

# VESIHALLITUKSEN MONISTESARJA

1982:121

ALKALITEETTIMENETELMIEN  
VERTAILUA JA SOVELTAMIS-  
ALAN TARKASTELUA

Kirsti Haapala ja  
Brita Starck



~~AA~~  
~~VESIHALLITUS~~  
~~TUKEN~~

V E S I H A L L I T U K S E N      M O N I S T E S A R J A



1982:121

ALKALITEETTIMENETELMIEN  
VERTAILUA JA SOVELTAMIS-  
ALAN TARKASTELUA

Kirsti Haapala ja  
Brita Starck

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota vesihallituksen virallisena kannanottona

SISÄLLYS		Sivu
1	JOHDANTO	1
2	TUTKIMUKSEN TARKOITUS	2
3	AINEISTO JA MENETELMÄT	2
4	TULOKSET	4
5	TULOSTEN TARKASTELU	6
6	YHTEENVETO	12
KIRJALLISUUS		14
SAMMANDRAG		16
LIITTEET		23-25



## 1 JOHDANTO

Alkalimetrisella titrauksella mitataan vahvaan happoon nähden emäksisten aineiden ekvivalenttisuus (Stumm ja Morgan 1970). Vaikka karbonaattisysteemi on tärkein veden alkaliteettiin vaikuttava tekijä, myös muut emäksiset aineet muodostavat osan alkaliteetista. Tällaisia ovat mm. humusaineet, fosfaatit ja silikaatit. Alkaliteetti määritellään veden kykyä neutraloida vahva happo. Käytännön työskentelyssä vaikeudeksi muodostuu alkaliteettititrauksen loppupisteen valinta. Alkaliteettititrauksen ekvivalenttipisteen pH-arvo riippuu hiilidioksidikonsentraatiosta tässä pH-arvossa. Hiilidioksidipitoisuus puolestaan riippuu karbonaattisysteemin kokonaispitoisuudesta. On mahdollista laskea ekvivalenttikohda tarkasti, mutta se on vaativa tehtävä.

Alan käsikirjoissa esitetyissä määritysohjeissa titrauksen loppupisteen pH vaihtelee. Standard Methods (1980) suosittelee kokonaisalkaliteettititrauksen päätepisteen pH-valintaa seuraavin perustein:

<u>Valintaperuste</u>		<u>Titrauksen loppupisteen pH-arvo</u>
Alkaliteetti		
mg/l CaCO <sub>3</sub>	mmol/l CaCO <sub>3</sub>	
30	0,3	5,1
150	1,5	4,8
500	5,0	4,5
Silikaatteja tai		
fosfaatteja häiriönä		4,5
Rutiini- tai auto-		
maattinen analysointi		4,5
Teollisuusjätevedet tai		
kompleksiset systeemit		3,7

Pienille alkaliteettiarvoille (alle 20 mg/l CaCO<sub>3</sub> eli 0,2 mmol/l), suositellaan erityistä potentiometristä titrausta (ekstrapolointimenetelmä). Titrauksen loppupiste saadaan tällöin siten, että ensimmäinen lukema otetaan pH-alueella 4,3-4,7 ja toinen titrausluku tarkalleen 0,3 pH-yksikköä alempana. Tämä pH-muutos vastaa vetyionikonsentraation kaksinkertaistumista ja yksinkertainen ekstrapolointi antaa ekvivalenttikohdan. Kun käytetään titrausta pH-arvoon

4,5 pienissä pitoisuuksissa, saadaan liian suuria alkaliteettiarvoja. Virhe on suurimmillaan 0,0316 mekv/l, pH-arvoon 4,5 titratut tulokset voidaan korjata laskemalla (Henriksen 1982).

Alkaliteettituloksissa laadut mmol/l ja mekv/l vastaavat toisiaan vain silloin, kun titrauksessa on vahvana happona käytetty suolahappoa. Periaatteessa olisi luonnollisempaa ilmoittaa tulokset yksikössä mekv/l, koska karbonaattisysteemin eri muuttujat ovat yksitai kaksiarvoisia. Tällöin ei myös titrauksessa käytetyllä hapon laadulla olisi merkitystä tuloksiin. Laatu mekv/l ei kuitenkaan ole hyväksyttävä SI-yksikkö ja uusissa menetelmäohjeissa tulokset kehoitetaan ilmoittamaan millimooleina litraa kohti.

## 2 TUTKIMUKSEN TARKOITUS

Alkaliteettimäärittystä varten on suomalainen standardi (SFS 3005), jossa titrauksen loppupisteeksi on valittu pH-arvo 4,5. Standardin soveltamisalassa ei standardin käyttöä erilaisiin tarkoituksiin ole rajoitettu. On ainoastaan todettu, että pienin määritettävissä oleva alkaliteettipitoisuus on 0,02 mmol/l ja että saatuja tuloksia tulee tulkita harkiten. Menetelmää on kritisoitu siitä, että se ei sovellu vesistövesien pienten alkaliteettipitoisuuksien määrittämiseen. Vertailututkimuksen tarkoituksena oli selvittää tavanomaisessa käytössä olevien alkaliteettimenetelmien tulosten välisiä eroja.

## 3 AINEISTO JA MENETELMÄT

Tutkimuksen toteuttamisen esikokeineen hoitivat Vesientutkimuslaitoksen tutkimuslaboratoriossa FK Ritva Niemi ja apulaistutkija Maija Eurén. Tutkimukseen osallistui 41 vesialan laboratoriota, joista neljä oli pohjoismaisia vesialan referenssilaboratorioita.

Laboratorioille toimitettiin kahdeksan näytettä, joista neljä oli synteettistä ja neljä luonnonvettä. Koska menetelmäkritiikki oli kohdistunut standardimenetelmän käyttöön vesistövesien analysoinnissa, valittiin näytteiden alkaliteettipitoisuudet edustamaan tavallisimpia vesistövesien pitoisuuksia. Keskimääräinen alkaliteettipitoisuus ve-



sistöissä on Laaksosen (1970) mukaan 0,24 mekv/l.

Näytteet olivat seuraavat:

<u>Näytteen laatu</u>	<u>Lisäys tislattuun veteen</u>
A. Synteettinen	n. 0,20 mmol/l C
B. Synteettinen	n. 0,22 mmol/l C
C. Synteettinen	n. 0,80 mmol/l C
D. Synteettinen	n. 0,88 mmol/l C
	<u>Arvioitu alkaliteettiarvo</u>
E. Dämmanin raakavesi	n. 0,10 mmol/l C
F. Dämmanin raakavesi+NaHCO <sub>3</sub>	n. 0,12 mmol/l C
G. Tuusulanjärven vesi	n. 0,70 mmol/l C
H. Tuusulanjärven vesi+NaHCO <sub>3</sub>	n. 0,77 mmol/l C

Näytteiden valmistuksessa käytettiin tislattua vettä, joka oli saanut tasapainottua ilman kanssa.

Näytteet toimitettiin tiistaina 23.2.1982 ja ne analysoitiin torstaina 25.2.1982. Alkaliteettimääritysten lisäksi pyydettiin näytteistä mittaamaan pH.

