspisteet olivat hyvin lähellä toisiaan. Keskiarvotuloksista tehdyn regressioanalyysin jäännösarvoista tehtiin myös jäännöskaavio, joka on esitetty kuvassa 5. Jäännösarvoissa ei ollut havaittavissa selkeää trendiä, joten muodostunut suora on lineaarinen.

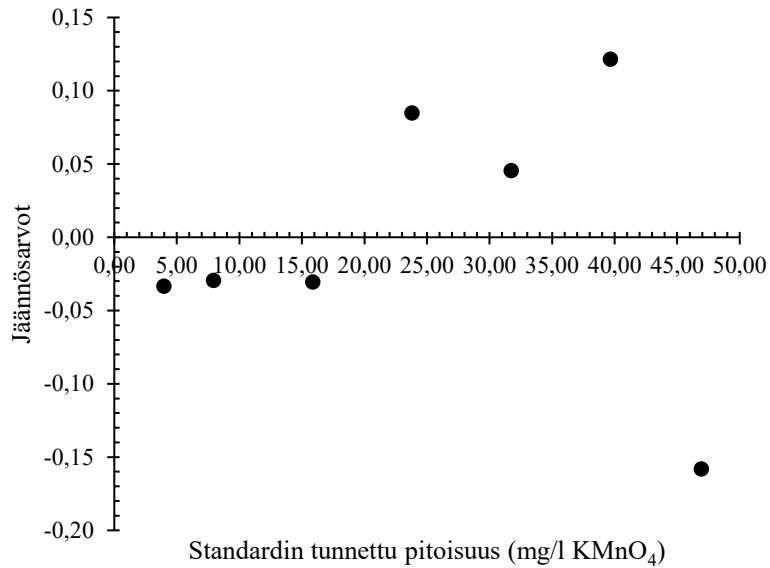


Kuva 4. EKONO-menetelmällä resorsinolisarjalle A saadut kolmen päivän tulokset.

Kuvaajaan on sovitettu kolmen päivän keskiarvotuloksista muodostuva suora.

Taulukko 5. Resorsinolisarjan A tulosten korrelaatiokertoimet ja suoran sovitusten parametrit.

Tulosarja	Korrelaatiokerroin	Kulmakerroin ja sen virhe	Leikkauspiste ja sen virhe
Päivä 1	0,99991	0,827 ± 0,005	0,39 ± 0,14
Päivä 2	0,99990	0,818 ± 0,006	0,57 ± 0,14
Päivä 3	0,99986	0,830 ± 0,007	0,7 ± 0,2
Päivien KA	0,99998	0,822 ± 0,003	0,58 ± 0,08



Kuva 5. EKONO-menetelmällä resorsinolisarjalle A regressioanalyysillä saaduista jäännösarvoista muodostettu kaavio.

Toinen resorsinolistandardisarja (sarja B)

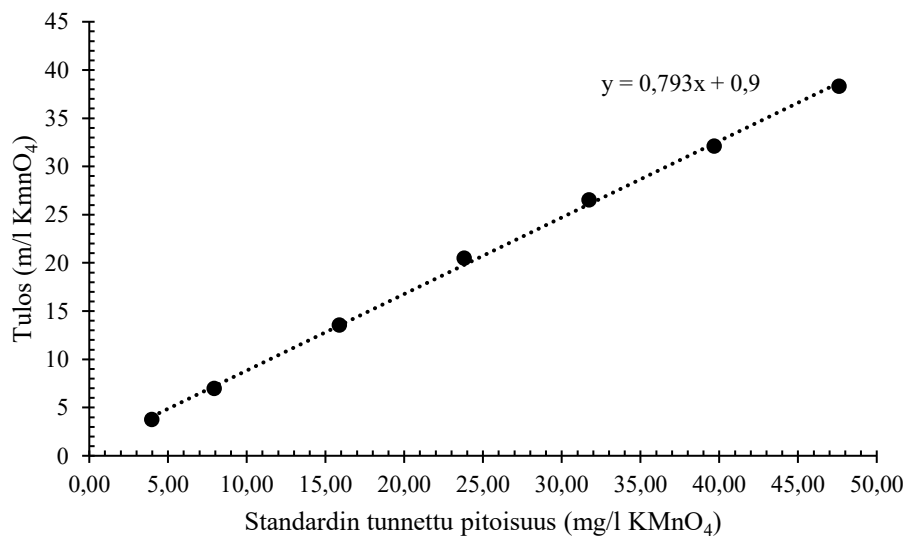
Resorsinolistandardista (1000 mg/l O₂) tehtiin toinen laimennossarja 500 ml mittapulloihin samoilla pitoisuuksilla kuin sarjan A kohdalla eli tavoitellen pitoisuuksia 1, 2, 4, 6, 8, 10 ja 12 mg/l O₂. Käytetylle resorsinolistandardille valmistajan ilmoittama tarkka pitoisuus oli 1004 mg/l O₂. Liuokset kestäväitiin lisäämällä jokaiseen pulloon 5 ml 4 M rikkihappoa. Nämä laimennokset analysoitiin EKONO-menetelmän lisäksi SFS 3036 -menetelmällä. SFS 3036 -menetelmän tuloksia käsitellään luvussa 9.3.3.

EKONO-menetelmällä tehtiin yksittäiset määritykset jokaisesta laimennoksesta. Lisäksi tehtiin kaksi määritystä kestävimättömästä MilliQ-vedestä. Saadut titraustulokset on esitetty liitteessä 5. Koska resorsinoliliuokset oli kestäväity ja nollanäytteet kestävidystä MilliQ-vedestä jäivät puuttumaan, tulosten laskentaan käytettiin kaikkien tätä työtä varten EKONO-menetelmällä määritettyjen kestäväityjen MilliQ-näytteiden titranttikulutusten keskiarvoa, 0,420 ml. Lasketut tulokset on esitetty taulukossa 6 ja niistä muodostettu kuvaaja kuvassa 6. Suoran korrelaatiokertoimeksi saatiin 0,99949, kulmakertoimeksi ja sen virheeksi $0,793 \pm 0,012$ sekä leikkauspisteeksi ja sen virheeksi $0,9 \pm 0,4$. Kuvassa 7 on esitetty suoran sovituksen jäännösarvoista muodostettu jäännöskaavio ja kuvassa 8 resorsinolisarjoille A ja B saaduista

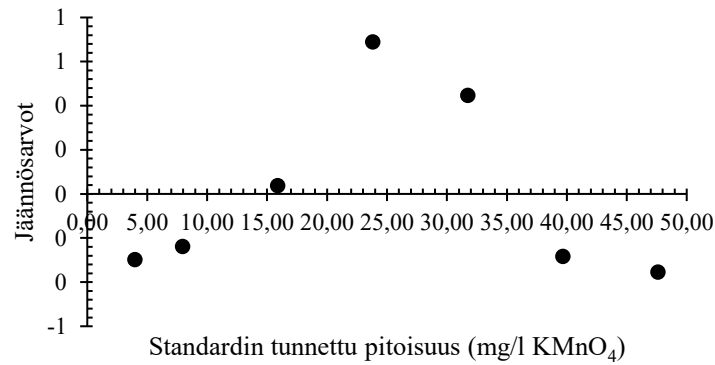
EKONO-menetelmän tuloksista muodostetut kuvaajat. Molemmilla sarjoilla saadut tulokset olivat hyvin lähellä toisiaan.

Taulukko 6. Toiselle resorsinolilaimennossarjalle (sarja B) EKONO-menetelmällä saadut tulokset.

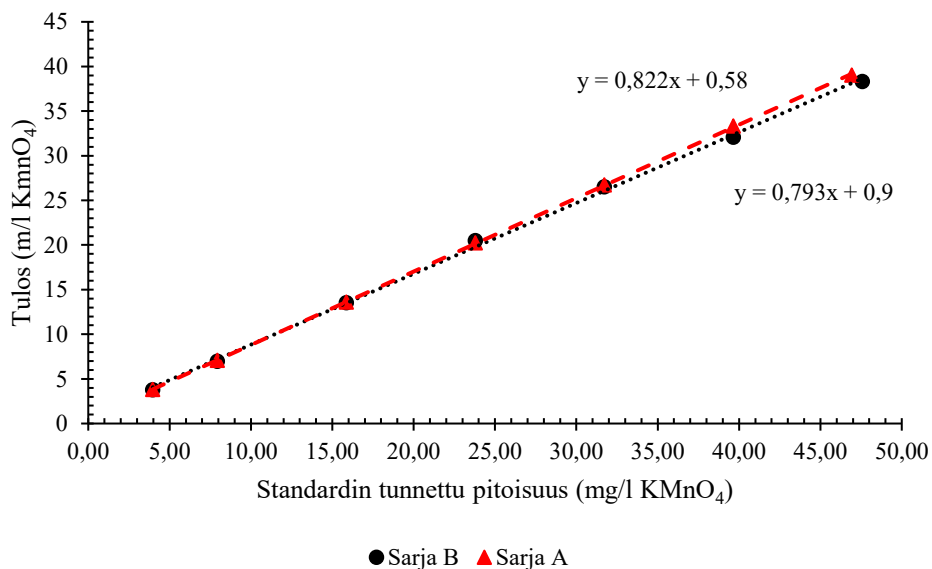
Näyte	Liuoksen tarkka pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama tunnetusta arvosta (%)
1 mg/l O ₂	3,97	3,76	-5,31
2 mg/l O ₂	7,93	6,96	-12,24
4 mg/l O ₂	15,86	13,53	-14,72
6 mg/l O ₂	23,79	20,47	-13,96
8 mg/l O ₂	31,73	26,52	-16,40
10 mg/l O ₂	39,66	32,08	-19,10
12 mg/l O ₂	47,59	38,31	-19,51



Kuva 6. Resorsinolisarjalle B EKONO-menetelmällä saaduista tuloksista muodostettu kuvaaja.



Kuva 7. EKONO-menetelmällä resorsinolisarjalle B muodostettu jäännöskaavio.



Kuva 8. Resorsinolisarjoille A ja B EKONO-menetelmällä saaduista tuloksista muodostetut suorat. Sarjan A yhtälö on $y = 0,822x + 0,58$ ja sarjan B yhtälö on $y = 0,793x + 0,9$.

EKONO-menetelmän toteamis- ja määrittämissrajat arvioitiin nollanäytteiden tulosten keskihajonnan monikertoina. Hajonnan arvioimiseen käytettiin kestävimättömistä MilliQ-vesistä saatujen tulosten keskihajontaa, 0,37 mg/l KMnO₄, koska käytössä olleella menetelmällä ei tavallisessa käytössä kestävyity näytteitä. Koska tulosten laskemisessa tuloksia korjattiin nollanäytteen keskiarvokulutuksella, LOD:n ja LOQ:n laskemista varten tulosten keskihajonnan arviota tarkennettiin yhtälöllä 19. Rinnakkaisten määränä pidettiin yhtä, sillä normaalissa käytössä ja useimmilla tätä työtä varten tehdyillä määrityksillä jokaisesta näytteestä tehtiin vain yksittäinen määrittäminen. Nollanäytteiden tulosten laskemisessa käytettiin

nollanäytteen kulutuksena kaikkien 31 kestäväimättömän nollanäytteen määrittämisen keskiarvokulutusta. Keskihajonnan lopulliseksi arvioksi saatiin siis

$$s_0' = 0,3688 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \times \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{31}} = 0,3747 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 0,37 \text{ mg/l KMnO}_4.$$

Toteamisraja (LOD) ja määrittämisraja (LOQ) laskettiin yhtälöillä 16 ja 17. Toteamisrajaksi saatiin

$$\text{LOD} = 3 \times 0,3747 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 = 1,1241 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 1,12 \text{ mg/l KMnO}_4$$

ja määrittämisrajaksi

$$\text{LOQ} = 10 \times 0,3747 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 3,75 \text{ mg/l KMnO}_4.$$

Resorsinolisarjojen A ja B tulosten perusteella muodostetut suorat eivät näytä juuri kaareutuvan suurilla pitoisuuksilla, joten EKONO-menetelmän mittausalueen ylärajaksi voitaisiin asettaa 39,66 tai 47,59 mg/l KMnO₄. Suurimman pitoisuuden standardilla tehtiin kuitenkin vähemmän määrittämiä kuin muilla ja poikkeamat tunnetuista arvoista olivat hieman suuremmat, joten mittausalueeksi valittiin väli 3,75–39,66 mg/l KMnO₄.

9.1.2. Näytteiden laimentamisen vaikutus tuloksiin käytössä olleella permanganaattititrausmenetelmällä

Keskipainelaitosten syöttöveden käsittely- ja analyysiohjeet¹⁸ -kirjan ohjeistuksen mukaan näyte tulisi EKONO-menetelmässä laimentaa, jos keitetäessä muodostuu ruskeaa sakkaa tai näyteliuoksen punainen väri häviää kokonaan. Laimentamisen merkitystä testattiin rutiininäytteillä, joita analysoitaessa muodostuu lähes aina ruskeaa ruunikiveä. Ensimmäisellä määrittämissä määrittämisellä analysoitiin kestäväimättömän VMPL-näyte sellaisenaan ja kaksinkertaisella laimennoksella. MilliQ-määrittämisä jäi puuttumaan kyseiseltä määrittämissä kerralta, joten tulosten laskemisessa käytettiin nollanäytteen kulutuksena kestäväimättömien näytteiden keskiarvokulutusta, 0,502 ml. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. EKONO-menetelmällä laimennetusta ja laimentamattomasta VMPL-näytteestä saadut tulokset. Tulosten laskemiseen nollanäytteen kulutuksena käytettiin kestävimättömien näytteiden keskiarvokulutusta, 0,502 ml.

Näyte	Titranttikulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos näytteelle (mg/l KMnO ₄)
Laimentamaton VMPL	10,575	25,190	31,59
2x-laimennettu VMPL	5,320	25,190	30,22

Toisella määrityskerralla tehtiin määritykset kaksinkertaisesti laimennetusta ja laimentamattomasta VMPK-näytteestä kestävimättömänä. Näytteiden kanssa tehtiin määrittys kestävimättömästä MilliQ-vedestä ja tulosta käytettiin näytteiden tulosten laskemisessa nollanäytteen kulutuksena. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 8. Samoista näytteistä tehtiin määritykset myös ISO 8467 -menetelmillä ja näitä tuloksia on käsitelty luvussa 9.2.2.

Taulukko 8. EKONO-menetelmällä laimennetusta ja laimentamattomasta VMPK-näytteestä saadut tulokset.

Näyte	Titranttikulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos näytteelle (mg/l KMnO ₄)
MQ	0,410	25,250	-
Laimentamaton VMPK	9,555	25,250	28,61
2x-laimennettu VMPK	5,070	25,250	29,16

Taulukoiden 7 ja 8 tuloksista tehtiin parittainen t-testi vertaamalla laimennettuna ja laimentamattomina saatuja tulospareja toisiinsa. T-testin tuloksiksi saatiin kriittiseksi arvoksi $t_1 = 12,71$ ($P = 0,05$) ja t-arvoksi $t = 2,33$ ($P(|t| \geq 2,33) = 0,26$). Tulokset eivät siis eronneet merkitsevästi toisistaan eikä näytteitä ole näiden tulosten valossa tarpeen laimentaa, jos ruskeaa sakkua esiintyy keittovaiheessa. Kummallakaan määrityskerralla punainen väri ei

hävinyt keiton aikana kokonaan. Esimerkkikuva VMPK-näytteellä tehdystä määrittämisestä on kuvassa 1.

9.1.3 Astioiden huuhtelutavan merkitys käytössä olleella permanganaattititrausmenetelmällä

SFS-EN ISO 8467 -standardissa⁷ ja vesianalyysitoimikunnan mietinnössä¹⁰ suositellaan titratun näytteen jättämistä titrausastiaan, kunnes astiaa käytetään uudelleen. Nämä ohjeet suosittelivat siis, että astioita ei huuhdeltaisi käyttökertojen välillä lainkaan. Metsä Fibre Oy:n Äänekosken biotuotetehtaan käyttölaboratoriossa oli ollut kuitenkin tapana huuhtoa titrausastiat ja magneettisekoitussauvat ionivaihdetulla vedellä määrittysten välillä. Huuhtelutavan vaikutusta tuloksiin arvioitiin tekemällä määrittäykset samoista näytteistä EKONO-menetelmällä kuivissa, käyttökertojen välillä ionivaihdetulla vedellä huuhdelluissa astioissa ja samoissa astioissa siten, että edellinen näyte vain kaadettiin pois. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 9 ja titraustulokset laajemmin liitteessä 6. Saaduissa tuloksissa ei ollut havaittavissa selkeää trendiä ja myös parittaisesta t-testistä saatiin $t_4 = 2,78$ ($P = 0,05$) ja t-arvoksi $t = 0,90$ ($P(|t| \geq 0,90) = 0,42$). Ionivaihdetulla vedellä huuhdelluissa ja huuhtelemattomissa astioissa saaduilla tuloksilla ei siis ollut näiden tulosten perusteella merkitsevää eroa. Otos on kuitenkin suppea ja näytteillä tehtiin vain yksittäiset määrittäykset kummallakin tavalla.