Mittauksissa käytettiin seuraavia menetelmiä:

1. SFS 3005 ja NS 4754, 1981. Potentiometrinen titraus pH-arvoon 4,5. Taulukoissa ja kuvissa käytetään menetelmän tunnuksena SFS 3005.
2. Vesianalyysitoimikunnan mietintö 1968. Titrauksen päätepiste havaitaan seosindikaattorin avulla. Taulukoissa ja kuvissa käytetään menetelmän tunnuksena "seosindikaattori".
3. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 13th Ed., 1971 ja 15th Ed., 1980. Pienten alkaliteettiarvojen menetelmä, kohta D. Taulukoissa ja kuvissa käytetään menetelmän tunnuksena "ekstrapolointimenetelmä".
4. DS 253, 1977. Eri vaihtoehtoja loppupisteen määrittämiseksi.

5. SIS 028139, 1981. Hiilidioksidi poistetaan jatkuvasti ja titrauksen loppupiste on pH-arvossa 5,4.
6. Potentiometrinen titraus pH-arvoon 5,1.
7. Potentiometrinen titraus pH-arvoon 4,7.
8. Potentiometrinen titraus ekvivalenttipisteeseen.
9. SFS 3005. Standardiliuoksen tarkistus mittausalueella.
10. Konduktometrinen menetelmä, IHP-käsikirja 1970.

#### 4 TULOKSET

Mittaustulokset on esitetty liitteissä 1-4. Tulosten jakautuminen kolmea tavallisinta menetelmää (1-3) käytettäessä selviää kuvasta 1. Yhteenveto kolmen tavallisimman menetelmän tuloksista on esitetty taulukossa 1.

Näytteistä mitattiin lisäksi kaikissa laboratorioissa pH-arvot alkaliteetin määrittämispäivänä. Vesihallituksen tutkimuslaboratoriossa mitattiin epäorgaaninen hiili Carlo Erban hiilianalysaattorilla. Tulokset on esitetty taulukossa 2 ja pH-tulosten jakautuminen selviää kuvasta 2.

Taulukko 1. Alkalimenetelmien tulosten (mmol/l) vertailu keskiarvojen, keskihajontojen ja vaihtelukerrointen avulla.

Menetelmä	SFS 3005	Seosindikaattori	Ekstrapolointi
Määrittysten luku	36	17	18
Näytteen tunnus	Keskiarvot mmol/l		
A	0,23	0,21	0,20
B	0,25	0,22	0,22
C	0,83	0,78	0,79
D	0,90	0,85	0,87
E	0,14	0,11	0,10
F	0,16	0,13	0,12
G	0,78	0,72	0,73
H	0,84	0,78	0,80
	Keskihajonta mmol/l		
A	0,02	0,02	0,01
B	0,02	0,02	0,01
C	0,03	0,06	0,02
D	0,03	0,07	0,02
E	0,02	0,02	0,01
F	0,02	0,02	0,01
G	0,04	0,06	0,03
H	0,04	0,07	0,02
	Vaihtelukerroin %		
A	9	11	4
B	8	11	4
C	4	8	2
D	4	8	2
E	14	20	10
F	13	17	7
G	5	8	4
H	4	9	2

Taulukko 2. Epäorgaanisen hiilen pitoisuudet vertailunäytteissä mitattuna suoralla mittauksella Carlo Erban hiilianaalysaattorilla ja näytteiden pH-arvot tutkimuslaboratoriossa.

Näyte	Epäorgaaninen hiili		pH
	mg/l C	mmol/l C	
A	2,53	0,21	7,3
B	2,70	0,22	7,0
C	9,9	0,82	7,9
D	10,6	0,88	7,6
E	2,63	0,22	6,1
F	2,48	0,21	6,1
G	11,6	0,97	6,6
H	11,4	0,95	6,6

## 5 TULOSTEN TARKASTELU

Varianssianalyysin perusteella kolmen tavallisimman menetelmän antamien tulosten välillä oli tilastollisesti erittäin merkittävä ero. t-testillä todettiin standardimenetelmällä saatujen ja ekstrapolointimenetelmän tuloksilla olevan erittäin merkitsevä ero. Erot standardimenetelmällä ja indikaattorimenetelmällä saatujen tulosten välillä olivat erittäin merkitseviä näytteissä A, B, E, F ja G, ero oli merkitsevä näytteessä H ja erot olivat jokseenkin merkitseviä näytteissä C ja D. Ekstrapolointimenetelmällä ja indikaattorimenetelmällä saatujen tulosten välillä ei t-testillä todettu eroa.

Kuten kirjallisuudessa on todettu (mm. Henriksen 1982) titraus pH-arvoon 4,5 yliarvioi alkaliteettia pienissä pitoisuuksissa. Ero standardimenetelmän ja ekstrapolointimenetelmän tulosten välillä oli tutkituissa näytteissä keskimäärin + 38  $\mu\text{mol/l}$  ja ero standardimenetelmän ja indikaattorimenetelmän tulosten välillä keskimäärin 39  $\mu\text{mol/l}$ .

Yksi laboratorio oli suorittanut titraukset ekvivalenttipisteen pH-arvoon. Kun standardimenetelmällä saatuja tuloksia verrataan näihin, ero on keskimäärin + 36  $\mu\text{mol/l}$ . Erot tulosten välillä olivat suurimmat pienissä alkaliteettiarvoissa. Ekstrapolointimenetelmän tulokset eivät pienissä pitoisuuksissa (alle 0,20 mmol/l) juuri poikenneet ekvivalenttipisteen pH-arvoon titrattujen näytteiden tuloksista, mutta suuremmissa pitoisuuksissa ekstrapolointimenetelmällä saadut tulokset olivat 10-30  $\mu\text{mol/l}$  pienempiä.

Ekvivalenttipisteen ja pH-arvon 4,5 alkaliteettiarvojen välille voidaan johtaa seuraava yhteys (Henriksen 1982):

$$\text{Alk-E} = \text{Alk-L} + 0,646 \sqrt{\text{Alk-L}} \quad (1)$$

$$\text{Alk-L} = \text{Alk}_{4,5} - 32 \quad (2)$$

joissa

Alk-E ekvivalenttipisteen alkaliteetti,  $\mu\text{ekv/l}$

Alk<sub>4,5</sub> alkaliteetti pH-arvossa 4,5,  $\mu\text{ekv/l}$

Yhtälöt pätevät lämpötilassa 20°C. Lämpötilassa 10°C vakion arvo on 0,617.

Taulukossa 3 on esitetty Henriksenin ehdottaman korjausyhtälön mukaan lasketut ekvivalenttipisteen alkaliteettiarvot pH-arvoon 4,5 titrattujen tulosten perusteella. Lämpötilaksi on oletettu 20°C. Taulukossa on myös esitetty ekstrapolointimenetelmän tulokset ja tulosten väliset erotukset. Keskimääräiset erot ekvivalenttipisteen pH-arvoon titrattujen näytteiden tulosten ja korjattujen tulosten ja ekstrapolointimenetelmän tulosten välillä ovat - 0,01 mmol/l ja + 0,01 mmol/l. Potentiometrisessä titrauksessa on ero (toistuvuus) rinnakkaisnäytteiden peräkkäisissä titrauksissa yleensä 0,01 mmol/l tai pienempi.

Taulukko 3. Henriksenin (1982) mukaan korjattujen ja eri tavalla mitattujen alkaliteettitulosten vertailua.