Taulukko 9. Astioiden huuhtelutavan vaikutus tuloksiin EKONO-menetelmällä.

Näyte	Tulos ionivaihdetulla vedellä huuhdelluissa astioissa (mg/l KMnO ₄)	Tulos käyttökertojen välissä huuhtelemattomissa astioissa (mg/l KMnO ₄)
Ionivaihdettu vesi	0,14	0,52
KV	0,84	0,34
SV	0,59	0,03
Bio KV	2,38	2,07
VMPL	28,89	29,05

9.2. ISO 8467 -standardia mukailevien permanganaattititrausmenetelmien tulokset

Myös ISO 8467 -menetelmillä tehtiin määrittäyksiä resorsinolistandardeilla ja prosessinäytteillä. Osasta määrittäyksiä jäi puuttumaan nollanäyte, tai nollanäytteen kestäväntoiminta unohtui. Näiden

tulosten laskemiseen käytettiin samoin kuin EKONO-menetelmän kohdalla kaikkien kestäväimättömien tai kestäväiötyjen nollanäytteiden keskiarvokulutusta.

9.2.1. ISO 8467 -menetelmien mittausalueet sekä toteamis- ja määritysrajat

ISO 8467 -menetelmillä tehtiin sekä suoraan keittolevyllä että vesihautteessa keittäen määritykset kolmannesta resorsinolisarjasta (sarja C). Resorsinolisarjan laimennokset tehtiin 250 ml mittapulloihin tavoitellen pitoisuuksia 1, 2, 4, 6, 8, 10 ja 12 mg/l O₂. Käytetyn standardierän tarkka pitoisuus oli 1004 mg/l O₂. Liuosten ja määritysten tekoaikana oli vesikatko, johon oli varauduttu ottamalla MilliQ-vettä huuhdeltuihin muovikanistereihin. Resorsinolisarja C laimennettiin siis kanisterissa säilötyllä MilliQ-vedellä ja astiat huuhdeltiin käyttökertojen välissä sekä myös ennen tämän sarjan ensimmäisiä määrityksiä niukalla MilliQ-vedellä. Sarjan C liuokset analysoitiin kestäväimättä liuosten tekopäivänä tämä pro gradu -työn tekijän ja kahtena seuraavana päivänä kestäväiötyinä laboratorion kahden eri työntekijän toimesta. Jokaisesta laimennoksesta tehtiin yksi määritys ISO 8467 -menetelmällä suoraan keittolevyllä keittäen ja yksi määritys samalla menetelmällä vesihautteessa keittäen. Lisäksi MilliQ-vedestä tehtiin jokaisena päivänä molemmilla keittotavoilla kaksi määritystä. Ensimmäisenä päivänä käytettiin kestäväimättöntä ja kahtena seuraavana kestäväiötyä MilliQ-vettä. Rinnakkaisten määritysten keskiarvokulutusta käytettiin tulosten laskemisessa nollanäytteen kulutuksena. Tehtyjä liuoksia säilytettiin kylmiössä ja niiden lämpötilan annettiin tasaantua huoneenlämpöiseksi ennen määrityksiä. Saadut titraustulokset on esitetty päiväkohtaisesti liitteissä 7, 8 ja 9. Titraustuloksista lasketut tulokset on esitetty koottuna suoraan keittolevyllä kuumennetuille näytteille taulukossa 10 ja vesihautteessa keitetuille näytteille taulukossa 11.

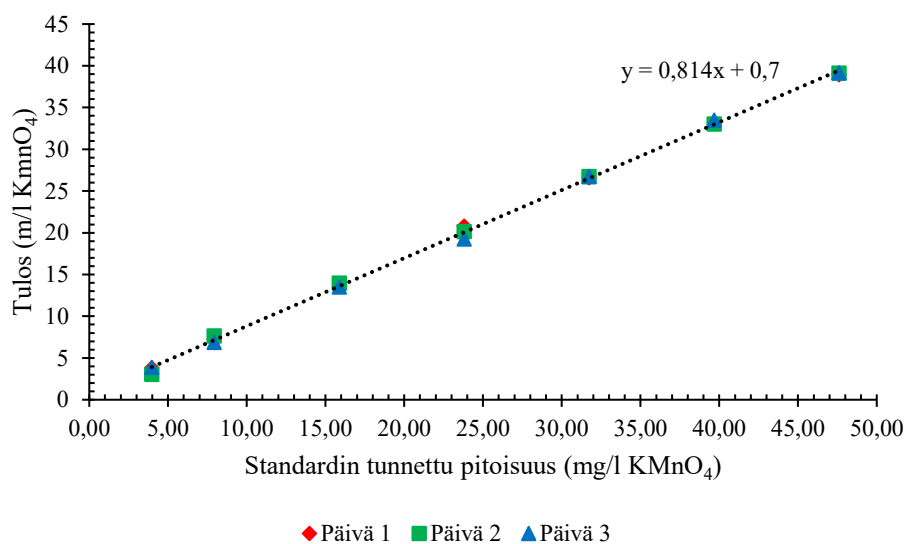
Taulukko 10. ISO 8467 -menetelmällä suoraan keittolevyillä kuumentaan resorsinolisarjasta C saadut tulokset.

Näytetunnus	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Kolmen päivän KA-tulokset			Päivän 1 tulokset		Päivän 2 tulokset		Päivän 3 tulokset	
		KA-tulos (mg/l KMnO ₄)	KA-tuloksen poikkeama (%)	Tulosten keskihajonta (mg/l KMnO ₄)	KA-tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)
1 mg/l O ₂	3,97	3,58	-9,62	0,46	3,81	-3,89	3,05	-23,04	3,89	-1,94
2 mg/l O ₂	7,93	7,25	-8,58	0,39	7,25	-8,60	7,64	-3,68	6,87	-13,44
4 mg/l O ₂	15,86	13,73	-13,48	0,24	13,68	-13,79	13,98	-11,86	13,52	-14,78
6 mg/l O ₂	23,79	20,07	-15,64	0,77	20,80	-12,58	20,15	-15,32	19,27	-19,02
8 mg/l O ₂	31,73	26,69	-15,87	0,10	26,58	-16,22	26,74	-15,71	26,75	-15,69
10 mg/l O ₂	39,66	33,22	-16,23	0,24	33,18	-16,33	33,01	-16,76	33,48	-15,59
12 mg/l O ₂	47,59	39,06	-17,93	0,13	38,91	-18,24	39,10	-17,83	39,15	-17,73

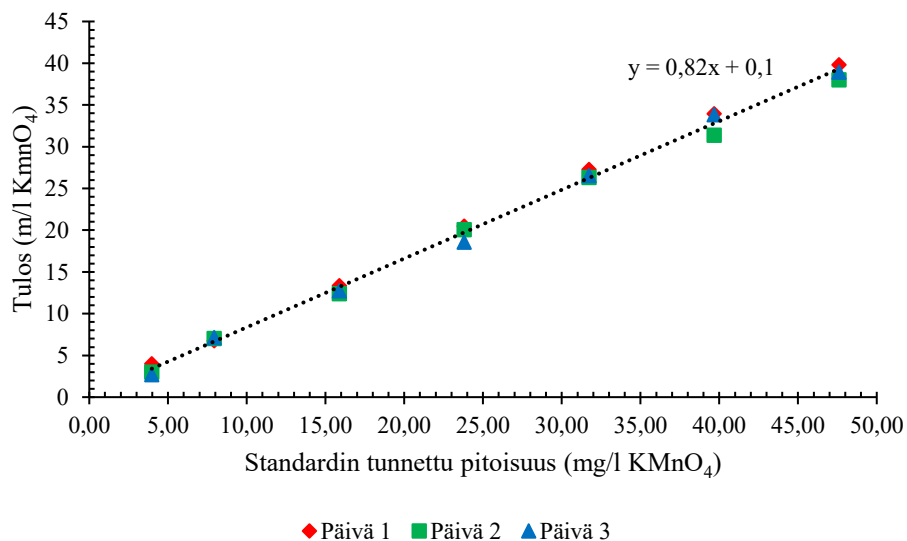
Taulukko 11. ISO 8467 -menetelmällä vesihauteessa kuumentaan resorsinolisarjasta C saadut tulokset.

Näytetunnus	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Kolmen päivän KA-tulokset			Päivän 1 tulokset		Päivän 2 tulokset		Päivän 3 tulokset	
		KA-tulos (mg/l KMnO ₄)	KA-tuloksen poikkeama (%)	Tulosten keskihajonta (mg/l KMnO ₄)	KA-tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)
1 mg/l O ₂	3,97	3,22	-18,77	0,69	4,00	0,74	2,98	-24,79	2,69	-32,25
2 mg/l O ₂	7,93	6,97	-12,07	0,19	6,76	-14,80	7,03	-11,31	7,13	-10,09
4 mg/l O ₂	15,86	12,81	-19,25	0,48	13,33	-15,97	12,37	-22,02	12,73	-19,75
6 mg/l O ₂	23,79	19,70	-17,21	1,01	20,47	-13,96	20,07	-15,64	18,56	-22,02
8 mg/l O ₂	31,73	26,70	-15,84	0,51	27,27	-14,05	26,29	-17,14	26,54	-16,35
10 mg/l O ₂	39,66	33,05	-16,67	1,45	33,94	-14,42	31,37	-20,89	33,82	-14,72
12 mg/l O ₂	47,59	38,91	-18,24	0,89	39,79	-16,39	38,02	-20,11	38,92	-18,22

Päiväkohtaisista tuloksista muodostetut kuvaajat on esitetty levyllä keitetyille näytteille kuvassa 9 ja vesihauteessa keitetyille näytteille kuvassa 10. Kuvaajiin on sovitettu kolmen päivän keskiarvotuloksista muodostuvat suorat. Kuvassa 11 on esitetty samassa kuvassa sekä levyllä että vesihauteessa tehtyjen määritysten keskiarvotuloksista muodostuvat suorat. Levyllä tehdyistä määrityksistä muodostetun keskiarvotulosten suoran korrelaatiokerroin oli 0,99982, kulmakerroin ja sen virhe $0,814 \pm 0,007$ ja leikkauspiste ja sen virhe $0,7 \pm 0,2$. Vesihauteessa tehdyistä määrityksistä muodostetun suoran korrelaatiokerroin oli 0,99967, kulmakerroin ja sen virhe $0,82 \pm 0,01$ ja leikkauspiste ja sen virhe $0,1 \pm 0,3$. Taulukkoon 12 on koottu yksittäisten päivien ja keskiarvosuorien parametrit ja korrelaatiokertoimet. Lisäksi kuvissa 12 ja 13 on esitetty keskiarvosuorien sovituksista jäännösarvokaaviot. Jäännösarvojen hajaantumisen ja suorien visuaalisen tarkastelun perusteella todettiin, että suorat ovat lineaarisia. Suoraan keittolevyllä keittäen saatiin pääasiallisesti suurempia tuloksia kuin vesihauteessa keittäen. Ero ei ollut suuri, mutta systemaattinen. Siispä keskiarvotulosten parittaisen t-testin tulokseksi saatiin $t_6 = 2,45$ ($P = 0,05$) ja t-arvoksi $t = 2,88$ ($P(|t| \geq 2,88) = 0,03$) eli myös t-testin perusteella menetelmien välillä on systemaattinen ero.

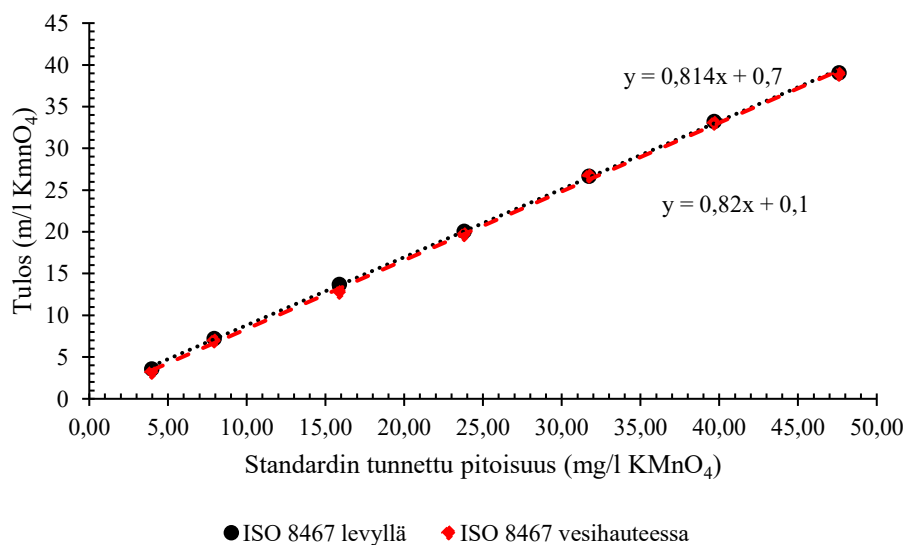


Kuva 9. ISO 8467 -menetelmällä levyllä keittäen resorsinolisarjasta C saadut tulokset. Kuvaajaan piirretty suora kuvaa kolmen päivän keskiarvotuloksista muodostuvaa suoraa.



Kuva 10. ISO 8467 -menetelmällä vesihautteessa keittäen resorsinolisarjasta C saadut tulokset.

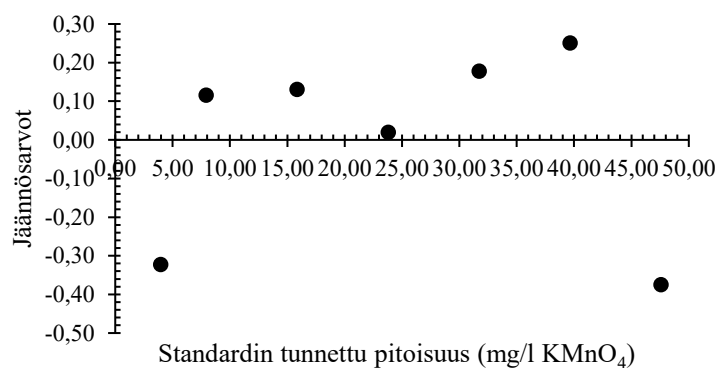
Kuvaajaan piirretty suora kuvaa kolmen päivän keskiarvotuloksista muodostuvaa suoraa.



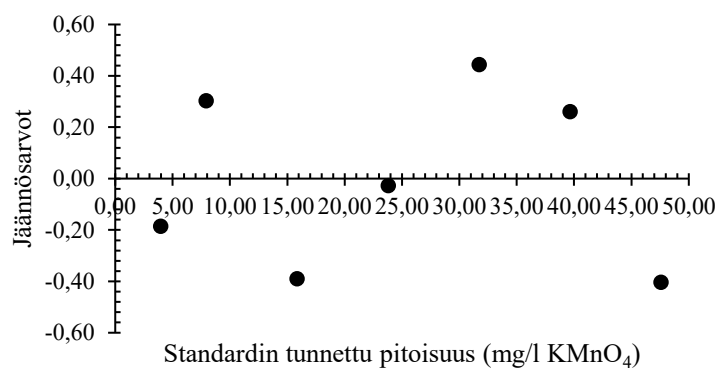
Kuva 11. ISO 8467 -menetelmällä levyllä ja vesihautteessa keittäen resorsinolisarjasta C saadut keskiarvotulokset.

Taulukko 12. ISO 8467 -menetelmällä levyllä ja hauteessa keitetynä resorsinolisarjalle C saaduista tuloksista muodostettujen suorien korrelaatiokerroimet ja parametrit.