Menetelmä	I	II	III	II-I	II-III
Näyte					
A	0,207	0,20	0,20	-0,01	0
B	0,228	0,22	0,22	-0,01	0
C	0,816	0,82	0,79	0,00	+0,03
D	0,887	0,88	0,87	-0,01	+0,01
E	0,114	0,10	0,10	-0,01	0
F	0,135	0,11	0,12	-0,02	-0,01
G	0,766	0,74	0,73	-0,03	+0,01
H	0,826	0,82	0,80	-0,01	+0,02

I Titraus pH-arvoon 4,5 (SFS 3005) ja korjaus Henriksenin (1982) yhtälöiden mukaan

II Titraus ekvivalenttipisteen pH-arvoon

III Ekstrapolointimenetelmä

Indikaattorititrauksessa voidaan päästä noin  $\pm 0,1$  mmol/l toistettavuuteen (DS 253). Keskihajonnat indikaattorititrauksella saaduissa tuloksissa vaihtelivat 0,02...0,07 mmol/l (vaihtelukertoimet 8...20 %). Kun yksittäisiä tuloksia verrataan mediaaniarvoihin, tutkituissa kahdeksassa näytteessä neljässä tulokset pysyttelivät rajan mediaani  $\pm 0,1$  mmol/l sisällä, kolmessa näytteessä yhden laboratorion tulokset poikkesivat enemmän kuin  $-0,1$  mmol/l mediaaniarvosta ja yhdessä näytteessä kahden laboratorion tulokset poikkesivat enemmän kuin  $-0,1$  mmol/l mediaanista. Tuloksia indikaattorititrauksella oli kaikkiaan seitsemästätoista laboratorion tuloksesta.

Potentiometrisessä titrauksessa voidaan saavuttaa noin  $\pm 0,02$  mmol/l toistettavuus (DS 253).

Taulukossa 4 on esitetty miten paljon laboratorion tuloksista oli rajojen mediaani  $\pm 0,02$  mmol/l sisällä verrattaessa yksittäisiä tuloksia näytteiden mediaaniarvoihin. Kuten taulukosta 4 havaitaan,

Taulukko 4. Rajojen mediaaniarvo  $\pm 0,02$  mmol/l sisällä olevien tulosten prosentuaaliset osuudet ekstrapolointimenetelmällä (18 laboratoriota) ja standardimenetelmällä (36 laboratoriota).

Näyte	Mediaani	%	Mediaani	%
	mmol/l		mmol/l	
	Ekstrapolointi		SFS 3005	
A	0,20	100	0,23	81
B	0,22	100	0,25	86
C	0,78	89	0,83	72
D	0,87	78	0,90	67
E	0,10	100	0,14	83
F	0,12	94	0,16	81
G	0,73	83	0,78	69
H	0,83	83	0,84	75

ekstrapolointimenetelmää käytettäessä oli tulosten hajonta pienempi kuin käytettäessä standardimenetelmää. On kuitenkin todettava, että laboratoriojoukko, joka käytti ekstrapolointimenetelmää oli yhtenäisempi (lähinnä vesihallinnon laboratoriot) kuin standardimenetelmää käyttänyt suurempi joukko. Mitään tuloksia ei ole karsittu ennen käsittelyä. Tulosten toistettavuus oli kummallakin menetelmällä hyvä.

Tulosten tarkkuusvaatimus luonnollisesti riippuu siitä, mihin tuloksia käytetään. Vesistöjen happamoitumistutkimuksissa on alkaliteetti tärkeä luonnonveden puskurikyvyn mitta. Norjalaiset, jotka ovat erityisen paljon tutkineet vesistöjen happamoitumista, ovat myös selvittäneet eri alkaliteettimäärityksien soveltuvuutta tässä yhteydessä (Henriksen 1982). Kaikkein tarkin tapa laskea pieniä alkaliteetti-arvoja on Gran'in menetelmän käyttö, mutta se on hidas (noin  $\frac{1}{2}$  tuntia/näyte). Norjalaiset ovatkin päätyneet käyttämään edelleen kiinteää pH-arvoa 4,5 titrauksen loppupisteenä ja toteavat, että huolellisesti suoritettuna potentiometrisellä titrauksella pH-arvoon 4,5 saadaan riittävän tarkkoja tuloksia käytettäväksi vesistöjen happamoitumistutkimuksissa. Tarvittaessa tulokset voidaan yhtälön (1) avulla muuttaa ekvivalenttipisteen pH-arvoa vastaaviksi alkaliteetti-arvoiksi.

Vesihallinnon laboratoriot ovat aikaisemmin käyttäneet indikaattorimenetelmää. Vuodesta 1972 lähtien indikaattorimenetelmän ohella on erityisesti pienille alkaliteettipitoisuuksille suositeltu ekstrapolointimenetelmää. Useat muut suomalaiset vesilaboratoriot ovat vesitutkimuksissa yleensä käyttäneet indikaattorimenetelmää. Eri-tyistarkoituksiin on käytetty myös muita määrittämenetelmiä (esim. Salonen ja Kotimaa 1975).

Alkaliteettimenetelmän valinta vesistövesille on osoittautunut ongelmalliseksi. Ruotsalaiset ovat menetelmäkseen valinneet mittauksen, jossa jatkuvasti suolahappotitrauksen aikana poistetaan muodostunut hiilidioksidi. Tällöin titrauksen loppupisteen pH-arvo ei riipu alkaliteetista. Titrauksen loppupiste on pH-arvossa 5,4 ja samaa menetelmää voidaan käyttää laajalla pitoisuusalueella. Norjalaisten päämenetelmänä on titraus pH-arvoon 4,5. Tanskalaisten standardimenetelmä sisältää indikaattorititrauksen sekä potentiometrisen titrauksen, jossa päätepiste määritellään annetun taulukon mukaan. Pienille pitoisuuksille (alle 0,01 mmol/l) tanskalaiset suosittavat Gran'in menetelmää tai ruotsalaisten standardia.

Valittaessa analyttistä menetelmää on tarkasteltava kolmea tekijää; nimittäin analyysin vaatimaa aikaa, analyysitulosten toistettavuutta ja tarkkuutta ja analyysin edellyttämää laitteistoa ja sen hintaa. Äärimmäiseen tarkkuuteen pyrkivä analyysi edellyttää näytteenotolta suurta tarkkuutta ja analysointia välittömästi näytteenoton jälkeen. Edellä esitetyistä määrittämenetelmistä nopein ja halvin menettely on titraus vakio-pH-arvoon. Standardimenetelmän tulosten tarkkuus ja toistettavuus ovat pienissä pitoisuuksissa huonommat kuin esimerkiksi ekstrapolointimenetelmässä. Tulosten tarkkuutta voidaan kuitenkin laskennallisesti parantaa. Ekstrapolointimenetelmä soveltuu hyvin pienten alkaliteettiarvojen määrittämiseen, mutta sen käyttöalue on hyvin suppea.