	Tulosarja	Korrelaatiokerroin	Kulmakerroin ja sen virhe	Leikkauspiste ja sen virhe
Levyllä	Päivä 1	0,99962	$0,808 \pm 0,011$	$0,9 \pm 0,3$
	Päivä 2	0,99938	$0,815 \pm 0,013$	$0,7 \pm 0,4$
	Päivä 3	0,99955	$0,820 \pm 0,012$	$0,4 \pm 0,4$
	Keskiarvot	0,99982	$0,814 \pm 0,007$	$0,7 \pm 0,2$
Hauteessa	Päivä 1	0,99968	$0,84 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,3$
	Päivä 2	0,99891	$0,80 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,5$
	Päivä 3	0,99855	$0,836 \pm 0,03$	$-0,3 \pm 0,6$
	Keskiarvot	0,99967	$0,82 \pm 0,01$	$0,1 \pm 0,3$



Kuva 12. ISO 8467 -menetelmällä keittolevyllä kuumennettuna resorsinolisarjalle C saatujen keskiarvotulosten suoran sovituksen jäännöskaavio.



Kuva 13. ISO 8467 -menetelmällä vesihautteessa kuumennettuna resorsinolisarjalle C saatujen keskiarvotulosten suoran sovituksen jäännöskaavio.

Kaikkina kolmena määrittämissä päivinä tehtiin kummallakin menetelmällä kaksi määrittystä MilliQ-vedellä, ensimmäisenä päivänä kestäväimättä ja kahtena seuraavana kestäväitynä. Kaikkien ISO 8467 -menetelmällä MilliQ-vedestä tehtyjen määrittysten titraustulokset on koottu liitteeseen 10 ja eri menetelmillä kestäväimättä ja kestäväimättömistä näytteistä saadut titrantin keskiarvokulutukset ja tulosten keskihajonnat taulukkoon 13. ISO 8467 -standardin mukaan nollanäytteen kulutus ei saisi ylittää 0,1 ml, mutta tuo raja ylittyi kaikilla MilliQ-vesinäytteillä. Selkeää syytä tälle ei keksitty, mutta myös SFS 3036 -menetelmällä nollanäytteiden kulutus ylitti standardissa sallitun rajan.

Taulukko 13. ISO 8467 -menetelmällä saadut kestäväimättömien ja kestäväitöiden MilliQ-vesinäytteiden keskiarvokulutukset ja tulosten keskihajonnat (SD). Taulukossa on esitetty myös kaikkien keittolevyllä ja vesihautteessa analysoitujen MilliQ-vesien keskiarvotulokset.

		Kestäväi- mättä	Kestäväi- tynä	Kaikilla MilliQ-vesinäytteillä riippumatta kestäväinnistä
Keitto- levyllä	KA-kulutus (ml)	0,186	0,186	0,186
	Tulosten SD (mg/l KMnO ₄)	0,52	0,28	0,41
Vesihau- teessa	KA-kulutus (ml)	0,192	0,760	0,227
	Tulosten SD (mg/l KMnO ₄)	0,26	0,54	0,61

ISO 8467 -menetelmillä muodostetut resorsinolistandardien suorat vastasivat hyvin toisiaan keittotavasta riippumatta. Suoraan keittolevyllä keitettynä saatiin hieman suurempia tuloksia kuin vesihauteessa. Koska 12 mg/l O₂ -näytteellä saatujen tulosten poikkeamat olivat hieman suurempia kuin muilla näytteillä, mittausalueen ylärajaksi arvioitiin näiden tulosten perusteella molemmille keittotavoille 39,66 mg/l KMnO₄.

Menetelmien toteamis- ja määrittämissuorat arvioitiin nollanäytteiden eli MilliQ-vesinäytteiden tulosten keskihajontojen perusteella. Nollanäytteiden tulosten laskemiseen kestäväidylle näytteille käytettiin kestäväidylle MilliQ-vesinäytteiden titranttikulutuksen keskiarvoa ja vastaavasti kestäväidylle näytteille kestäväidylle MilliQ-vesinäytteiden titranttikulutuksen keskiarvoa. Koska havaintojen määrä olisi muuten jäänyt suppeaksi, menetelmän nollanäytteiden tulosten keskihajonta laskettiin kaikkien menetelmällä tehtyjen MilliQ-määrittämissuorain, kestäväidylle ja kestäväidylle, tulosten perusteella. Suoraan keittolevyllä keitettynä nollanäytteiden tulosten keskihajontana käytettiin siis 0,41 mg/l KMnO₄ ja vesihauteessa keitettynä keskihajontana 0,61 mg/l KMnO₄. Näitä keskihajontoja tarkennettiin yhtälön 19 avulla, koska analyysitulosta laskettaessa (yhtälö 4) vähennetään nollanäytteen kulutus. Koska määrittämissuorain tehtiin yleensä vain yksi jokaisesta näytteestä, rinnakkaisten määränä käytettiin yhtä. Keittolevyllä keitettynä tehtyjen MilliQ-määrittämissuorain määrä oli 13 ja vesihauteessa keitettynä 8. Suoraan keittolevyllä keitetyllä menetelmällä LOD:n ja LOQ:n laskemiseen keskihajontojen arviona käytettiin siis

$$s_0' = 0,4117 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \times \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{13}} = 0,4272 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 0,43 \text{ mg/l KMnO}_4$$

ja vesihauteessa keitetyllä menetelmällä keskihajontojen arvioksi saatiin

$$s_0' = 0,6104 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \times \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{8}} = 0,6473 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 0,65 \text{ mg/l KMnO}_4.$$

Suoraan keittolevyllä keitettäessä toteamisrajaksi saatiin tällöin

$$\text{LOD} = 3 \times 0,4272 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 = 1,281 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 1,28 \text{ mg/l KMnO}_4$$

ja määrittämissuorain

$$\text{LOQ} = 10 \times 0,4272 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 4,27 \text{ mg/l KMnO}_4.$$

Vastaavasti vesihautteessa keitetessä toteamisraja oli

$$\text{LOD} = 3 \times 0,6473 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 = 1,9421 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 1,94 \text{ mg/l KMnO}_4$$

ja määrittäysraja

$$\text{LOQ} = 10 \times 0,6473 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 6,47 \text{ mg/l KMnO}_4.$$

9.2.2. ISO 8467 -menetelmillä prosessinäytteillä saadut tulokset

Erä prosessinäytteitä (VKPK, VKPL, VMPK ja VMPL) analysoitiin EKONO-menetelmällä ja ISO 8467-menetelmällä keittolevyllä kuumentaaen. Samalla selvitettiin näytteiden kestäväinnin merkitystä. Kestäväinnin näkökulmasta tuloksia tarkastellaan tarkemmin luvussa 9.4. Näytepullot huuhdottiin näytevedellä ja näyte otettiin isompaan muovipulloon, josta osa jaettiin pienempään pulloon. Isomman pullon näyte kestäväitiin lisäämällä 1 ml 4 M rikkihappoa 100 ml näytettä kohti. Näytemäärä arvioitiin pullon kyljessä olleen asteikon perusteella. Jokaisesta näytteestä tehtiin kaksi määrittystä molemmilla menetelmillä. Lisäksi otettiin MilliQ-vettä, josta osa kestäväitiin. Näytteiden kestäväinnistä riippuen prosessinäytteiden lisäksi tehtiin rinnakkaiset määrittäykset joko kestäväimättömästä tai kestäväidystä MilliQ-vedestä ja tätä rinnakkaisten näytteiden keskiarvokulutusta käytettiin tulosten laskemisessa nollanäytteen kulutuksena. EKONO-menetelmän titraustulokset on esitetty liitteessä 11 ja ISO 8467 -menetelmän titraustulokset liitteessä 12. Näistä lasketut tulokset on esitetty taulukossa 14. Keittolevyllä keitetynä ISO 8467 -menetelmällä saadut tulokset olivat systemaattisesti suurempia kuin EKONO-menetelmällä saadut tulokset. Lisäksi kemiallisesti puhdistetun veden näytteille (VKPK ja VKPL) saatujen ISO 8467 -tulosten poikkeamat olivat merkittävästi suurempia EKONO-menetelmän tuloksista kuin mekaanisesti puhdistetun veden näytteille.

Taulukko 14. Prosessinäytteistä keittolevyllä ISO 8467- ja EKONO-menetelmillä saadut keskiarvotulokset.

	Näytteet	Keskiarvotulokset keittolevyllä ISO 8467 -menetelmällä	Keskiarvotulokset EKONO-menetelmällä	ISO-menetelmän poikkeama EKONO-menetelmästä (%)
Kestä- vöimättä	VKPK	9,64	8,19	17,64
	VKPL	8,94	7,09	26,02
	VMPK	38,34	36,65	4,62
	VMPL	30,86	28,68	7,60
Kestä- vöitynä	VKPK	10,10	7,76	30,24
	VKPL	9,27	7,16	29,49
	VMPK	39,21	36,00	8,91
	VMPL	32,29	28,33	13,99

Prosessinäytteistä analysoitiin ISO 8467 -menetelmällä molemmilla tavoilla keittäen myös sama VMPK-näyte kuin EKONO-menetelmällä luvussa 9.1.2. Sekä vesihauteessa että keittolevyllä keittäen tehtiin yksittäiset määritykset kestäväimättä MilliQ-vedestä, VMPK-näytteestä ja kaksinkertaisesti laimennetusta VMPK-näytteestä. Saadut titraustulokset on esitetty liitteessä 13 ja niistä lasketut tulokset taulukossa 15 EKONO-menetelmällä saatujen tulosten kanssa. Kuvassa 2 on esitetty kuva näistä näytteistä keittoajan lopulla ISO 8467 -menetelmällä suoraan keittolevyllä keitettynä.

Taulukko 15. ISO 8467- ja EKONO-menetelmillä saadut tulokset VMPK-prosessinäytteelle.

Näyte	EKONO- menetelmän tulos (mg/l KMnO ₄)	ISO 8467 -menetelmä keittolevyllä		ISO 8467 -menetelmä vesihauteessa	
		Tulos näytteelle (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama EKONO- tuloksesta (%)	Tulos näytteelle (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama EKONO- tuloksesta (%)
Laimentama- ton VMPK	28,61	31,45	9,92	26,80	-6,35
2x- laimennettu VMPK	29,16	32,12	10,16	24,34	-16,54

Keittolevyllä saadut ISO 8467- tulokset olivat suurempia kuin EKONO-menetelmällä saadut tulokset, kun taas vesihauteessa saadut ISO 8467- tulokset olivat pienempiä verrattuna EKONO-tuloksiin. Lisäksi poikkeamat olivat suurempia laimennetuille näytteille. Koska menetelmien ja näytteiden välillä tulosten eroavaisuuksissa oli havaittavissa trendejä, parittaista t-testiä ei voitu hyödyntää tässä tapauksessa. Silmämääräisesti oli kuitenkin havaittavissa, että menetelmillä ISO 8467- ja EKONO-menetelmillä saadaan hieman toisistaan eroavia tuloksia.

9.3 SFS 3036 -standardia mukailevan tiosulfaattititrausmenetelmän tulokset

Seuraavissa alaluvuissa on esitelty SFS 3036 -menetelmällä saadut tulokset. Tämän menetelmän osalta testattiin titrantin pitoisuuden tarkastusmenetelmän toimivuutta ja nollanäytteiden ja niiden vertailunäytteiden tulosten eroavaisuutta toisistaan. Lisäksi tehtiin määrittäviä resorsinolistandardeilla ja prosessinäytteillä. Myös näiden määrittäysten kohdalla sattui virheitä nollanäytteiden kestäväinnissä ja tällaisissa tapauksissa tulokset laskettiin kaikkien kestävyiden nollanäytteiden kulutuskeskiarvojen avulla.

9.3.1 Titrantin pitoisuuden tarkastusmenetelmä

Titrantina toimineen 0,01 M natriumtiosulfaattiliuoksen pitoisuus tarkistettiin jokaisena menetelmän käyttöpäivänä. Tarkistuksessa käytetty kaliumjodaattiliuos uusittiin jokaisena

käyttöpäivänä. Tarkistus tehtiin kolmella rinnakkaisella näytteellä ja sarja uusittiin, jos suurimman ja pienimmän titranttikulutuksen erotus oli yli 0,05 ml. Titraattorin ohjelmisto laski tulokset yhtälöiden 12 ja 34 avulla. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 16. SFS 3036 -standardin⁶ mukaan liuoksen pitoisuus tulee tuntea 0,0001 mol/l tarkkuudella. Samasta liuksesta tehtyjen tarkastusten tulokset pyöristyivät tällä tarkkuudella hyvin lähelle toisiaan.

Taulukko 16. Natriumtiosulfaattiliuosten pitoisuustarkastukset. Työskentelyn aikana titraattorin menetelmän tulosasetuksiin lisättiin pitoisuuden tulokseen yksi desimaali lisää. Alleviivauksella on merkitty 0,05 ml rajan ylittävät erotukset ja ylivivattuna tästä syystä hylätty tulos.

Titrausliuoksen tekopäivä	Määrityspäivä	Kulutus (ml)	Suurin ero (ml)	Pitoisuus (mol/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mol/l)
06/02/2023	17/02/2023	5,8844	0,0469	0,0102	0,0102
		5,8952		0,0102	
		5,8483		0,0103	
	28/03/2023	5,8774	0,0220	0,01021	0,01023
		5,8554		0,01025	
		5,8598		0,01024	
	29/03/2023	5,8865	0,0291	0,01019	0,01016
		5,9156		0,01014	
		5,9144		0,01016	
	30/03/2023	5,8992	0,0387	0,01017	0,01018
		5,9106		0,01015	
		5,8719		0,01022	
	14/04/2023	5,8099	<u>0,0542</u>	0,01032	0,01032
		5,8373		0,01028	
		5,7831		0,01037	
	14/04/2023	5,8588	0,0408	0,01024	0,01025
		5,8285		0,01029	
		5,8693		0,01022	
	04/05/2023	5,8835	0,0163	0,0102	0,01019
		5,8982		0,01017	
		5,8819		0,0102	
10/05/2023	10/05/2023	5,872	0,0213	0,01022	0,01021
		5,874		0,01022	
		5,8933		0,01018	
	12/05/2023	5,929	<u>0,1191</u>	0,01012	0,01023
		5,857		0,01024	
		5,8099		0,01033	
12/05/2023	5,8706	0,0224	0,01022	0,01021	
	5,8867		0,01019		
	5,8643		0,01023		

9.3.2 Nollanäytteet ja nollanäytteiden vertailunäytteet

SFS 3036 -standardin⁶ mukaan nollanäytteen COD_{Mn}-arvon tulisi olla enintään 0,5 mg/l O₂ eli permanganaattilukuna 1,98 mg/l KMnO₄. Standardi ohjeistaa myös, että nollanäytteen ja sen

vertailunäytteen titranttikulutusten ero saa olla enintään 0,06 ml. MilliQ-vettä käytettiin tämänkin menetelmän nollanäytteenä ja kaikkien MilliQ-vesinäytteistä tehtyjen määritysten tulokset on esitetty liitteessä 14. Yksittäisten nollanäytteiden tulokset laskettiin yhtälöllä 33 käyttäen nollanäytteen kulutuksena kestävyöityjen tai kestävyömättömien MilliQ-vesinäytteiden kulutusten keskiarvoa. Tuloksen yksikkö vaihdettiin yhtälön 2 avulla. Yksikään saaduista MilliQ-tuloksista ei ylittänyt standardin antamaa rajaa 1,98 mg/l KMnO_4 . Kestävyöidyille MilliQ-näytteille keskiarvokulutukseksi saatiin 4,9129 ml ja tulosten keskihajonnaksi 0,53 mg/l KMnO_4 ja kestävyömättömille näytteille keskiarvokulutukseksi 4,9343 ml ja tulosten keskihajonnaksi 0,62 mg/l KMnO_4 . Kaikkien MilliQ-näytteiden kulutuskeskiarvo oli siis 4,9223 ml ja tulosten keskihajonta 0,56 mg/l KMnO_4 .

Nollanäytteen vertailunäyte valmistettiin samoin kuin nollanäyte, mutta sitä ei kuumennettu. Määrittystä varten otettiin MilliQ-vettä MilliQ-vedellä huuhdeltuihin mittapulloihin. Toisen pullon vesi kestävyöitiin lisäämällä 1 ml 4 M rikkihappoa 100 ml kohden. Sekä kestävyöidyillä että kestävyömättömällä MilliQ-vedellä tehtiin kolme määrittystä kuumennuksen kanssa ja kolme määrittystä ilman kuumennusta. Tulokset on esitetty taulukossa 17. Nollanäytteille ja nollanäytteiden vertailunäytteille saatujen keskiarvotulosten ero ylitti sekä kestävyöidyillä että kestävyömättömällä näytteillä 0,06 ml rajan.

Taulukko 17. Nollanäytteiden ja niiden vertailunäytteiden tulokset SFS 3036 -menetelmällä.

Näyte	Kulutus keittovaiheen kanssa (ml)	Kulutus ilman keittovaihetta (ml)	KA-kulutus keitettynä (ml)	KA-kulutus keittämättä (ml)	KA-kulutusten ero (ml)
MilliQ-vesi kestävyömättä	4,9306	4,9757	4,9053	4,9717	0,0664
	4,8992	4,9716			
	4,8862	4,9678			
MilliQ-vesi kestävyötynä	4,8777	5,0056	4,8945	4,9945	0,1000
	4,9059	4,9938			
	4,8998	4,9841			

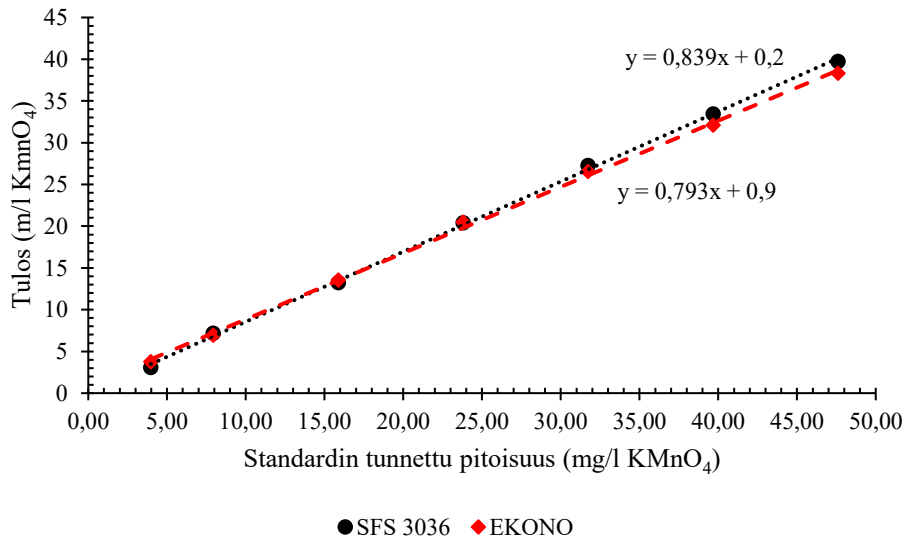
9.3.3 Tiosulfaattititrausmenetelmän mittausalue sekä toteamis- ja määrittäysrajat

SFS 3036- menetelmän mittausalueen arviointiin käytettiin samaa resorsinolistandardisarjaa (sarja B), josta tehtiin määrittäykset myös EKONO-menetelmällä (luku 9.1.1). 1000 mg/l O₂ -standardille valmistajan ilmoittama tarkka pitoisuus oli 1004 mg/l O₂ ja siitä valmistettiin laimennokset 1, 2, 4, 6, 8, 10 ja 12 mg/l O₂ pitoisuuksia tavoitellen. Laimennokset kestävästiin 4 M rikkihapolla heti valmistamisen jälkeen. Analysointipäivänä titrantin pitoisuustarkistuksen tulokseksi saatiin 0,01016 mg/l. Jokaisesta standardilaimennoksesta tehtiin kaksi määrittäystä ja kestäväimättömällä MilliQ-vedellä kahdeksan määrittäystä. Koska resorsinoliliuokset oli kestävästi ja MilliQ-vesi jäi analysointipäivänä kestäväimättä, tulosten laskemiseen käytettiin kaikkien tätä työtä varten SFS 3036 -menetelmällä kestäväistyistä MilliQ-vesinäytteistä tehtyjen määrittäysten titranttikulutusten keskiarvoa, 4,9343 ml. Tulokset laskettiin yhtälöiden 33 ja 2 avulla. Saadut titraustulokset on esitetty liitteessä 15 ja titrauskulutuksista lasketut tulokset on koottu taulukkoon 18. Liitteessä 16 on esitetty esimerkkinä yksittäiset titrauskäyrät sarjan B näytteille. Käyrät ovat keskenään hyvin samanmuotoisia ja ekvivalenttipisteet lähes samalla kohdalla käyrän pystysuoralla osalla. Samat resorsinolilaimennokset analysoitiin myös EKONO-menetelmällä ja nämä tulokset on koottu myös taulukkoon 18.

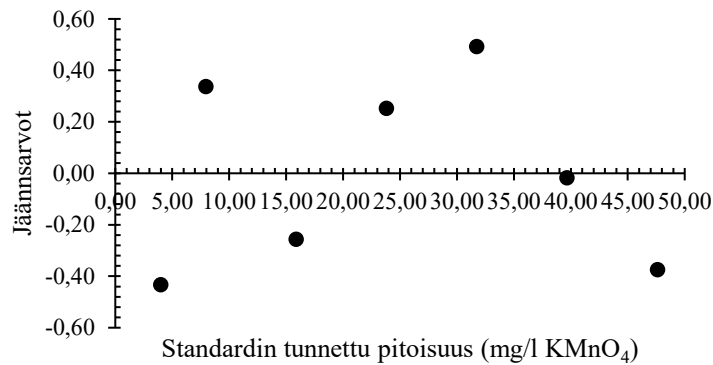
Molemmilla menetelmillä saaduista tuloksista muodostetut kuvaajat on esitetty kuvassa 14. SFS 3036 -menetelmän suoran korrelaatiokertoimeksi saatiin 0,99964, kulmakertoimeksi ja sen virheeksi $0,839 \pm 0,011$ ja leikkauspisteeksi ja sen virheeksi $0,2 \pm 0,3$. Suoran sovituksen jäännösarvoista tehtiin jäännöskaavio, joka on esitetty kuvassa 15. Jäännösarvot ovat selkeästi satunnaisesti hajaantuneet, joten muodostettu suora on lineaarinen. SFS 3036- ja EKONO-menetelmillä saatujen resorsinolitulosten eroavuuden merkitsevyyttä testattiin parittaisella t-testillä ja tuloksiksi saatiin $t_6 = 2,45$ ($P = 0,05$) ja $t = 1,21$ ($P(|t| \geq 1,21) = 0,27$). Resorsinolistandardeille näillä menetelmillä saadut tulokset eivät siis eroa toisistaan merkitsevästi.

Taulukko 18. Resorsinolisarjalle B saadut tulokset SFS 3036- ja EKONO-menetelmillä.

Näyte	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	SFS 3036 -menetelmän tulokset			EKONO-menetelmän tulos (mg/l KMnO ₄)
		Tulos (mg/l KMnO ₄)	Tulosten KA (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama tunnetusta pitoisuudesta (%)	
1 mg/l O ₂	3,97	2,88	3,06	-27,43	3,76
		3,24			
2 mg/l O ₂	7,93	7,14	7,16	-9,98	6,96
		7,17			
4 mg/l O ₂	15,86	12,78	13,22	-19,45	13,53
		13,66			
6 mg/l O ₂	23,79	20,80	20,39	-12,58	20,47
		19,97			
8 mg/l O ₂	31,73	27,05	27,28	-14,75	26,52
		27,52			
10 mg/l O ₂	39,66	33,53	33,43	-15,45	32,08
		33,33			
12 mg/l O ₂	47,59	39,24	39,73	-17,55	38,31
		40,22			



Kuva 14. Resorsinolisarjalle B SFS 3036- ja EKONO-menetelmillä saadut kuvaajat.



Kuva 15. SFS 3036 -menetelmällä resorsinolisarjalle B muodostetun suoran sovituksen jäännöskäavio.

SFS 3036 -menetelmän toteamis- ja määritysrajat arvioitiin tulosten riittävän määrän takaamiseksi sekä kestävimättömien että kestävytyjen MilliQ-vesinäytteiden tulosten perusteella. Näiden tulosten keskihajonnaksi saatiin 0,56 mg/l KMnO₄. Koska tuloksen laskemisessa (yhtälö 33) vähennetään nollanäytteen kulutus, hajonnan arviota tarkennettiin yhtälön 19 avulla. SFS 3036 -standardi ei ota suoraan kantaa siihen montako määritystä jokaisella näytteellä tulisi tehdä ja tässä menetelmän mukaelmassa päädyttiin siihen, että nollanäytteistä tehdään rinnakkaiset määritykset ja muista näytteistä riitti yksittäinenkin tulos. Rinnakkaisten määränä päädyttiin käyttämään yhtä, jotta tulos olisi vertailukelpoinen EKONO-

ja ISO 8467 -menetelmien kanssa. Kaikkien MilliQ-vesinäytteistä tehtyjen määritysten määrä oli 32, joten keskihajonnan arvioksi saatiin

$$s_0' = 0,5608 \text{ mg/l KMnO}_4 \times \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{32}} = 0,5695 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 0,57 \text{ mg/l KMnO}_4$$

Tämän hajonnan perusteella laskettiin SFS 3036 -menetelmälle toteamis- ja määritysrajat yhtälöiden 16 ja 17 mukaisesti. Toteamisrajaksi saatiin

$$\text{LOD} = 3 \times 0,5695 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 = 1,708 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 1,71 \text{ mg/l KMnO}_4$$

ja määritysrajaksi

$$\text{LOQ} = 10 \times 0,5695 \dots \text{ mg/l KMnO}_4 \approx 5,70 \text{ mg/l KMnO}_4.$$

Mittausalueen ylärajaksi arvioitiin 39,66 mg/l KMnO₄, sillä poikkeama tunnetusta arvosta oli suurimman pitoisuuden resorsinolistandardilla (47,59 mg/l KMnO₄) hieman edeltävää suurempi ja vastaavin perustein oli rajattu myös muiden menetelmien mittausalue.

9.3.4 SFS 3036 -menetelmällä prosessinäytteille saadut tulokset

Luvun 9.2.2 taulukossa 14 on esitelty prosessinäytteille (VKPK, VKPL, VMPK ja VMPL) EKONO- ja ISO 8467 levyllä -menetelmillä saadut tulokset. Samoista näytteistä tehtiin kestäväitynä määritykset myös SFS 3036 -menetelmällä. Titraustulokset on esitelty liitteessä 17 ja niistä lasketut tulokset taulukossa 19. Tulosten laskemisessa nollanäytteen kulutuksena käytettiin kaikkien SFS 3036 -menetelmällä kestäväidystä MilliQ-vedestä tehtyjen määritysten keskiarvokulutusta, 4,9343 ml.

Taulukko 19. Kestävöidyistä prosessinäytteistä SFS 3036 -menetelmällä saadut tulokset. Samoista näytteistä tehtiin myös EKONO ja ISO 8467 keittolevyllä -menetelmillä määritykset, joiden tulokset on esitetty myös taulukossa.

Näyte	SFS 3036 - menetelmän tulos (mg/l KMnO ₄)	SFS 3036 -tuloksen poikkeama EKONO- tuloksesta (%)	EKONO- menetelmän tulos (mg/l KMnO ₄)	ISO 8467 levyllä -menetelmän tulos (mg/l KMnO ₄)
VKPK	8,99	15,94	7,76	10,10
VKPL	8,03	12,12	7,16	9,27
VMPK	38,40	6,67	36,00	39,21
VMPL	30,55	7,83	28,33	32,29

Saadut tulokset ovat suurempia kuin EKONO-menetelmällä saadut tulokset, mutta pienempiä kuin keittolevyllä ISO 8467 -menetelmällä saadut tulokset. Myös SFS 3036- menetelmällä kemiallisesti puhdistetun veden näytteille saadut tulokset poikkeavat EKONO-menetelmän tuloksista selvästi enemmän kuin mekaanisesti puhdistettujen vesien tulokset. Sama trendi oli havaittavissa ISO 8467- menetelmillä (taulukko 14).

SFS 3036 -menetelmällä tehtiin prosessinäytteillä (VKPL ja VMPL) toinenkin sarja, jonka yhteydessä selvitettiin myös kestäväinnin merkitystä. Kyseessä oli siis eri näytteet kuin edellä taulukossa 19 esitetyt. Nämä näytteet analysoitiin kestäväimättä ja kestäväitynä SFS 3036- ja EKONO-menetelmillä. SFS 3036- menetelmällä tehtiin rinnakkaiset määritykset prosessinäytteistä ja lisäksi määrityksiä kestäväidystä ja kestäväimättömästä MilliQ-vedestä. Näiden MilliQ-määritysten titranttikulutusten keskiarvoja käytettiin tulosten laskemiseen. SFS 3036 -menetelmällä saadut titraustulokset on esitetty liitteessä 18 ja niistä lasketut tulokset on koottu taulukkoon 20. EKONO-menetelmällä tehtiin yksittäiset määritykset prosessinäytteistä ja samalla kertaa tehtiin myös määrityksiä MilliQ-vedestä kestäväitynä ja kestäväimättä. Näiden MilliQ-tulosten keskiarvoja käytettiin EKONO-menetelmän tulosten laskemiseen. EKONO-menetelmällä saadut titraustulokset on esitetty liitteessä 19 ja niistä lasketut tulokset on koottu myös taulukkoon 20.

Taulukko 20. Prosessinäytteistä (VKPL ja VMPL) SFS 3036- ja EKONO-menetelmillä saadut tulokset.

	Näyte	SFS 3036 - menetelmän KA-tulos (mg/l KMnO ₄)	EKONO- menetelmän tulos (mg/l KMnO ₄)	SFS 3036 -tuloksen poikkeama EKONO- tuloksesta (%)
Kestä- voimättä	VKPL	7,51	7,70	-2,54
	VMPL	29,79	28,27	5,39
Kestä- voitynä	VKPL	7,69	7,59	1,28
	VMPL	30,05	28,27	6,30

Tässäkin tapauksessa SFS 3036- menetelmän tulokset ovat pääasiassa suurempia kuin EKONO-menetelmän tulokset. Kestävöimättömän VKPL-näytteen osalta trendistä poikkeavaa tulosta voi selittää se, että EKONO-menetelmällä näytteistä tehtiin vain yhdet määriykset ja siten, jos EKONO-menetelmällä saatu tulos on hieman yläkanttiin, saatu poikkeama on negatiivinen muusta trendistä poiketen.

Taulukon 20 tulokset eroavat kuitenkin taulukossa 19 esitetyistä tuloksista poikkeamien osalta, sillä taulukossa 19 poikkeamat EKONO-menetelmän tuloksista ovat selvästi suurempia kemiallisesti puhdistetuille vesille kuin mekaanisesti puhdistetuille vesille. Taulukon 20 tulosten osalta tilanne on päinvastoin, ja kemiallisesti puhdistetulle vedelle SFS 3036 - menetelmällä saadut tulokset poikkeavat vain hieman EKONO-menetelmän tuloksista. Ero oli yllättävä ja mahdollisia syitä sille voisivat olla matriisihäiriö tai määriyksissä tehty virhe. Prosessinäytteet eivät koskaan ole keskenään samanlaisia ja erityisesti kemiallisesti puhdistetun veden näytteissä voi olla keskenään eroja puhdistusvaiheiden onnistuneisuudesta ja jäännöskemikaalien määrästä riippuen.

9.4 Kestävöinnin vaikutus titrausmenetelmien tuloksiin

Standardeissa SFS-EN ISO 8467⁷ ja SFS 3036⁶ suositellaan näytteiden kestävöintiä heti näytteenoton jälkeen. Käytössä olleessa menetelmässä (EKONO) näytteitä ei kuitenkaan kestävöity, joten kestävöinnin vaikutusta tuloksiin päädyttiin testaamaan prosessinäytteillä. Määriyksiä tehtiin myös resorsinolistandardeilla kestävöitynä ja kestävöimättä EKONO- ja

ISO 8467- menetelmillä (luvut 9.1.1 ja 9.2.1). Saadut tulokset olivat hyvin lähellä toisiaan, vaikka päivä ja analyysin tekijäkin vaihtuivat määrittyskertojen välillä.

Kestävöidyillä ja kestäväimättömillä prosessinäytteillä tehtiin määritykset EKONO- ja ISO 8467 keittolevyllä- menetelmillä ja saadut tulokset on esitetty aiemmin tekstissä taulukossa 14. Tarkemmat titraustulokset löytyvät liitteistä 11 ja 12. Kestävöidyistä ja kestäväimättömistä näytteistä saatuja tuloksia verrattiin kummallakin menetelmällä parittaisella t-testillä toisiinsa. EKONO-menetelmällä t-testin tuloksiksi saatiin $t_3 = 3,18$ ($P = 0,05$) ja $t = 2,28$ ($P(|t| \geq 2,28) = 0,11$) ja levyllä keitetyllä ISO 8467 -menetelmällä $t_3 = 3,18$ ($P = 0,05$) ja $t = -3,12$ ($P(|t| \geq 3,12) = 0,05$). Molempien t-testien perusteella kestäväointi ei aiheuta merkittävää eroa tuloksiin, mutta levyllä keitettynä ISO 8467 -menetelmällä saaduilla tuloksilla laskettu t -arvo jää hyvin lähelle kriittistä arvoa.