Vaikka vesistötutkimuksissa Suomessa on yleisesti käytetty varsin epä-tarkkoja menetelmiä alkaliteetin määrittämisessä, tuloksia on silti myös käytetty arvioitaessa epäorgaanisen hiilen pitoisuutta perustuotantokyvyn määrittämisessä. IBP-käsikirjan (1970) mukaan titrattaessa ennalta laskettuun loppupisteen pH-arvoon toistettavuuden ja tarkkuuden on arvioitu olevan 1 % tai parempi, kun kokonaisalkaliteetti on suurempi kuin 1 mmol/l. Pienemmissä pitoisuuksissa (alle 1 mmol/l)



tarkkuus ja toistettavuus ovat noin 1-5 %. Ehdoton edellytys laskennollisen menetelmän käytölle epäorgaanisen hiilen määrittämisessä on, että pH-arvo mitataan tarkasti, sillä 0,1 pH-yksikön virhe aiheuttaa seuraavat prosentuaaliset virheet kokonaishiilidioksidipitoisuudessa:

pH	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4
prosentuaalinen virhe CO <sub>2</sub> -pitoisuudessa (%)	10,8	2,0	0,5	2,6	5,2

Kuvassa 2 mitatut pH-arvot luonnonvesissä vaihtelevat välillä 5,5-6,6 ja 6,2-7,2. Tästä voidaan päätellä, millaisia vaikeuksia pH-arvojen mittauksessa 0,05 pH-yksikön tarkkuudella on heikosti puskuroiduisissa suomalaisissa vesistövesissä. Käytännössä on usein viivettä perustuotantokyky-, pH-, lämpötila- ja alkaliteettimääritysten välillä, mikä edelleen heikentää laskennollisen menetelmän käyttöä epäorgaanisen hiilen arviointiin. Taulukkojen käyttö edellyttää myös, että muut happo-emässystemit kuin karbonaattisysteemi ovat vähäisiä. Vaadittavat tarkkuudet taulukkoja käytettäessä ovat seuraavat (DS 256, 1977):

pH	± 0,05
lämpötila	± 2,0 °C
kokonaisalkaliteetti	± 0,05 mmol/l

Jos ekvivalenttipisteeseen titrattuja alkaliteettituloksia voidaan tässä tutkimuksessa pitää "oikeina" arvoina, kaikilla käytössä olleilla menetelmillä saadut tulokset mahtuivat arvojen "oikea tulos" ± 0,05 mmol/l välille. Kuten Langi (1979) on todennut oletetaan laskentamenettelyä käytettäessä, että hiilidioksiditasapaino on ainoa pH-arvoa määräävä liukoisuustasapaino systeemissä. Tämä on laskentamenetelmän pahin heikkous eikä alkalimetrinen menetelmien tarkkuuden parantamisella voida tätä heikkoutta poistaa.

Useat tutkijat (mm. Schindler 1973, Salonen ja Kotimaa 1975 ja Langi 1979) ovat suositelleet siirtymistä laskennollisesta menetelmästä epäorgaanisen hiilen suoraan mittaukseen. Taulukossa 5 on esitetty vertailunäytetutkimuksen tulosten perusteella lasketut epäorgaanisen hiilen arvot (25 °C) käyttäen pH-arvoina vertailututkimuksessa ilmoitettuja ääriarvoja. Taulukossa 5 on myös esitetty suoralla mittauksella saadut epäorgaanisen hiilen tulokset. Erot

Taulukko 5. pH-tulosten vaikutus laskennollisesti saataviin epä-  
 orgaanisen hiilen pitoisuuksiin. Lisäksi on esitetty  
 suoraan mitattu epäorgaaninen hiili sekä vastaavien  
 näytteiden pH-arvo.

Näyte	Menetelmä	Alkal. x mmol/l	Ilmoitettu		Laskennolli- nen epäorg. hiili		Mitattu epäorg. hiili		pH
			pH <sub>min</sub>	pH <sub>max</sub>	pH <sub>min</sub>	pH <sub>max</sub>	mg/l C	mmol/l	
A	Ekstrap.	0,20	6,1	7,6	6,7	2,5	2,5	0,21	7,3
	seosind.	0,21			7,0	2,6			
	SFS 3005	0,23			7,7	2,9			
B	Ekstrap.	0,22	6,2	7,6	6,4	2,8	2,7	0,22	7,0
	seosind.	0,22			6,4	2,8			
	SFS 3005	0,25			7,2	3,2			
C	Ekstrap.	0,78	6,9	8,1	12,0	9,5	9,9	0,82	7,9
	seosind.	0,79			12,2	9,7			
	SFS 3005	0,83			12,8	10,2			
D	Ekstrap.	0,87	7,1	8,3	12,3	10,5	10,6	0,88	7,6
	seosind.	0,85		(8,4) <sup>x)</sup>	12,0	10,3			
	SFS 3005	0,90			12,7	10,9			
E	Ekstrap.	0,10	5,5	6,6	9,7	1,9	2,6	0,22	6,1
	seosind.	0,11			10,7	2,1			
	SFS 3005	0,14			13,6	2,7			
F	Ekstrap.	0,12	5,7	6,6	7,9	2,3	2,5	0,21	6,1
	seosind.	0,13			8,6	2,5			
	SFS 3005	0,16			10,6	3,0			
G	Ekstrap.	0,73	6,2	7,2	21,2	10,0	11,7	0,97	6,6
	seosind.	0,72			20,9	9,8			
	SFS 3005	0,78			22,6	10,7			
H	Ekstrap.	0,80	6,5	7,3	16,4	10,7	11,4	0,95	6,6
	seosind.	0,78			16,0	10,4			
	SFS 3005	0,84			17,2	11,2			

x) Taulukon suurin pH-arvo on 8,3.

eri alkaliteettimenetelmien perusteella arvioiduissa epäorgaanisen hiilen määrissä ovat pienet, kun niitä verrataan eroihin, jotka syntyvät eri pH-arvojen vaikutuksesta laskennollisiin hiiliarvoihin. Asiaa havainnollistaa myös kuva 3.

Vertailututkimusten perusteella on kuitenkin vaikeata sanoa, mikä menetelmä parhaiten sopii vesistötutkimuksiin. Ekstrapolointimenetelmällä on varsin pitkät perinteet vesihallinnon laboratorioissa, mutta kuten edellä on todettu, se soveltuu yksinomaan pienille alkaliteettipitoisuuksille. Merkitseekö tämä sitä, että pitoisuudesta riippuen käytetään erilaista loppupistettä erilaisille vesistövesille, ja mikä tällöin on pitoisuusraja menetelmien välillä? Hyvin samanlaisia tuloksia ekstrapolointimenetelmän kanssa antaa ruotsalaisten standardimenetelmä. Toistuvuutta (0,01 mmol/l) suurempia eroja saadaan näytteissä, joissa alkaliteetti on lähellä 1 mmol/l. Ruotsalainen menetelmä antaa tällöin n. 0,02 mmol/l suurempia tuloksia. Teoreettisesti ruotsalaisten menetelmä on oikeaoppisempi kuin ekstrapolointimenetelmä, ja lisäksi se toimii laajalla alueella. Kenttämenetelmiä eivät kumpikaan menetelmä ole.

Vesinäytteen laatu, tutkimuksen tarkoitus ja pitoisuusalue vaikuttavat siis ratkaisevasti sopivan alkaliteettimenetelmän valintaan. Tämä merkitsee käytännössä sitä, että vesilaboratorioilla tulee olla käytettävissään useampia menetelmävaihtoehtoja tulosten tarkkuusvaatimuksesta riippuen. Erityisesti potentiometriset menetelmät antavat hyvin toistettavia tuloksia. Käytännössä erot esimerkiksi kahden potentiometrisen menetelmän tulosten välillä ovat pieniä, mutta ne saattavat vaikeuttaa pitkäaikaisissa tulossarjoissa tilastollista käsittelyä.

## 6 YHTEENVETO

Vertailututkimuksen avulla tutkittiin eri alkaliteettimenetelmillä saatavien tulosten vertailukelpoisuutta vesinäytteissä. Tutkimukseen osallistui 41 laboratoriota ja tavallisimmat käytettävissä olevat menetelmät olivat 1. Potentiometrinen titraus pH-arvoon 4,5 (SFS 3005), 2. Titrauksen päätepisteen havainnointi seosindikaattorin avulla ja 3. Potentiometrinen titraus kahteen pH-arvoon ja ekvivalenttikohdan pH-arvon ekstrapolointi.