Myös SFS 3036 -menetelmällä tehtiin määritykset kestäväidyistä ja kestäväimättömistä prosessinäytteistä. Samoista näytteistä tehtiin määritykset myös EKONO-menetelmällä. Tulokset on esitetty taulukossa 20 ja tarkemmat titraustulokset liitteissä 18 ja 19. Kestävöidyistä ja kestäväimättömistä näytteistä saaduille tuloksille tehtiin molemmilla menetelmillä parittaiset t-testit. EKONO-menetelmällä t-testin tulokseksi saatiin $t_1 = 12,71$ ($P = 0,05$) ja $t = 0,98$ ($P(|t| \geq 0,98) = 0,51$) ja levyllä keitetyllä ISO 8467 -menetelmällä $t_1 = 12,71$ ($P = 0,05$) ja $t = -6,12$ ($P(|t| \geq 6,12) = 0,10$). Myöskään näiden tulosten perusteella kestäväointi ei aiheuta merkittävää eroa tuloksiin.

9.5 COD_{Mn}-testiputkien tulokset

Putkien sopivuutta käyttöön testattiin salisyylihappoliuoksella, laite- ja putkitoimittajan ohjeistuksen mukaisesti 5 mg/l O₂ resorsinolistandardilla ja tavallisilla prosessinäytteillä. Resorsinolistandardista tehtiin MilliQ-vedellä laimentamalla 5 mg/l O₂ laimennos. Laimennoksen tarkka pitoisuus laskettiin standardierän analyysitodistuksessa ilmoitetun pitoisuuden perusteella. Salisyylihappoliuos tehtiin laimentamalla 402,2 mg/l kantaliuosta 400-kertaisesti MilliQ-vedellä, jolloin laimennoksen pitoisuus oli noin 1,01 mg/l. Tällaiselle liuokselle kemiallisen hapenkulutuksen pitäisi olla permanganaattilukuna 5,78 mg/l KMnO₄ ja COD_{Mn}-arvona 1,46 mg/l O₂.³⁶ Näytteitä ei kestäväoity ja salisyylihapon ja resorsinolin laimennokset uusittiin jokaisena käyttöpäivänä.

Kaikilla analysoiduilla näytteillä tehtiin kolme rinnakkaista putkitestää. Koska spektrofotometri antoi analyysitulokset COD_{Mn}-arvona (mg/l O₂), kaikki testiputkia koskevat tulokset on esitetty tässä luvussa samassa yksikössä. Salisyylihapolle ja resorsinolille saadut tulokset on esitetty taulukossa 21. Testiputkien toimittajan ilmoittama sallitun poikkeaman yläraja 5 mg/l resorsinolilaimennokselle oli ± 15 %, jonka antamiin rajoihin tuloksissa päästiin, kun viimeinen yhden minuutin reaktioajan toteuttaminen onnistui kunnolla. Resorsinolilaimennoksille saatujen tulosten poikkeamat tunnetusta arvosta olivatkin samaa luokkaa muilla menetelmillä resorsinoliliuksille saatujen tulosten kanssa. Reaktioajan arvioiminen oli kuitenkin haastavaa ja raportoitavaksi on valittu tehdyistä määrittäyksistä vain varmasti onnistuneet.

Taulukko 21. Testiputkilla saadut tulokset 1 mg/l salisyylihapolle ja 5 mg/l O₂ resorsinolille. Kirjaimella A merkityt resorsinolilaimennokset on tehty standardista, jolle ilmoitettu tarkka pitoisuus oli 1004 mg/l O₂ ja kirjaimella B merkitty resorsinolilaimennos standardista, jonka tarkka pitoisuus oli 990 mg/l O₂.

Näyte	Tunnettu pitoisuus (mg/l O ₂)	Tulokset (mg/l O ₂)	Tulosten keskiarvo (mg/l O ₂)	Tulosten keskihajonta (mg/l O ₂)	Poikkeama tunnetusta arvosta (%)
Salisyylihappo	1,46	1,06; 0,946; 0,947	0,984	0,0655	-32,8
Resorsinoli (A)	5,02	4,31; 4,23; 5,01	4,52	0,429	-10,0
Resorsinoli (A)	5,02	4,79; 4,70; 3,60	4,36	0,663	-13,1
Resorsinoli (B)	4,95	4,58; 4,63; 4,10	4,44	0,293	-10,4

Putkitestien toimivuutta testattiin myös prosessinäytteillä. Valmistajan ilmoittama mittausalue putkitesteille oli 0,5–10,0 mg/l O₂. Osassa prosessinäytteistä COD_{Mn}-arvo jäi alle ilmoitetun määritysrajan ja näihin näytteisiin tehtiin standardin lisäykset resorsinolistandardin avulla. Standardin lisäys tehtiin lisäämällä 0,25 ml 1000 mg/l O₂ resorsinolistandardia 50 ml näytettä. Mittausalueelle osuneille prosessinäytteille saadut tulokset on esitetty taulukossa 22 ja näytteille, joihin tehtiin standardin lisäys, taulukossa 23. Taulukoissa on esitetty myös käytössä olleella permanganaattititrausmenetelmällä (EKONO) saadut tulokset samoille näytteille

määritettyinä ilman standardin lisäyksiä. Permanganaattititrauksella ei tehty kyseisenä päivänä nollanäytteestä määrittystä, joten tulosten laskennassa on käytetty kaikkien tätä työtä varten tehtyjen kestäväimättömien nollanäytteiden keskiarvoa. Permanganaattititrauksen tulokset laskettiin siis yhtälöllä 4 ja käytetty nollanäytteen kulutus oli 0,502 ml. EKONO-menetelmällä saadut titraustulokset on esitetty liitteessä 20.

Taulukko 22. Testiputkilla saadut tulokset mittausalueelle sopiville prosessinäytteille.

Näyte	Tulokset (mg/l O ₂)	Tulosten KA (mg/l O ₂)	Tulosten keskihajonta (mg/l O ₂)	EKONO:n tulos (mg/l O ₂)	Poikkeama EKONO:n tuloksesta (%)
VMPK	7,67; 8,46; 8,36	8,16	0,43	7,71	5,88
VMPL	7,36; 7,41; 8,09	7,62	0,41	8,01	-4,83
VKPK	1,71; 1,50; 1,38	1,53	0,17	1,97	-22,33
VKPL	2,53; 2,62; 3,58	2,91	0,58	3,36	-13,35

Taulukko 23. Tulokset prosessinäytteille, joihin tehtiin standardin lisäys. Permanganaattititraustulokset (EKONO) ovat samoista näytteistä, ilman standardin lisäyksiä, määritettyjä tuloksia.

Näyte	Mittaustulokset (mg/l O ₂)	Mittaus-tulosten KA (mg/l O ₂)	Mittaus-tulosten SD (mg/l O ₂)	Laskettu näytteen pitoisuus (mg/l O ₂)	EKONO-menetelmän tulos (mg/l O ₂)
SV	4,71; 4,01; 4,37	4,36	0,35	-0,61	0,25
KV	4,71; 4,80; 5,29	4,93	0,31	-0,04	0,43
Bio KV	4,93; 4,86; 5,09	4,96	0,12	-0,02	0,74

Standardin lisäyksellä tehtyjen määrittysten tuloksista laskettiin alkuperäisen näytteen pitoisuus. Esimerkiksi syöttövesinäytteelle pitoisuus ilman standardin lisäystä laskettiin seuraavasti

$$\begin{aligned} \text{SV: n pitoisuus} &= \frac{4,36 \text{ mg/l O}_2 \times 50,25 \text{ ml} - 1000 \text{ mg/l O}_2 \times 0,25 \text{ ml}}{50 \text{ ml}} \\ &= -0,618 \dots \text{ mg/l O}_2 \approx -0,62 \text{ mg/l O}_2. \end{aligned}$$

Kaikista lasketuista tuloksista tuli negatiivisia ja siten epärealistisia. Käytetylle resorsinolistandardille ei kuitenkaan saatu yhdelläkään titrausmenetelmistä standardille ilmoitettua pitoisuutta ja myös testiputkilla tulokset resorsinolilaimennoksesta jäivät pääasiassa alakanttiin. Poikkeamat tunnetusta arvosta olivat useimmiten 10–20 % luokkaa. Jos standardin pitoisuutta korjattaisiin esimerkiksi olettaen, että pitoisuuden pitäisi olla 15 % annettua pienempi, syöttöveden (SV) tulokseksi saataisiin 0,13 mg/l O₂ ja vastaavasti kattilavesille KV 0,70 mg/l O₂ ja Bio KV 0,73 mg/l O₂. Nämä tulokset olisivat realistisempia ja jo kohtalaisen lähellä EKONO-menetelmällä saatuja. Tämä kokeilu kuitenkin osoittaa, että testiputkien määritysrajan alle jääville näytteille standardin lisäyksellä pitoisuuden laskeminen on hankalaa ja vaatisi standardilla saatavan tuloksen määrittämistä toistokokein tai toisen standardimateriaalin löytämistä. Mittausalueelle sopivien näytteiden tulokset poikkesivat jonkin verran EKONO-menetelmällä saaduista tuloksista, mutta niin poikkeamat kuin tulosten keskihajonnatkaan eivät olleet suuresti muista tässä pro gradu -työssä tarkasteltujen menetelmien tuloksista poikkeavia.

10 Yhteenveto

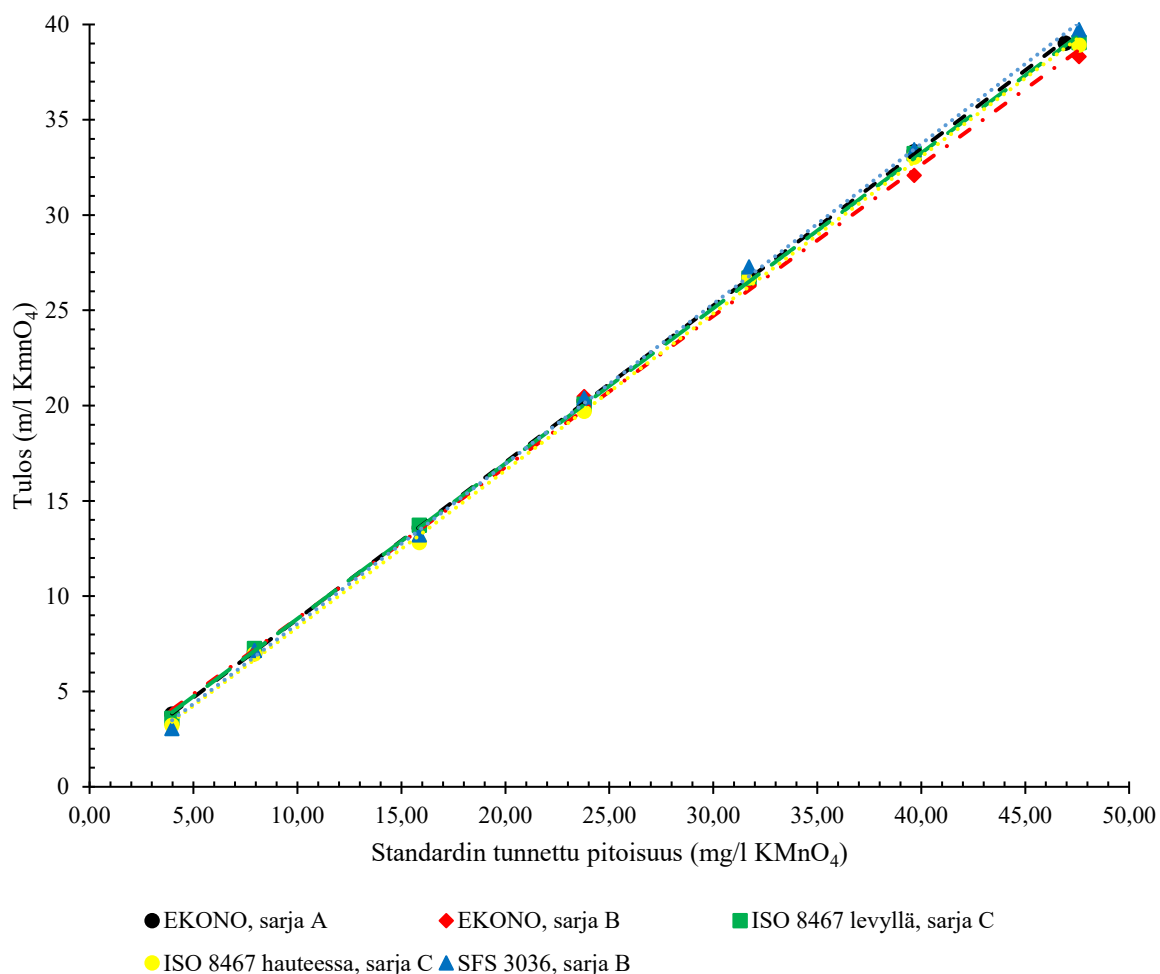
Työn kirjallisessa osassa tarkasteltiin lyhyesti vedenpuhdistusta ja -puhtausvaatimuksia sellutehtaan käyttötarpeisiin. Lisäksi perehdyttiin orgaanisen aineksen määrän määrittämiseen vesinäytteistä sekä validointisanastoon ja menetelmien vertailussa hyödyllisiin tilastollisiin työkaluihin. Kokeellisessa osassa verrattiin käytössä ollutta permanganaattiluvun määritysmenetelmää neljään muuhun menetelmään.

Kaikilla tässä pro gradu -työssä tarkastelluilla menetelmillä saatiin samansuuntaisia ja lähes yhtä toistettavia tuloksia. Käytössä ollut menetelmä osoittautui hieman yllättäen parhaaksi menetelmäksi. Testiputket todettiin selkeästi käytössä ollutta menetelmää huonommaksi vaihtoehdoksi, koska määrittäksessä viimeinen tasan minuutin reaktioaika oli hyvin haastavaa toteuttaa ja sen epäonnistuminen vaikutti selkeästi tulokseen. Lisäksi standardin lisäys pienten

pitoisuuksien näytteisiin ei toiminut käytössä olleella standardilla ja siten seitsemästä prosessinäytteestä kolmelle ei olisi voitu määrittää tulosta.

Titrausmenetelmille resorsinolistandardeilla saadut suorat on esitetty samassa kuvaajassa kuvassa 16 ja suorien regressiotulokset koottuna taulukossa 24. Kaikki suorat ovat hyvin lähellä toisiaan ja poikkeavat yhtä lailla resorsinolistandardille ilmoitetuista pitoisuuksista. Koska yhdelläkään menetelmästä ei päästy standardille ilmoitettuihin arvoihin, ”oikean” tulostason valitseminen on näistä tuloksista haastavaa. Vesihautteessa keitetynä ISO 8467- ja SFS 3036-menetelmät vastasivat lähes voimassa olevien standardien menetelmiä, mutta astioina ei käytetty standardeissa ohjeistettuja koeputkia, joten tulosten oikeellisuudesta ei voida siinä mielessä olla varmoja. Koeputkissa näytteen kuumentaminen olisi ollut todennäköisesti toistettavampaa ja riski vesihautteen veden roiskumisesta keiton aikana näyteastian pienempi. EKONO-menetelmä on pitkään käytössä ollut menetelmä eivätkä sillä saadut tulokset olleet eronneet suuresti pienimuotoisissa vertailututkimuksissa vertailulaboratorion tuloksista. Näin ollen sitä voitaisiin pitää oikeimpia tuloksia antavana menetelmänä, mutta menetelmästä ei ollut saatavilla mitään aiempaa tietoa, johon tämä olettamus voisi nojata.

Valitettavasti kaikilla menetelmillä ei saatu tehtyä määriä täsmälleen samasta resorsinolisarjasta, joten kaikkia tuloksia ei voitu verrata tilastollisesti suoraan toisiinsa. Sarjalle B saatuja EKONO- ja SFS 3036 -tuloksia voitiin kuitenkin verrata toisiinsa ja t-testin tulokseksi saatiin, että tuloksissa ei ole merkitsevää eroa. ISO 8467- menetelmillä saatuja tuloksia voitiin myös verrata toisiinsa. Tuloksista voitiin todeta suoraan, että keittolevyllä saadut tulokset olivat suurempia kuin vesihautteessa saadut ja menetelmillä saadut tulokset erosivat siis toisistaan systemaattisesti.