Vertailututkimuksen tulokset osoittivat, että tulosten hajonta oli, kuten odotettua, suurin indikaattorimenetelmässä. Pienin tulosten hajonta oli potentiometrisellä ekstrapolointimenetelmällä saaduissa tuloksissa. Ekstrapolointimenetelmällä ja indikaattorimenetelmällä saaduissa tuloksissa ei tilastollisessa testauksessa, huolimatta erilaisesta tulosten hajonnasta, todettu eroja. Sen sijaan potentiometrisellä standardimenetelmällä ja potentiometrisellä ekstrapolointimenetelmällä saaduissa tuloksissa oli tilastollisesti erittäin merkitsevä ero, joka oli keskimäärin + 38  $\mu\text{mol/l}$ .

Eri menetelmillä saatujen alkaliteettitulosten käyttöä epäorgaanisen hiilen laskemiseen arvioitiin myös tutkimuksessa. Tulosten perusteella voitiin todeta, että olipa alkaliteetin määritysmenetelmä mikä tahansa tutkimuksessa käytetyistä, saavutettiin tutkituissa näytteissä helposti laskennollisen epäorgaanisen menetelmän edellyttämä tarkkuus  $\pm 0,05$  mmol/l. Laskentamenetelmän edellyttämä pH-arvon mittaus  $\pm 0,05$  yksikön tarkkuudella sen sijaan osoittautui ongelmalliseksi. Käytännössä tämä merkitsee, että laskentamenetelyn tilalla tulisi käyttää suoraa epäorgaanisen hiilen mittausta.

Alkaliteettimäärityksiä varten tulisi vesilaboratorioilla olla käytettävissään useampia vaihtoehtoja, jotta toivottu tarkkuus voitaisiin kulloinkin saavuttaa.

#### KIRJALLISUUS

Golterman, H.L., (ed.), 1970. Methods for Chemical Analysis of Fresh Waters. IBP Handbook No 8, 2 ed. Bell and Bain Ltd, Glasgow, 166 s.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 13th Ed. 1971 and 15th Ed. 1980. APHA-AWWA-WPCF, Washington, 1134 s.

Stumm W. and J.J. Morgan, 1970. Aquatic Chemistry. Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 583 s.

- Vesianalyysitoimikunnan mietintö. Komiteamietintö 1968:B 19, Helsinki.
- Henriksen, A. 1982. Alkalinity and Acid Precipitation Research. Vatten 38, 83-85.
- Laaksonen, R. 1970. Vesistöjen veden laatu. Maa- ja vesiteknillisiä tutkimuksia 17, 1-132.
- Langi, A. 1979. Kommentteja epäorgaanisen hiilen määrittämisestä vesistövesissä (Henkilökohtainen tiedonanto)
- Lehmusluoto, P.O. ja T. Leppänen 1974. Evaluation of inorganic carbon in lake water for phytoplankton primary productivity studies. Aqua Fennica, 62-66.
- Salonen, K. ja Anna-Liisa Kotimaa 1975. The determination of dissolved inorganic carbon, a possible source of error in determining the primary production of lake water phytoplankton. Ann.Bot. Fennici 12, 187-189.
- Schindler, D.W. 1973. Experimental Approaches to Limnology - An Overview, J. Fish. Res. Board Can. 30, 1409-1413.
- DS 253, 1977. Alkalinitet.
- DS 256, 1977. Carbonatsystemets komponenter (Beregningsmetode).
- NS 4754, 1981. Alkalitet. Potensiometrisk titrering.
- SFS 3005, 1981. Veden alkaliteetin ja asiditeetin määrittäminen. Potentiometrinen titraus.
- SS 02 81 39, 1981. Bestämning av alkalinitet hos sötvatten.

## EN JÄMFÖRELSE AV METODER FÖR BESTÄMNING AV ALKALITET OCH AV DERAS ANVÄNDNINGSSOMRÅDEN

### SAMMANDRAG

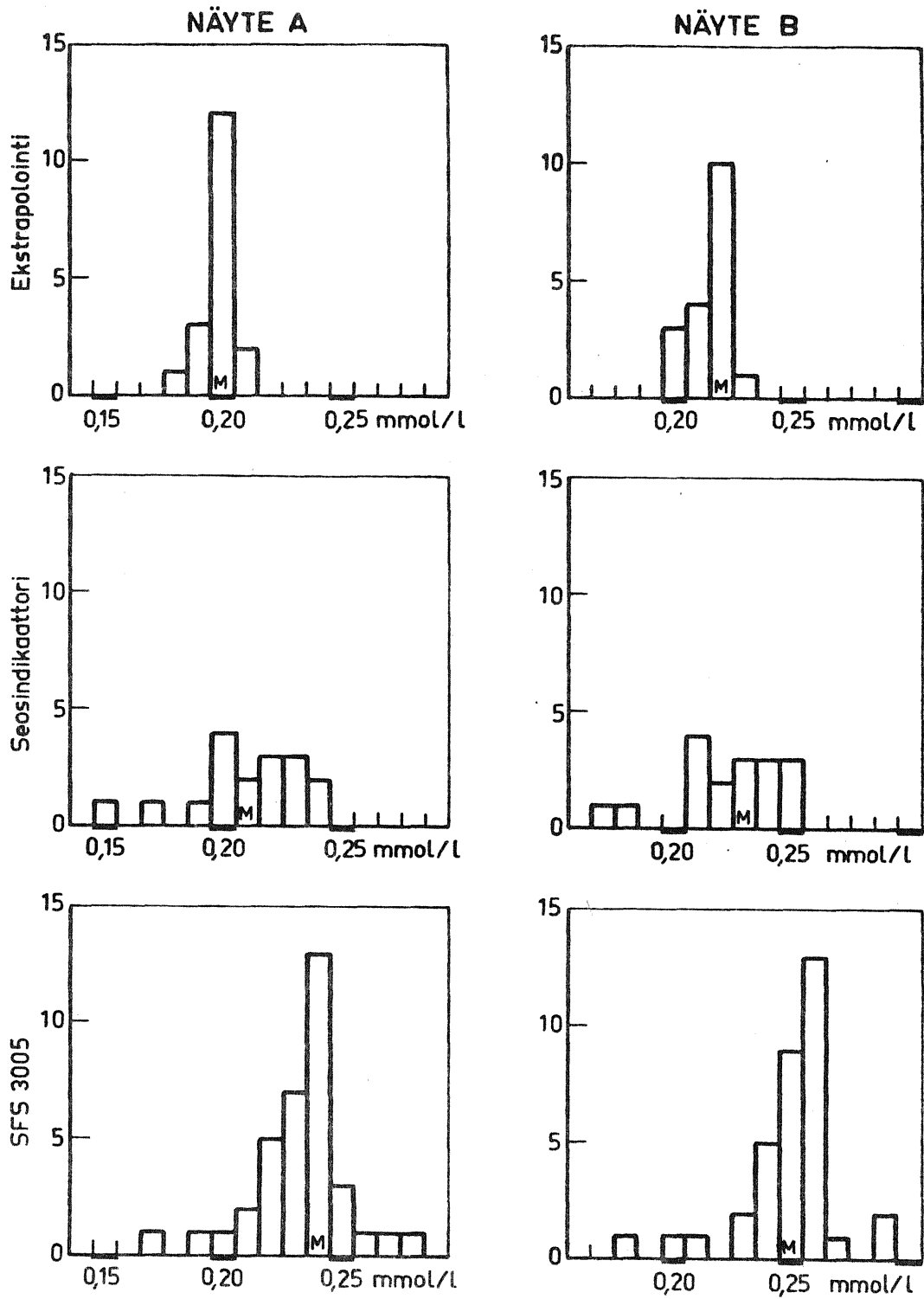
Lämpligheten hos olika metoder för bestämning av alkalitet hos sjö- och älvvatten jämfördes vid en interkalibrering. I undersökningen deltog 41 laboratorier, bland dem 4 nordiska referenslaboratorier. Proven var fyra syntetiska och fyra naturliga vatten med alkaliteter på området 0,10-0,9 mmol/l. Sammanlagt 10 metoder användes av vilka de allmännaste var:

- potentiometrisk titrering till pH 4,5 (36 lab.)
- titrering till färgomslaget för Coopers blandindikator (17 lab.)
- potentiometrisk titrering till två pH-värden, och extrapolering av ekvivalenspunkten (18 lab.)

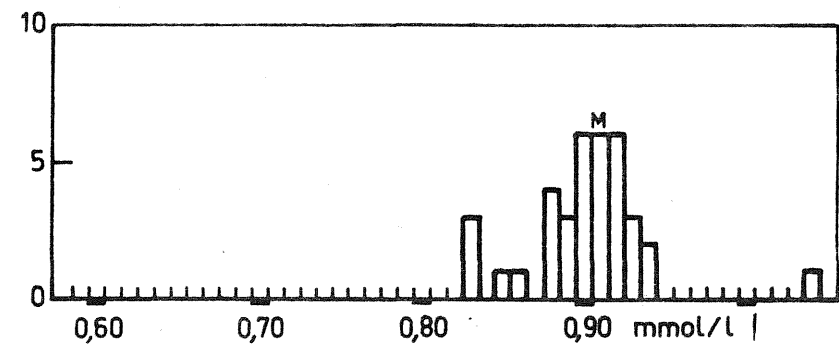
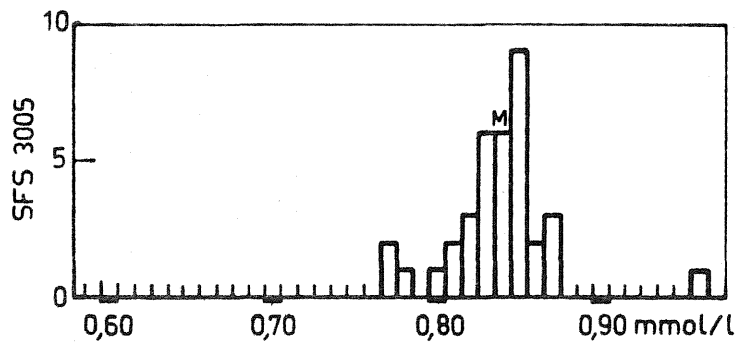
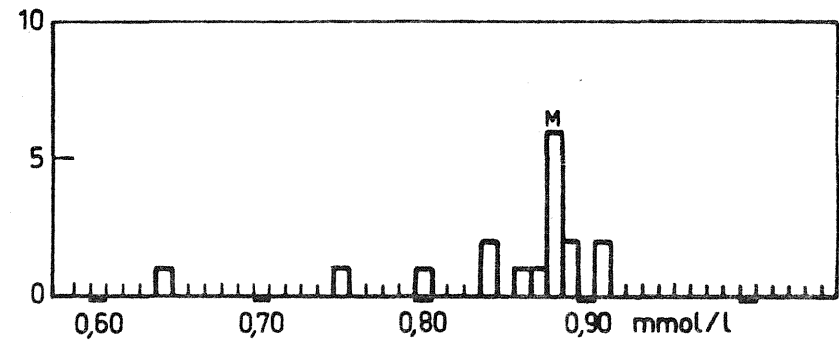
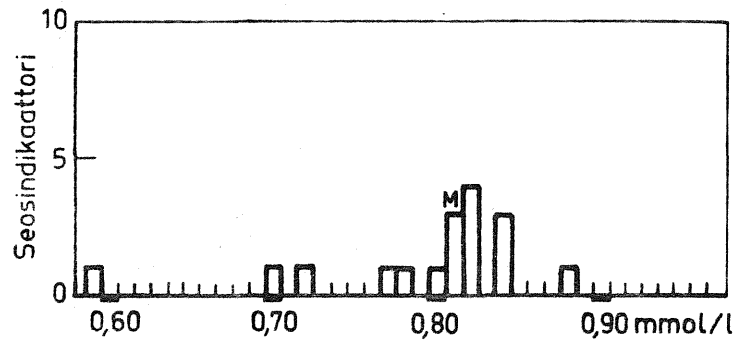
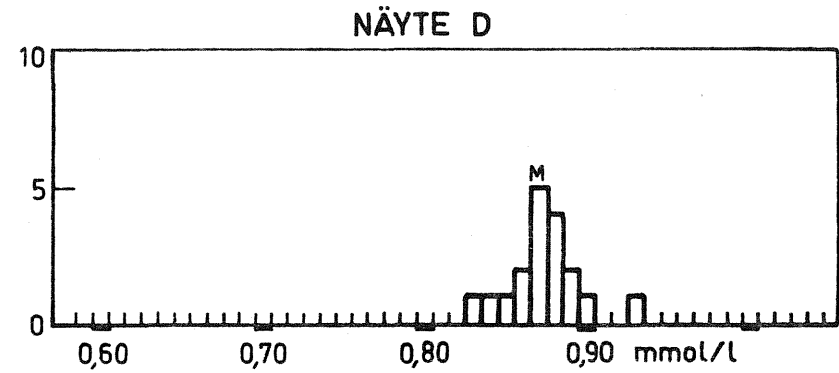
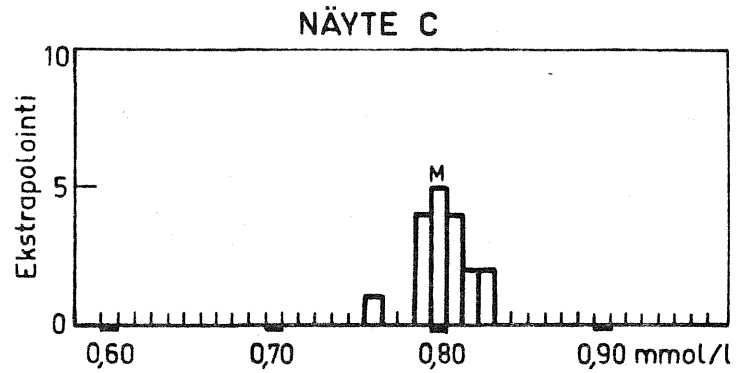
I medeltal var den relativa spridningen hos resultaten för indikatormetoden större än 10 %, för titrering till pH 4,5 mindre än 10 % och för extrapoleringsmetoden mindre än 5 %. Trots nivåskillnaden i spridningen var det statistiskt ingen signifikant skillnad mellan resultaten erhållna med indikator- och extrapoleringsmetoderna. Däremot var skillnaden signifikant mellan resultaten erhållna med extrapoleringsmetoden och titrering till pH 4,5. Den sistnämnda metoden gav i medeltal 38  $\mu\text{mol/l}$  större värden.

Laboratorierna hade ombetts att mäta pH i samband med alkalitetsbestämningen. För samtliga prov var de rapporterade mätvärdena spridda över en pH-enhet, vilket förklaras av den låga buffertkapaciteten hos de saltfattiga finländska vattendragsvattnen.