Kuva 16. Eri titrausmenetelmillä resorsinolisarjoille saadut tulokset samassa kuvaajassa.

Taulukko 24. Eri menetelmien regressiotulokset resorsinolisarjoista saaduille tuloksille.

Parametri	EKONO (sarja A / sarja B)	ISO 8467 levyllä (sarja C)	ISO 8467 hauteessa (sarja C)	SFS 3036 (sarja B)
Korrelaatiokerroin	0,99997 / 0,99949	0,99982	0,99967	0,99964
Suoran kulmakerroin ja sen virhe	$0,822 \pm 0,003$ / $0,793 \pm 0,012$	$0,814 \pm 0,007$	$0,82 \pm 0,01$	$0,839 \pm 0,011$
Suoran leikkauspiste ja sen virhe	$0,58 \pm 0,08$ / $0,9 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,3$

Kaikille titrausmenetelmille määritettiin toteamis- ja määrittäysrajat ja nämä tulokset on esitetty koottuna taulukossa 25 standardien mukaisille menetelmille ilmoitettujen toteamisrajojen kanssa. Matalin määrittäysraja, 3,75 mg/l KMnO_4 , saatiin käytössä olleelle EKONO-menetelmälle. Prosessinäytteistä kattilavesien pitkän ajan keskiarvotulokset (taulukko 3) jäävät kuitenkin tämän rajan alle, joten myöskään titrausmenetelmillä ei voitaisi määrittää kvantitatiivisia tuloksia kattilavesinäytteille.

Muodostetut resorsinolisuurat alkoivat hieman kaareutua suurimmilla pitoisuuksilla kaikilla titrausmenetelmillä, joten jokaiselle mittausalueen ylärajaksi arvioitiin 39,66 mg/l KMnO_4 . Myös standardeissa^{6,7} mittausalueen ylärajaksi oli annettu COD_{Mn} -arvona 10 mg/l O_2 eli 39,5 mg/l KMnO_4 . Suurimpien pitoisuuksien resorsinolistandardeilla (47,59 mg/l KMnO_4) poikkeamat olivat kuitenkin vain hieman suurempia kuin astetta pienemmän pitoisuuden standardeilla, joten mittausalueita voitaisiin laajentaa myös tälle rajalle, jos tuloksen hieman suurempi erävarmuus hyväksytään.

Taulukko 25. Eri menetelmien toteamis- ja määrittäysrajat sekä standardissa menetelmälle ilmoitettu määrittäysraja.

Parametri	EKONO	ISO 8467 levyllä	ISO 8467 vesihauteessa	SFS 3036
LOD (mg/l KMnO_4)	1,12	1,28	1,94	1,71
LOQ (mg/l KMnO_4)	3,75	4,27	6,47	5,70
Standardissa ilmoitettu LOQ (mg/l KMnO_4)	-	1,98	1,98	3,95

ISO 8467- ja SFS 3036- menetelmille saadut määrittäysrajat olivat selvästi standardeissa annettuja määrittäysrajoja suuremmat. Keittolevyllä keitettynä ISO 8467 -menetelmälle ylimääräistä hajontaa aiheutti mahdollisesti näytteen kiehumisen liikaa, jolloin näytempisaroiita singahteli astiasta ulos. Näytteen lämmittäminen keittolevyllä ISO 8467- menetelmällä oli EKONO-menetelmään verrattuna nopeampaa, mutta vaikeammin hallittavaa. Vesihauteessa puolestaan näyte jäi viileämmäksi kuin levyllä kuumennettuna, mikä näkyi titratessa seurattavan reaktion hitautena ja aiheutti mahdollisesti hajontaa tämän menetelmän tuloksiin. SFS 3036 -menetelmässä puolestaan keittovaihe oli todennäköisesti suurin virhelähde, sillä

vesihauteen nestepinta tuli melko lähelle astian yläreunaa ja kiehuva haudevedestä pisaroiden roiskuminen näytteisiin oli mahdollista. Nollanäytteiden tulosten hajonnat olivat siis näistä syistä mahdollisesti suurempia. Taulukkoon 26 on kerätty kaikkien titrausmenetelmien päivien välisten tulosten keskihajonnat. SFS 3036 -menetelmälle toistettavuus päivien välillä jäi puuttumaan, joten taulukkoon on ilmoitettu päivän sisäinen keskihajonta, ja päivien välinen hajonta olisi siis todellisuudessa SFS 3036 -menetelmälle suurempi. Paras toistettavuus saatiin EKONO-menetelmällä.

Taulukko 26. Resorsinolisarjoille eri päivinä saatujen tulosten keskihajonnat. SFS 3036 -menetelmällä jäi puuttumaan resorsinolistandardien analysointi eri päivinä, joten taulukossa on ilmoitettu samana päivänä tehtyjen rinnakkaisten määritysten keskihajonta.

Standardin tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Eri menetelmillä saadut keskihajonnat (mg/l KMnO ₄)			
	EKONO (sarja A)	ISO 8467 levyllä (sarja B)	ISO 8467 vesihauteessa (sarja B)	SFS 3036 (sarja C) *
3,97	0,36	0,46	0,69	0,25
7,93	0,17	0,39	0,19	0,02
15,86	0,08	0,24	0,48	0,62
23,79	0,01	0,77	1,01	0,59
31,73	0,23	0,10	0,51	0,33
39,66	0,50	0,24	1,45	0,14
47,59	-	0,13	0,89	0,69

*Saatu vain yhden päivän rinnakkaisten määritysten perusteella.

Prosessinäytteillä tehtyjen testien perusteella todettiin, että keittolevyllä keitettynä ISO 8467-menetelmällä saatiin suurempia tuloksia kuin SFS 3036- menetelmällä, jolla saadut tulokset olivat puolestaan suurempia kuin EKONO-menetelmällä saadut. Pienimpiä tuloksia saatiin vesihauteessa ISO 8467- menetelmällä. Lisäksi todettiin, että kemiallisesti puhdistetun veden näytteissä saattaa esiintyä matriisista aiheutuvia häiriöitä.

EKONO-menetelmän osalta päädyttiin siihen, että ohjeesta¹⁸ poiketen näytteitä ei tarvitse laimentaa, vaikka ruunikiveä muodostuisikin näytteeseen, jos astian reunoille noussut sakka kerätään oksaalihappolisäyksen jälkeen astiaa keinuttelemalla takaisin näytteeseen. Myöskään astioiden huuhtelemisella ionivaihdetulla vedellä ei vaikuttanut olevan vaikutusta tuloksiin. Näin on erityisesti, jos jokaisella määrityskerralla tehdään määrittäminen myös nollanäytteestä ja saatua tulosta käytetään tulosten laskemisessa. Suosittelenkin, että laboratoriossa permanganaattiluvun määrityksiä jatketaan käytössä olevalla menetelmällä, mutta tuloksen laskutapa vaihdettaisiin nykyisestä (yhtälö 6) ISO 8467 -standardin mukaiseen (yhtälö 4). Tällaisen muutoksen kohdalla tulee kuitenkin huomioida vesilaitoksen prosessinohjausnäkökulma; onko prosessin ohjaamisessa ja laitoksen toiminnan seuraamisessa helpompi hyödyntää aiemmalla tavalla laskettuja tuloksia, jolloin uudet ja aiemmat tulokset säilyisivät verrannollisina keskenään, vai onko todenmukaisempi tulos parempi. Samoin alle määritysrajan jäävien kattilavesien analysoinnin pohjalta tulee miettiä, voitaisiinko toteamis- ja määritysrajan välille jääviä tuloksia hyödyntää prosessin seurannassa, vaikka tulosten tarkkuuteen liittyikin merkittävä epävarmuus.

Kirjallisuusluettelo

1. Taitotalo ja Pronowledge Oy, KnowPulp 21.0 verkko-oppimisolusta, Raaka-aineet: Vesi, www.knowpulp.com (8.5.2023).
2. Crittenden, J. C.; Hand, D. W.; Howe, K. J.; Tchobanoglous, G. ja Trussell, R. R., *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, 3. painos, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, Yhdysvallat, 2012.
3. Vuorinen, J. ja Vidqvist, M., *Vesikemian ohjeartot*, Suomen Soodakattilayhdistys ry, Teollisuuden Vesi Oy, 2011.
4. Domini, C. E.; Vidal, L. ja Canals, A., Trivalent manganese as an environmentally friendly oxidizing reagent for microwave- and ultrasound-assisted chemical oxygen demand determination, *Ultrason. Sonochem.*, **2009**, *16*, 686–691.
5. Namour, Ph. ja Jafferezic-Renault, N., Sensors for measuring biodegradable and total organic matter in water, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **2010**, *29*, 848–857.
6. Suomen standardisoimisliitto SFS ja Vesihallitus, SFS 3036. Veden kemiallisen hapen kulutuksen (CODMn -arvon tai KMnO₄ -luvun) määrittäminen: hapetus permanganaatilla, 1981.
7. Suomen ympäristökeskus ja Suomen standardisoimisliitto, SFS-EN ISO 8467. Veden laatu. Permanganaatti-indeksin määrittäminen, 1995.
8. Geerdink, R. B.; Sebastiaan van den Hurk, R. ja Epema, O. J., Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges, *Anal. Chim. Acta*, **2017**, *961*, 1–11.
9. Hu, Z. ja Grasso, D., Chemical Oxygen Demand. Teoksessa: Worsfold, P.; Townshend, A. ja Poole, C. F. (toim.), *Encyclopedia of analytical science*, 2nd ed, Elsevier Academic Press, Amsterdam; Boston, 2005, vol. 9, ss. 325–329.
10. *Vesianalyysitoimikunnan mietintö 1968: B 19*, Maatalousministeriö, Helsinki, 1968.
11. Suomen standardisoimisliitto SFS ja Vesi- ja ympäristöhallitus, SFS 5504. Veden kemiallisen hapen kulutuksen (CODCr) määrittäminen suljetulla putkimenetelmällä. Hapetus dikromaatilla, 1988.
12. Baker, J. R.; Milke, M. W. ja Mihelcic, J. R., Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals, *Water Res.*, **1999**, *33*, 327–334.
13. Kim, Y.-C.; Sasaki, S.; Yano, K.; Ikebukuro, K.; Hashimoto, K. ja Karube, I., Relationship between theoretical oxygen demand and photocatalytic chemical oxygen demand for specific classes of organic chemicals, *Analyst*, **2000**, *125*, 1915–1918.
14. Harris, D. C., *Quantitative chemical analysis*, 7. ed, W. H. Freeman and Company, New York, 2007. a) ss. 336–337, b) ss. 340–343, c) ss. 339.

15. Antila, A.-M.; Koskentalo, T.; Toivonen, J. ja Yliruokanen, I., *Analyttisen kemian harjoitustyöt: ionien reaktioita*, 12. painos, Otatieto, Helsinki, 2006. a) ss. 46–49, b) ss. 89–90.
16. Cooper, M. D. ja Winter, P. K., Manganese. Teoksessa: *Treatise on analytical chemistry. Part 2: Analytical chemistry of the elements: Section A, Systematic analytical chemistry of the elements. Volume 7*, John Wiley & Sons, Inc., Yhdysvallat, 1961, vol. 7, ss. 427–451.
17. McAuliffe, C. A.; Godfrey, S. M. ja Watkinson, M., Manganese: Inorganic and Coordination Chemistry. Teoksessa: King, R. B. (toim.), *Encyclopedia of inorganic chemistry. Volume 4: Iro - Met*, Repr, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, Englanti, 1995, ss. 2075–2083.
18. Kurkela, S., *Keskipainelaitosten syöttöveden käsittely- ja analyysiohjeet*, Energiataloudellinen yhdistys, Oy Tilgmann Ab, Helsinki, 1978, ss. 57–59.
19. Xyla, A. G.; Sulzberger, B.; Luther, G. W.; Hering, J. G.; Van Cappellen, P. ja Stumm, W., Reductive dissolution of manganese(III, IV) (hydr)oxides by oxalate: the effect of pH and light, *Langmuir*, **1992**, 8, 95–103.
20. Pesek, S.; Lehene, M.; Brânzanic, A. M. V. ja Silaghi-Dumitrescu, R., On the Origin of the Blue Color in The Iodine/Iodide/Starch Supramolecular Complex, *Molecules*, **2022**, 27, 8974.
21. Xie, Y.; McDonald, M. R. ja Margerum, D. W., Mechanism of the Reaction between Iodate and Iodide Ions in Acid Solutions (Dushman Reaction), *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3938–3940.
22. Kolb, M.; Bahadir, M. ja Teichgräber, B., Determination of chemical oxygen demand (COD) using an alternative wet chemical method free of mercury and dichromate, *Water Res.*, **2017**, 122, 645–654.
23. Suomen standardisoimisliitto SFS ja Suomen ympäristökeskus, SFS-EN 1899-2. Veden laatu. Biokemiallisen hapenkulutuksen (BODN) määrittäminen N vuorokauden kuluttua. Osa 2: Menetelmä laimentamattomille näytteille, 1998.
24. Kumar, R. ja Kumar, A., Biochemical Oxygen Demand. Teoksessa: Worsfold, P.; Townshend, A. ja Poole, C. F. (toim.), *Encyclopedia of analytical science*, 2. painos, Elsevier Academic Press, Oxford, 2005, ss. 315–321.
25. Jouanneau, S.; Recoules, L.; Durand, M. J.; Boukabache, A.; Picot, V.; Primault, Y.; Lakel, A.; Sengelin, M.; Barillon, B. ja Thouand, G., Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review, *Water Res.*, **2014**, 49, 62–82.
26. Visco, G.; Campanella, L. ja Nobili, V., Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements, *Microchem. J.*, **2005**, 79, 185–191.

27. ISO 8245, Water quality - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC), 1999.
28. Hägg, M., Toim., *Validoinnin suunnittelun opas*, Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy, Espoo, 2016. Saatavilla osoitteesta <https://publications.vtt.fi/pdf/technology/2016/T276.pdf> (26.1.2023).
29. Magnusson, B. ja Örnemark, U., Toim., *Eurachem guide: The fitness for purpose of analytical methods - A laboratory guide to method validation and related topics*, 2. painos, 2014. Saatavilla sivustolta <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv> (26.1.2023).
30. Joint Committee for Guides in Metrology, *JCGM 200 : 2012, International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM)*, 3. painos, 2012. Saatavilla sivustolta <https://www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/publications> (21.4.2023).
31. Thompson, M.; Ellison, S. L. R. ja Wood, R., Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report), *Pure and applied chemistry*, **2002**, 74, 835–855.
32. Ellison, S. L. R. ja Williams, A., Toim., *EURACHEM / CITAC Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 3. painos. Saatavilla sivustolta <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/quam> (26.1.2023).
33. Magnusson, B.; Näykki, T.; Hovind, H.; Krysell, M. ja Sahlin, E., *Handbook for calculation measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report NT TR 537*, 4., 2017. Saatavilla sivustolta <http://www.nordtest.info> (26.5.2023).
34. Miller, J. N. ja Miller, J. C., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th ed, Pearson Education Limited, Harlow, 2010. a) ss. 37–57, b) ss. 112–142, c) 94–102.
35. Metrohm 806 Exchange unit Manual 8.806.8003EN - käyttöopas, 2022.
36. Permanganaattikulutuksen määrittämisohje Metsä Fibre Oy:n Äänekosken biotuotetehtaalla, Alkuperäinen kirjoituspäivä ja kirjoittaja ei tiedossa.
37. Hach Lange GmbH, Working procedure, LCK394 Permanganate index, saatavilla sivustolta <https://uk.hach.com/cuvette-test-permanganate-index-0-5-10-mg-l-o-codmn-25-tests/product-downloads?id=32597701576> (23.1.2023).
38. Hach Lange GmbH, Käyttöturvallisuustiedote, LCK 394 Permanganat Index, saatavilla sivustolta <https://sds.hach.com/?guiLang=BE> (3.2.2023).