Alkalitetsmetodernas lämplighet för indirekt mätning av halten oorganiskt kol studerades även. Mätresultaten utvisade att med samtliga vid kalibreringen använda metoder erhöles den noggrannhet om  $\pm 0,05$  mmol/l som förutsätts i metoden för beräkning av halten oorganiskt kol. Däremot uppnåddes inte den erfordrade noggrannheten om 0,05 enheter vid mätningen av pH. Resultaten visar att indirekt mätning av halten oorganiskt kol inte lämpar sig för denna typ av vatten.

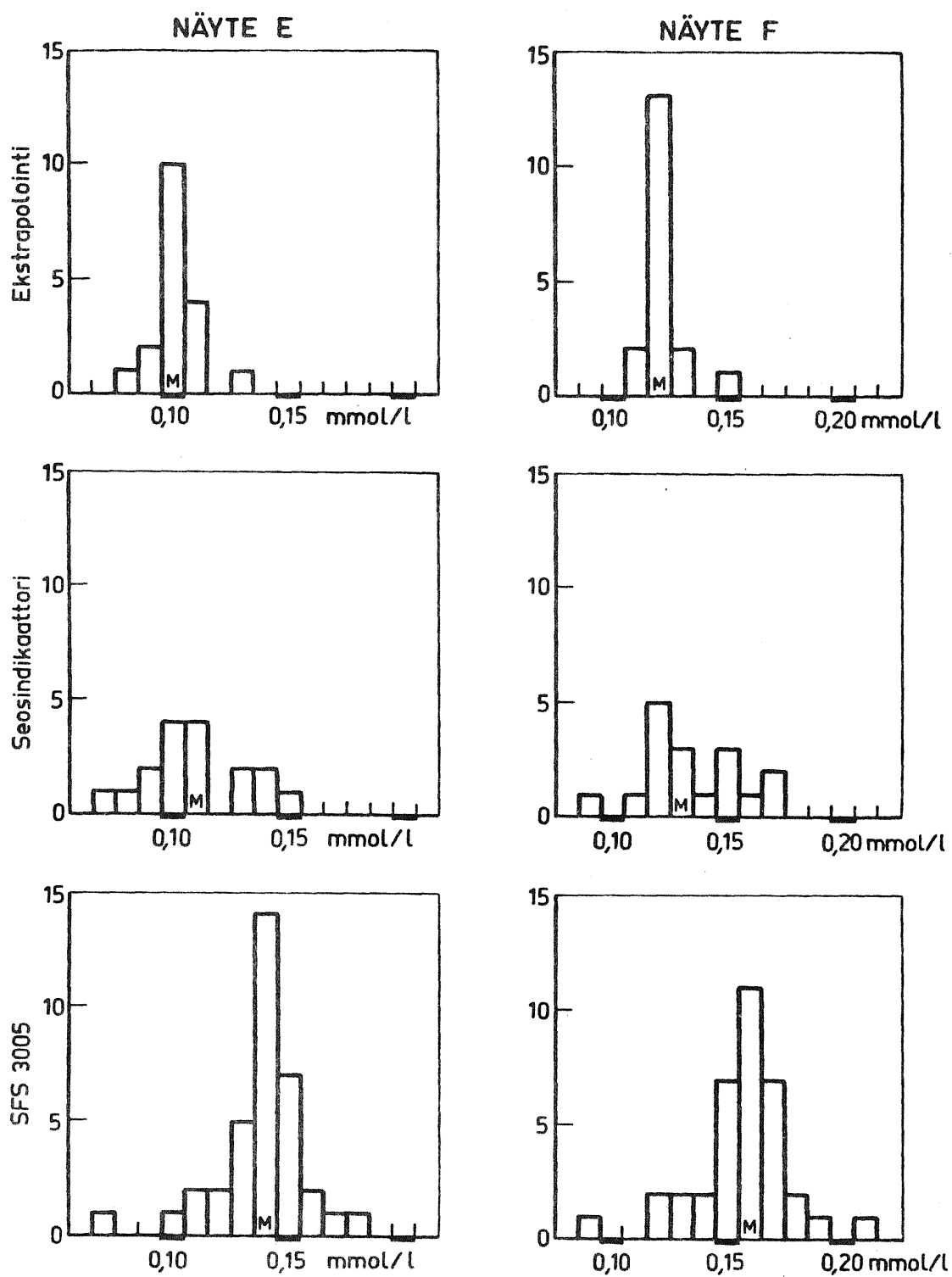


Kuva 1a. Eri menetelmällä analysoitujen alkaliteettinäytteiden tulosten histogrammit.

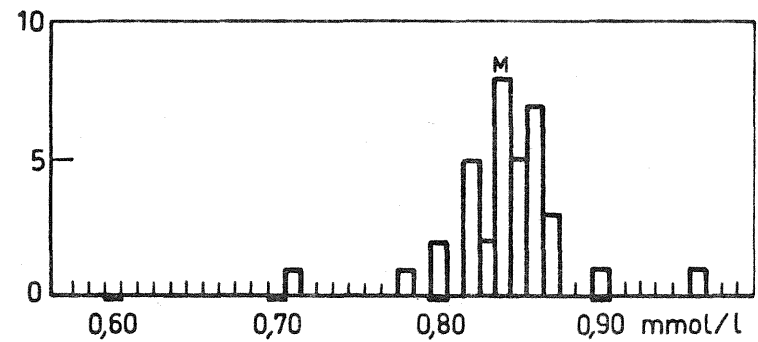
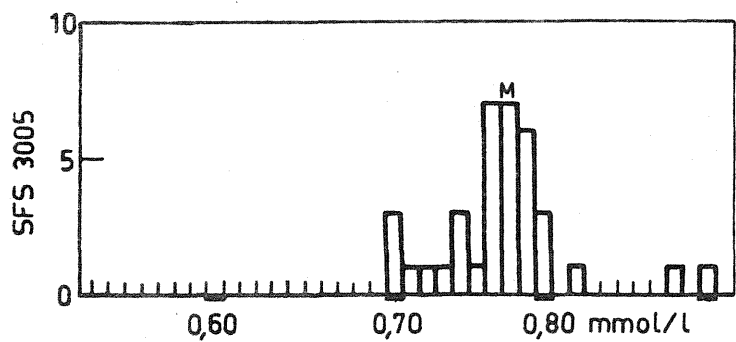
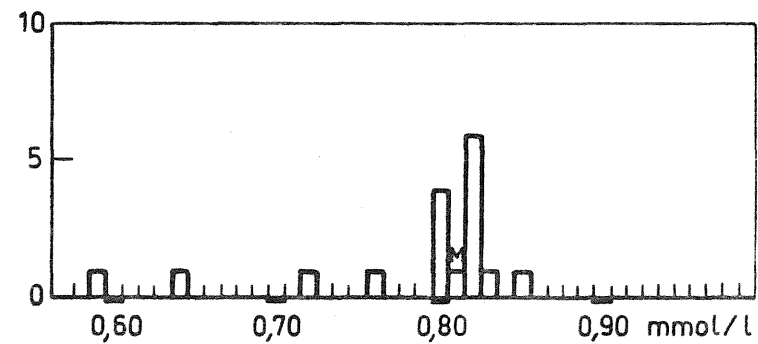
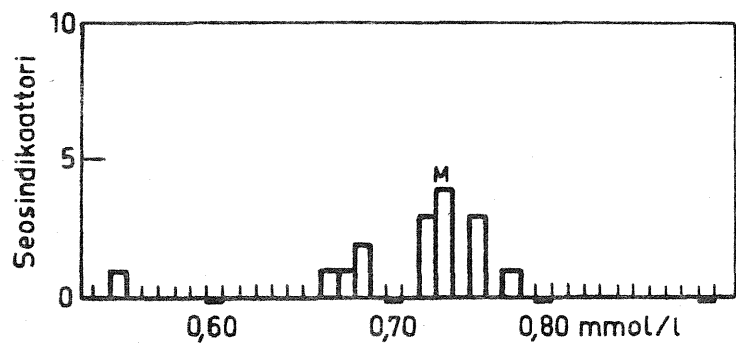
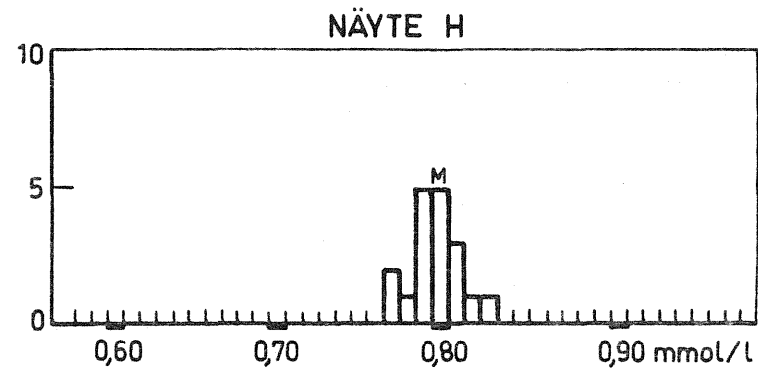
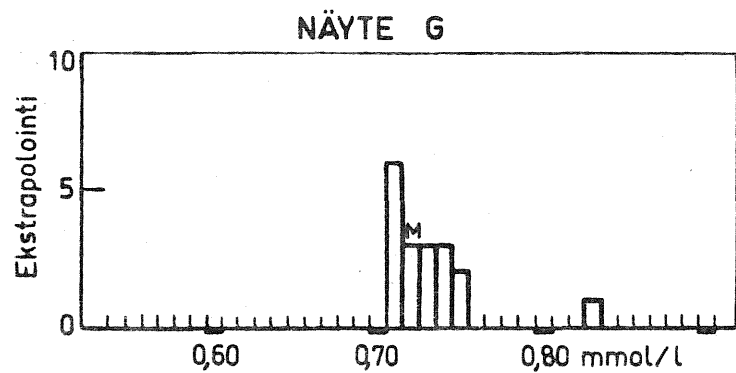