Liitteet

Liite 1. EKONO-menetelmällä tämän työn aikana määritettyjen MilliQ-vesinäytteiden titraustulokset.	86
Liite 2. Ensimmäisen analysointipäivän titraustulokset EKONO-menetelmällä kestävimättömälle resorsinolisarjalle A.	87
Liite 3. Toisen analysointipäivän titraustulokset EKONO-menetelmällä kestävidylle resorsinolisarjalle A.	88
Liite 4. Kolmannen analysointipäivän titraustulokset EKONO-menetelmällä kestävidylle resorsinolisarjalle A.	89
Liite 5. Kestävidyn resorsinolisarjan B titraustulokset EKONO-menetelmällä.	90
Liite 6. Astioiden huuhtelun vaikutus tuloksiin. EKONO-menetelmällä analysoidut prosessinäytteet.	91
Liite 7. Ensimmäisenä analysointipäivänä ISO 8467 -menetelmillä kestävimättömälle resorsinolisarjalle C saadut titraustulokset.	92
Liite 8. Toisena analysointipäivänä kestävidylle resorsinolisarjalle C ISO 8467 -menetelmillä saadut titraustulokset.	93
Liite 9. Kolmantena analysointipäivänä kestävidylle resorsinolisarjalle C ISO 8467 -menetelmillä saadut titraustulokset.	94
Liite 10. ISO 8467 -menetelmällä analysoitujen MilliQ-näytteiden titraustulokset.	95
Liite 11. EKONO-menetelmän titraustulokset kestävimättömille ja kestävidyille prosessinäytteille.	96
Liite 12. ISO 8467 -menetelmällä keittolevyllä keitettynä saadut titraustulokset kestävimättömille ja kestävidyille prosessinäytteille.	97
Liite 13. ISO 8467 -menetelmien titraustulokset VMPK-prosessinäytteelle.	98
Liite 14. SFS 3036 -menetelmällä analysoitujen MilliQ-vesinäytteiden titraustulokset.	99
Liite 15. Kestävidylle resorsinolisarjalle B SFS 3036 -menetelmällä saadut titraustulokset.	100
Liite 16. SFS 3036 -menetelmällä resorsinolisarjalle B saadut titrauskäyrät.	101
Liite 17. Prosessinäytesarjasta kestävitinä SFS 3036 -menetelmällä saadut tulokset. Samat näytteet analysoitiin myös EKONO- ja ISO 8467 levyllä -menetelmillä.	102
Liite 18. Prosessinäytteiden (VKPL ja VMPL) titraustulokset SFS 3036 -menetelmällä.	103
Liite 19. Prosessinäytteiden (VKPL ja VMPL) titraustulokset EKONO-menetelmällä.	104
Liite 20. Testiputkilla ja EKONO-menetelmällä määritettyjen kestävimättömien rutiininäytteiden titraustulokset EKONO-menetelmällä.	105

Liite 1. EKONO-menetelmällä tämän työn aikana määritettyjen MilliQ-vesinäytteiden titraustulokset.

Tulokset näytteille laskettiin hyödyntäen yhtälöitä 4 ja 2 käyttäen nollanäytteen kulutuksena keskiarvokulutuksia. Kestävöimättömien näytteiden keskiarvokulutus oli 0,502 ml ja tulosten keskihajonta 0,37 mg/l KMnO_4 ja kestävöityjen keskiarvokulutus oli 0,420 ml ja tulosten keskihajonta 0,21 mg/l KMnO_4 . Kaikkien MilliQ-vesinäytteiden tulosten keskihajonta oli 0,34 mg/l KMnO_4 .

Kestävöimättömät MilliQ-vedet			Kestävöidyt MilliQ-vedet		
Kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO_4)	Kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO_4)
0,570	25,405	0,21	0,430	25,170	0,03
0,725	25,255	0,70	0,500	25,190	0,25
0,835	25,485	1,03	0,520	25,250	0,31
0,600	25,430	0,30	0,350	25,150	-0,22
0,740	25,400	0,74	0,380	25,150	-0,13
0,560	25,280	0,18	0,375	25,150	-0,14
0,475	25,145	-0,09	0,385	25,150	-0,11
0,520	25,275	0,06			
0,470	25,170	-0,10			
0,325	25,155	-0,56			
0,505	25,155	0,01			
0,485	25,155	-0,05			
0,530	25,155	0,09			
0,505	25,155	0,01			
0,445	25,160	-0,18			
0,400	25,160	-0,32			
0,390	25,160	-0,35			
0,435	25,160	-0,21			
0,560	25,225	0,18			
0,610	25,140	0,34			
0,560	25,140	0,18			
0,520	25,110	0,06			
0,510	25,175	0,02			
0,305	25,200	-0,62			
0,450	25,185	-0,16			
0,340	25,260	-0,51			
0,530	25,250	0,09			
0,420	25,250	-0,26			
0,450	25,115	-0,16			
0,385	25,180	-0,37			

Liite 2. Ensimmäisen analysointipäivän titraustulokset EKONO-menetelmällä kestäväimättömälle resorsinolisarjalle A.

MilliQ-vesinäytteiden titranttikulutuksen keskiarvo oli 0,462 ml ja tätä käytettiin tuloksen laskemisessa nollanäytteen kulutuksena. Lihavoinnilla on merkitty millä näytteillä standardointititraukset tehtiin.

Näytetunnus	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Titrannttikulutus (ml)	Stand. kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Keskiarvotulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)
MilliQ-vesi	-	0,505	25,155	-	-	-
MilliQ-vesi	-	0,485	25,155	-	-	-
MilliQ-vesi	-	0,530	25,155	-	-	-
MilliQ-vesi	-	0,505	25,155	-	-	-
MilliQ-vesi	-	0,445	25,160	-	-	-
MilliQ-vesi	-	0,400	25,160	-	-	-
MilliQ-vesi	-	0,390	25,160	-	-	-
MilliQ-vesi	-	0,435	25,160	-	-	-
1 mg/l O ₂	3,97	1,615	25,155	3,62	3,46	-12,65
		1,515	25,160	3,31		
2 mg/l O ₂	7,93	2,670	25,155	6,93	6,97	-12,18
		2,690	25,160	7,00		
4 mg/l O ₂	15,86	4,795	25,155	13,61	13,68	-13,78
		4,840	25,160	13,75		
6 mg/l O ₂	23,79	6,960	25,155	20,41	20,22	-15,00
		6,845	25,160	20,04		
8 mg/l O ₂	31,73	8,860	25,155	26,37	26,50	-16,48
		8,940	25,160	26,62		
10 mg/l O ₂	39,66	11,100	25,155	33,41	33,38	-15,82
		11,085	25,160	33,36		
12 mg/l O ₂	46,93	12,825	25,160	38,82	39,02	-16,86
		12,950	25,160	39,21		

Liite 3. Toisen analysointipäivän titraustulokset EKONO-menetelmällä kestäväidylle resorsinolisarjalle A.

Tulosten laskennassa nollanäytteen kulutuksena käytettiin kaikkien EKONO-menetelmällä määritettyjen kestävyötyjen nollanäytteiden keskiarvokulutusta, 0,420 ml. Lihavoinnilla on merkitty millä näytteellä standardointititraus tehtiin.

Näyte	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Titranntti-kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)
MilliQ-vesi (ei kest.)	-	0,560	25,225	-	-
1 mg/l O ₂	3,97	1,625	25,225	3,77	-4,84
2 mg/l O ₂	7,93	2,650	25,225	6,98	-11,95
4 mg/l O ₂	15,86	4,740	25,225	13,53	-14,71
6 mg/l O ₂	23,79	6,880	25,225	20,23	-14,98
8 mg/l O ₂	31,73	8,945	25,225	26,70	-15,85
10 mg/l O ₂	39,66	10,890	25,225	32,79	-17,32

Liite 4. Kolmannen analysointipäivän titraustulokset EKONO-menetelmällä kestäväidylle resorsinolisarjalle A.

Tulosten laskennassa nollanäytteen kulutuksena käytettiin kaikkien EKONO-menetelmällä määritettyjen kestävyiden nollanäytteiden keskiarvokulutusta, 0,420 ml. Lihavoinnilla on merkitty millä näytteellä standardointititraus tehtiin.

Näyte	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Titranntti-kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)
1 mg/l O ₂	3,97	1,770	25,480	4,19	5,54
2 mg/l O ₂	7,93	2,765	25,480	7,27	-8,33
4 mg/l O ₂	15,86	4,800	25,480	13,58	-14,39
6 mg/l O ₂	23,79	6,950	25,480	20,25	-14,91
8 mg/l O ₂	31,73	9,115	25,480	26,96	-15,03
10 mg/l O ₂	39,66	11,315	25,480	33,78	-14,82

Liite 5. Kestävöidyn resorsinolisarjan B titraustulokset EKONO-menetelmällä.

Tulosten laskennassa nollanäytteen kulutuksena käytettiin kaikkien EKONO-menetelmällä määritettyjen kestävyiden nollanäytteiden keskiarvokulutusta, 0,420 ml. Lihavoinnilla on merkitty millä näytteellä standardointititraus tehtiin.

Näyte	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Titranntti-kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)
MilliQ-vesi (ei kest.)	-	0,61	25,14	-	-
MilliQ-vesi (ei kest.)	-	0,56	25,14	-	-
1 mg/l O ₂	3,97	1,615	25,14	3,76	-5,31
2 mg/l O ₂	7,93	2,635	25,14	6,96	-12,24
4 mg/l O ₂	15,86	4,725	25,14	13,53	-14,72
6 mg/l O ₂	23,79	6,935	25,14	20,47	-13,96
8 mg/l O ₂	31,73	8,86	25,14	26,52	-16,40
10 mg/l O ₂	39,66	10,63	25,14	32,08	-19,10
12 mg/l O ₂	47,59	12,61	25,14	38,31	-19,51

Liite 6. Astioiden huuhtelun vaikutus tuloksiin. EKONO-menetelmällä analysoidut prosessinäytteet.

Ionivaihdetulla vedellä huuhdelluissa astioissa MilliQ-vesinäytteiden keskiarvokulutus oli 0,475 ml ja titrausten välillä huuhtelemattomissa astioissa 0,405 ml. Näitä kulutuksia käytettiin tulosten laskemisessa nollanäytteen kuluksena.

	Näyte	Titrantri- kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
Ionivaihdetulla vedellä huuhdelluissa astioissa	MilliQ-vesi	0,53	25,25	-
	MilliQ-vesi	0,42	25,25	-
	Ionivaihdettu vesi	0,52	25,25	0,14
	KV	0,745	25,25	0,84
	SV	0,665	25,25	0,59
	Bio KV	1,235	25,25	2,38
	VMPL	9,71	25,25	28,89
Titrausten välillä huuhtelemattomissa astioissa	MilliQ-vesi	0,415	25,195	-
	MilliQ-vesi	0,395	25,195	-
	Ionivaihdettu vesi	0,57	25,195	0,52
	KV	0,515	25,195	0,34
	SV	0,415	25,195	0,03
	Bio KV	1,065	25,195	2,07
	VMPL	9,67	25,195	29,05

Liite 7. Ensimmäisenä analysointipäivänä ISO 8467 -menetelmillä kestäväimättömälle resorsinolisarjalle C saadut titraustulokset.

Lihavoinnilla on merkitty millä näytteellä standardointititraus tehtiin.

Levyllä:

Näyte	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Titranntti- kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi	-	0,168	5,074	-
MilliQ-vesi	-	0,180	5,074	-
1 mg/l O ₂	3,97	0,480	5,074	3,81
2 mg/l O ₂	7,93	0,756	5,074	7,25
4 mg/l O ₂	15,86	1,272	5,074	13,68
6 mg/l O ₂	23,79	1,844	5,074	20,80
8 mg/l O ₂	31,73	2,308	5,074	26,58
10 mg/l O ₂	39,66	2,838	5,074	33,18
12 mg/l O ₂	47,59	3,298	5,074	38,91

Hauteessa:

Näyte	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Titranntti- kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi	-	0,190	5,078	-
MilliQ-vesi	-	0,140	5,078	-
1 mg/l O ₂	3,97	0,486	5,078	4,00
2 mg/l O ₂	7,93	0,708	5,078	6,76
4 mg/l O ₂	15,86	1,236	5,078	13,33
6 mg/l O ₂	23,79	1,810	5,078	20,47
8 mg/l O ₂	31,73	2,356	5,078	27,27
10 mg/l O ₂	39,66	2,892	5,078	33,94
12 mg/l O ₂	47,59	3,362	5,078	39,79

Liite 8. Toisena analysointipäivänä kestäväidylle resorsinolisarjalle C ISO 8467 -menetelmillä saadut titraustulokset.

Lihavoinnilla on merkitty millä näytteellä standardointititraus tehtiin.

Levyllä:

Näyte	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Titrannti- kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi	-	0,158	5,042	-
MilliQ-vesi	-	0,171	5,042	-
1 mg/l O ₂	3,97	0,408	5,042	3,05
2 mg/l O ₂	7,93	0,774	5,042	7,64
4 mg/l O ₂	15,86	1,28	5,042	13,98
6 mg/l O ₂	23,79	1,772	5,042	20,15
8 mg/l O ₂	31,73	2,298	5,042	26,74
10 mg/l O ₂	39,66	2,798	5,042	33,01
12 mg/l O ₂	47,59	3,284	5,042	39,10

Hauteessa:

Näyte	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Titrannti- kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi	-	0,2820	5,022	-
MilliQ-vesi	-	0,2400	5,022	-
1 mg/l O ₂	3,97	0,4980	5,022	2,98
2 mg/l O ₂	7,93	0,8200	5,022	7,03
4 mg/l O ₂	15,86	1,2440	5,022	12,37
6 mg/l O ₂	23,79	1,8560	5,022	20,07
8 mg/l O ₂	31,73	2,3500	5,022	26,29
10 mg/l O ₂	39,66	2,7540	5,022	31,37
12 mg/l O ₂	47,59	3,2820	5,022	38,02

Liite 9. Kolmantena analysointipäivänä kestävöidylle resorsinolisarjalle C ISO 8467 -menetelmillä saadut titraustulokset.

Lihavoinnilla on merkitty millä näytteellä standardointititraus tehtiin.

Levyllä:

Näyte	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Titranntti- kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi	-	0,216	5,054	-
MilliQ-vesi	-	0,202	5,054	-
1 mg/l O ₂	3,97	0,52	5,054	3,89
2 mg/l O ₂	7,93	0,758	5,054	6,87
4 mg/l O ₂	15,86	1,29	5,054	13,52
6 mg/l O ₂	23,79	1,75	5,054	19,27
8 mg/l O ₂	31,73	2,348	5,054	26,75
10 mg/l O ₂	39,66	2,886	5,054	33,48
12 mg/l O ₂	47,59	3,34	5,054	39,15

Hauteessa:

Näyte	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Titranntti- kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi	-	0,31	5,034	-
MilliQ-vesi	-	0,214	5,034	-
1 mg/l O ₂	3,97	0,476	5,034	2,69
2 mg/l O ₂	7,93	0,83	5,034	7,13
4 mg/l O ₂	15,86	1,276	5,034	12,73
6 mg/l O ₂	23,79	1,74	5,034	18,56
8 mg/l O ₂	31,73	2,376	5,034	26,54
10 mg/l O ₂	39,66	2,956	5,034	33,82
12 mg/l O ₂	47,59	3,362	5,034	38,92

Liite 10. ISO 8467 -menetelmällä analysoitujen MilliQ-näytteiden titraustulokset.

Suoraan keittolevyllä analysoitujen kestäväimättömien MilliQ-vesien titranttikulutuksen keskiarvo oli 0,186 ml ja tulosten keskihajonta 0,52 mg/l KMnO₄. Kestävöidyille näytteille kulutuskeskiarvo oli myös 0,186 ml ja tulosten keskihajonta 0,28 mg/l KMnO₄. Kaikille keittolevyllä keitetuille MilliQ-vesinäytteille keskiarvokulutus oli siis 0,186 ml ja tulosten keskihajonta 0,41 mg/l KMnO₄. Vesihauteessa analysoitujen kestäväimättömien MilliQ-vesien titranttikulutuksen keskiarvo oli puolestaan 0,192 ml ja tulosten keskihajonta 0,76 mg/l KMnO₄. Kestävöidyille näytteille kulutuskeskiarvo oli 0,262 ml ja tulosten keskihajonta 0,54 mg/l KMnO₄. Kaikille vesihauteessa keitetuille MilliQ-vesinäytteille keskiarvokulutus oli siis 0,227 ml ja tulosten keskihajonta 0,61 mg/l KMnO₄.

	Kestäväimättömät MilliQ-vedet			Kestävöidyt MilliQ-vedet		
	Kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
ISO 8467 levyllä	0,202	5,048	0,20	0,172	5,096	-0,18
	0,176	5,096	-0,12	0,198	5,100	0,15
	0,274	5,218	1,07	0,158	5,042	-0,35
	0,144	5,074	-0,52	0,171	5,042	-0,19
	0,158	5,076	-0,35	0,216	5,054	0,37
	0,168	5,074	-0,22	0,202	5,054	0,20
	0,180	5,074	-0,07	-	-	-
ISO 8467 vesihauteessa	0,16	5,082	-0,40	0,2820	5,022	0,26
	0,278	5,038	1,08	0,2400	5,022	-0,27
	0,19	5,078	-0,02	0,310	5,034	0,61
	0,14	5,078	-0,65	0,214	5,034	-0,60

Liite 11. EKONO-menetelmän titraustulokset kestävimättömille ja kestävyidyllle prosessinäytteille.

Kestävimättömien MilliQ-vesinäytteiden kulutuskeskiarvo oli 0,378 ml ja kestävyiden 0,465 ml. Tulokset laskettiin käyttämällä näitä nollanäytteiden kulutuksina. Lihavoinnilla on merkitty millä näytteellä standardointititraus tehtiin.

	Näyte	Titrannti- kulutus (ml)	Stand.ku- lutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	KA-tulos (mg/l KMnO ₄)	
Kestä- vimättä	MilliQ- vesi	0,305	25,200	-	-	
		0,450	25,185	-		
	VKPK	3,010	25,200	8,25	8,19	
		2,970	25,185	8,13		
	VKPL	2,590	25,200	6,94	7,09	
		2,690	25,185	7,25		
	VMPK	12,055	25,200	36,61	36,65	
		12,075	25,185	36,69		
	VMPL	9,535	25,200	28,71	28,68	
		9,510	25,185	28,65		
	Kestä- vöitynä	MilliQ- vesi	0,430	25,170	-	-
			0,500	25,190	-	
VKPK		3,015	25,170	8,00	7,76	
		2,860	25,190	7,51		
VKPL		2,705	25,170	7,03	7,16	
		2,790	25,190	7,29		
VMPK		12,005	25,170	36,22	36,00	
		11,875	25,190	35,78		
VMPL		9,615	25,170	28,72	28,33	
		9,375	25,190	27,94		

Liite 12. ISO 8467 -menetelmällä keittolevyllä keitettynä saadut titraustulokset kestäväimättömille ja kestäväidyille prosessinäytteille.

Kestäväimättömien MilliQ-vesinäytteiden kulutuskeskiarvo oli 0,225 ml ja kestäväityjen 0,185 ml. Tulokset laskettiin käyttämällä näitä nollanäytteiden kulutuksina. Lihavoinnilla on merkitty millä näytteellä standardointititraus tehtiin.

	Näyte	Titrantri-kulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	KA-tulos (mg/l KMnO ₄)	
Kestäväimättä	MilliQ-vesi	0,176	5,096	-	-	
		0,274	5,218	-		
	VKPK	0,952	5,096	9,02	9,64	
		1,072	5,218	10,26		
	VKPL	0,912	5,096	8,52	8,94	
		0,998	5,218	9,36		
	VMPK	3,298	5,096	38,11	38,34	
		3,410	5,218	38,58		
	VMPL	2,696	5,096	30,65	30,86	
		2,790	5,218	31,07		
	Kestäväitynä	MilliQ-vesi	0,172	5,096	-	-
			0,198	5,100	-	
VKPK		0,940	5,096	9,36	10,10	
		1,060	5,100	10,84		
VKPL		0,898	5,096	8,84	9,27	
		0,968	5,100	9,70		
VMPK		3,250	5,096	38,01	39,21	
		3,446	5,100	40,41		
VMPL		2,710	5,096	31,31	32,29	
		2,870	5,100	33,27		

Liite 13. ISO 8467 -menetelmien titraustulokset VMPK-prosessinäytteelle.

Näyte	ISO 8467 levyllä			ISO 8467 vesihauteessa		
	Titranntti- kulutus (ml)	Stand.ku- lutus (ml)	Tulos näytteelle (mg/l KMnO ₄)	Titranntti- kulutus (ml)	Stand.ku- lutus (ml)	Tulos näytteelle (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi	0,158	5,076	-	0,278	5,038	-
Laimentamaton VMPK	2,684	5,076	31,45	2,414	5,038	26,80
2x-laimennettu VMPK	1,448	5,076	32,12	1,248	5,038	24,34

Liite 14. SFS 3036 -menetelmällä analysoitujen MilliQ-vesinäytteiden titraustulokset.

Kestävöimättömien MilliQ-vesinäytteiden titranttikulutuksen keskiarvo oli 4,9129 ml ja laskettujen tulosten keskihajonta 0,53 mg/l KMnO₄. Kestävöidyille näytteille kulutuskeskiarvo oli 4,9343 ml ja tulosten keskihajonta 0,52 mg/l KMnO₄. Kaikkien SFS 3036 -menetelmällä analysoitujen MilliQ-vesinäytteiden keskiarvokulutus oli siis 4,9223 ml ja tulosten keskihajonta 0,56 mg/l KMnO₄.

Kestävöimättömät MilliQ-vedet			Kestävöidyt MilliQ-vedet		
Kulutus (ml)	c(Na ₂ S ₂ O ₃) (mol/l)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Kulutus (ml)	c(Na ₂ S ₂ O ₃) (mol/l)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
4,9229	0,01016	-0,13	4,8898	0,01021	0,57
4,8469	0,01016	0,85	4,8874	0,01021	0,61
4,9388	0,01016	-0,33	4,8754	0,01021	0,76
5,0126	0,01016	-1,28	5,0243	0,01021	-1,16
4,8653	0,01016	0,61	4,9708	0,01021	-0,47
4,8971	0,01016	0,20	4,9955	0,01021	-0,79
4,9052	0,01016	0,10	4,9340	0,01021	0,00
4,8596	0,01016	0,68	4,9675	0,01021	-0,43
4,9777	0,01025	-0,84	4,9821	0,01021	-0,62
4,9348	0,01025	-0,28	4,9543	0,01021	-0,26
4,8704	0,01021	0,55	4,9163	0,01021	0,23
4,9247	0,01021	-0,15	4,8777	0,01021	0,73
4,9139	0,01021	-0,01	4,9059	0,01021	0,37
4,9278	0,01021	-0,19	4,8998	0,01021	0,45
4,9181	0,01021	-0,07			
4,9306	0,01021	-0,23			
4,8992	0,01021	0,18			
4,8862	0,01021	0,34			

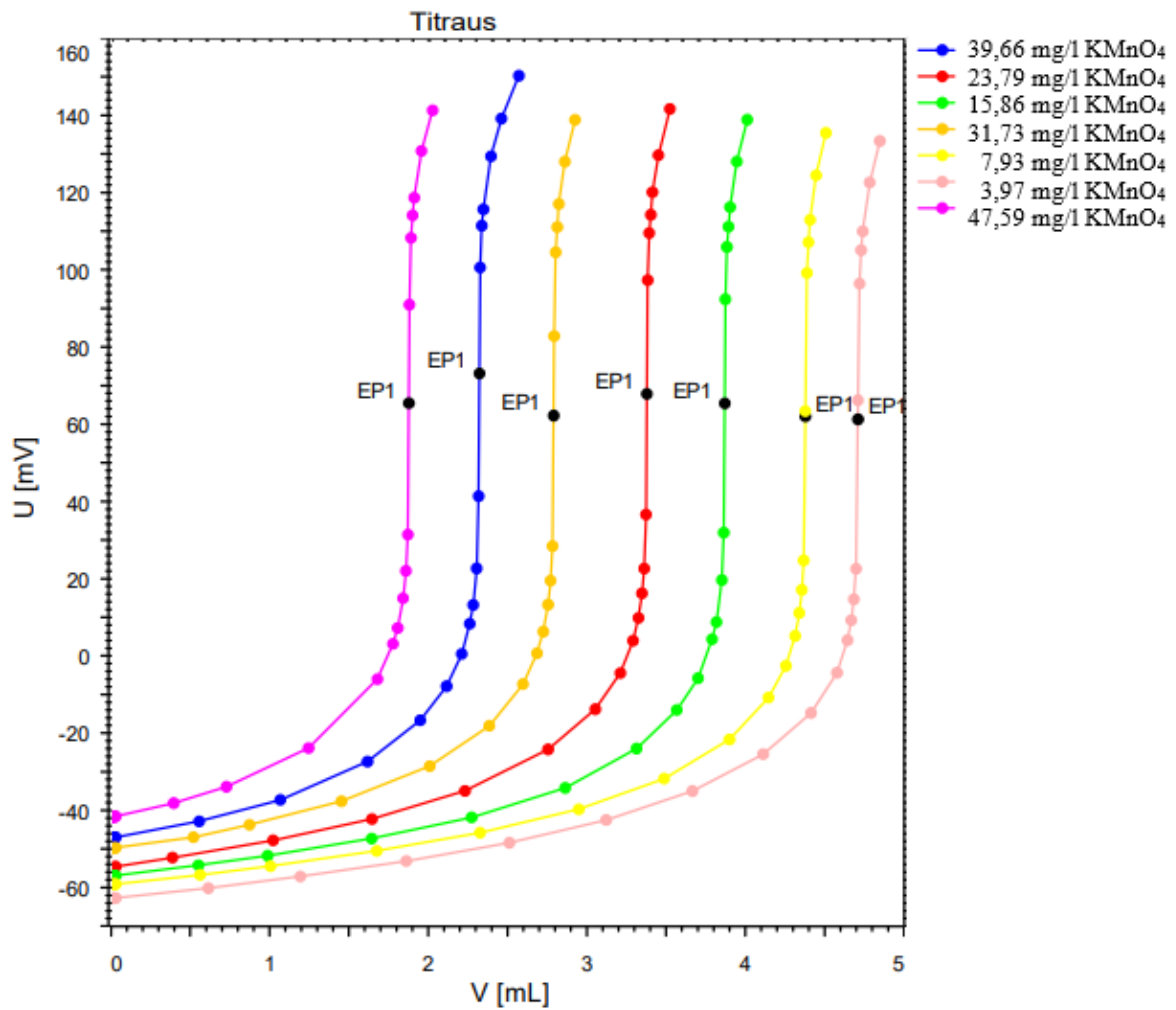
Liite 15. Kestävöidylle resorsinolisarjalle B SFS 3036 -menetelmällä saadut titraustulokset.

Analysointipäivänä tehty titrausliuoksen pitoisuustarkastuksen tulos oli 0,01016 mol/l. Tulosten laskemisessa käytettiin kaikkien SFS 3036 -menetelmällä kestävöidylle MilliQ-vedelle saatujen titranttikulutusten keskiarvoa, 4,9343 ml.

Näytetunnus	Tunnettu pitoisuus (mg/l KMnO ₄)	Titranttikulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	Keskiarvotulos (mg/l KMnO ₄)	Poikkeama (%)
MilliQ-vesi (kestävöimätön)	-	4,9229	-	-	-
MilliQ-vesi (kestävöimätön)	-	4,8469	--	-	-
MilliQ-vesi (kestävöimätön)	-	4,9388	-	-	-
MilliQ-vesi (kestävöimätön)	-	5,0126	-	-	-
MilliQ-vesi (kestävöimätön)	-	4,8653	-	-	-
MilliQ-vesi (kestävöimätön)	-	4,8971	-	-	-
MilliQ-vesi (kestävöimätön)	-	4,9052	-	-	-
MilliQ-vesi (kestävöimätön)	-	4,8596	-	-	-
1 mg/l O ₂	3,97	4,7102	3,62	3,06	-27,43
		4,6822	3,31		
2 mg/l O ₂	7,93	4,3783	6,93	7,16	-9,98
		4,3758	7,00		
4 mg/l O ₂	15,86	3,9393	13,61	13,22	-19,45
		3,8706	13,75		
6 mg/l O ₂	23,79	3,3145	20,41	20,39	-12,58
		3,3794	20,04		
8 mg/l O ₂	31,73	2,8281	26,37	27,28	-14,75
		2,7917	26,62		
10 mg/l O ₂	39,66	2,3234	33,41	33,43	-15,45
		2,3391	33,36		
12 mg/l O ₂	47,59	1,879	38,82	39,73	-17,55
		1,8025	39,21		

Liite 16. SFS 3036 -menetelmällä resorsinolisarjalle B saadut titrauskäyrät.

Tuloksista on valittu satunnaisesti yksi käyrä jokaiselle resorsinolilaimennokselle.



Liite 17. Prosessinäytesarjasta kestäväitänä SFS 3036 -menetelmällä saadut tulokset. Samat näytteet analysoitiin myös EKONO- ja ISO 8467 levyllä -menetelmillä.

Analysointipäivänä tehty titrausliuoksen pitoisuustarkistuksen tulos oli 0,01025 mol/l. Tulosten laskemiseen käytettiin kaikkien SFS 3036 -menetelmällä kestäväidyistä MilliQ-vesinäytteistä tehtyjen määritysten keskiarvokulutusta, 4,9343 ml.

Näyte	Titranttikulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi (ei kest.)	4,9777	-
MilliQ-vesi (ei kest.)	4,9348	-
VKPK	4,2401	8,99
VKPL	4,3146	8,03
VMPK	1,9701	38,40
VMPL	2,5763	30,55

Liite 18. Prosessinäytteiden (VKPL ja VMPL) titraustulokset SFS 3036 -menetelmällä.

Analysointipäivänä tehdyn titrausliuoksen pitoisuustarkastuksen tulos oli 0,01021 mol/l. Kestävöimättömien MilliQ-vesien keskiarvokulutus oli 4,9110 ml ja kestävöityjen 4,9452 ml. Näitä keskiarvokulutuksia käytettiin laskuissa nollanäytteiden kulutuksina.

Kestävöimättä:

Näyte	Titranttikulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	KA-tulos (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi	4,8704	-	-
MilliQ-vesi	4,9247	-	-
MilliQ-vesi	4,9139	-	-
MilliQ-vesi	4,9278	-	-
MilliQ-vesi	4,9181	-	-
VKPL	4,3319	7,47	7,51
VKPL	4,3267	7,54	
VMPL	2,609	29,71	29,79
VMPL	2,5959	29,88	

Kestävöitynä:

Näyte	Titranttikulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)	KA-tulos (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi	4,8898	-	-
MilliQ-vesi	4,8874	-	-
MilliQ-vesi	4,8754	-	-
MilliQ-vesi	5,0243	-	-
MilliQ-vesi	4,9708	-	-
MilliQ-vesi	4,9955	-	-
MilliQ-vesi	4,9340	-	-
MilliQ-vesi	4,9675	-	-
MilliQ-vesi	4,9821	-	-
MilliQ-vesi	4,9543	-	-
MilliQ-vesi	4,9163	-	-
VKPL	4,3304	7,93	7,69
VKPL	4,3680	7,45	
VMPL	2,6442	29,70	30,05
VMPL	2,5893	30,40	

Liite 19. Prosessinäytteiden (VKPL ja VMPL) titraustulokset EKONO-menetelmällä.

Kestävöityjen MilliQ-vesinäytteiden keskiarvokulutus oli 0,373 ml. Sitä käytettiin kestävöityjen näytteiden tulosten laskemisessa nollanäytteen kulutuksena. Kestävöimättömille näytteille nollanäytteen kulutuksena käytettiin 0,385 ml. Lihavoinnilla on merkitty millä näytteillä standardointititraus tehtiin.

Kestävöimättä:

Näyte	Titranttikulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi	0,385	25,180	-
VKPL	2,840	25,180	7,70
VMPL	9,395	25,180	28,27

Kestävöitynä:

Näyte	Titranttikulutus (ml)	Stand.kulutus (ml)	Tulos (mg/l KMnO ₄)
MilliQ-vesi	0,35	25,150	-
MilliQ-vesi	0,38	25,150	-
MilliQ-vesi	0,375	25,150	-
MilliQ-vesi	0,385	25,150	-
VKPL	2,795	25,200	7,59
VMPL	9,390	25,200	28,27

Liite 20. Testiputkilla ja EKONO-menetelmällä määritettyjen kestävimättömien rutiininäytteiden titraustulokset EKONO-menetelmällä.

Nollanäytteen kulutuksena käytettiin kaikkien EKONO-menetelmällä määritettyjen kestävimättömien MilliQ-vesinäytteiden keskiarvokulutusta, 0,502 ml. Lihavoinnilla on merkitty millä näytteellä standardointititraus tehtiin.

Näyte	Titranttikulutus (ml)	Stand. kulutus (ml)	Tulos (mg/l O ₂)
VMPK	10,22	25,210	7,71
VMPL	10,595	25,210	8,01
VKPK	2,985	25,210	1,97
VKPL	4,735	25,210	3,36
SV	0,815	25,210	0,25
KV	1,04	25,210	0,43
Bio KV	1,435	25,210	0,74