Kuva 1b. Eri menetelmillä analysoitujen alkaliteettinäytteiden histogrammit.

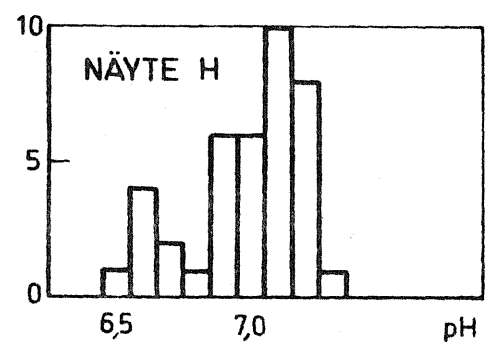
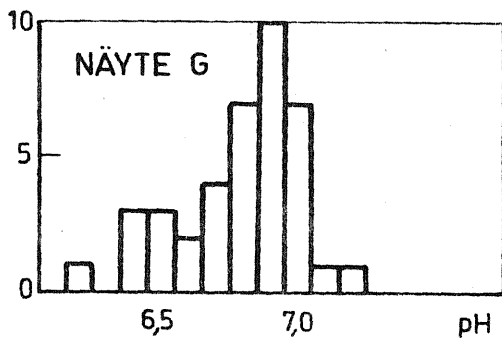
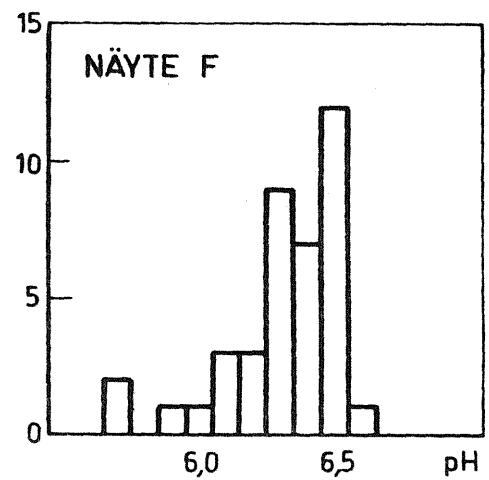
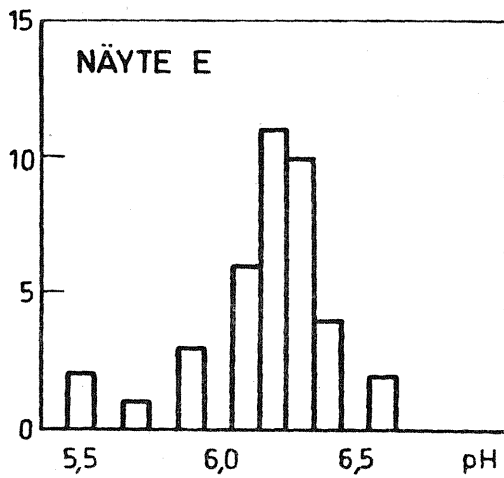
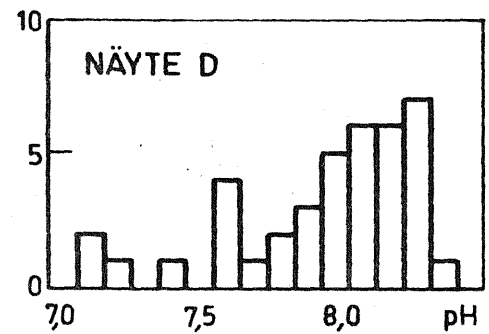
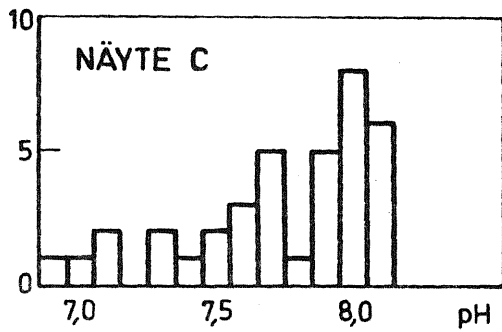
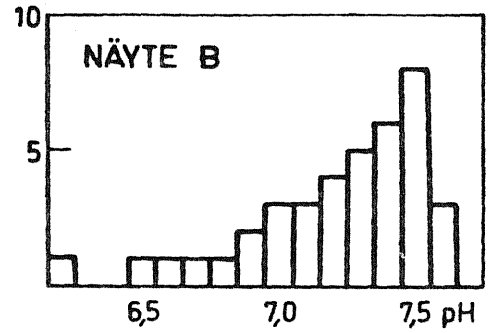
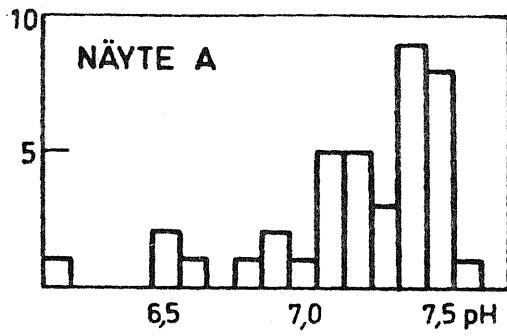




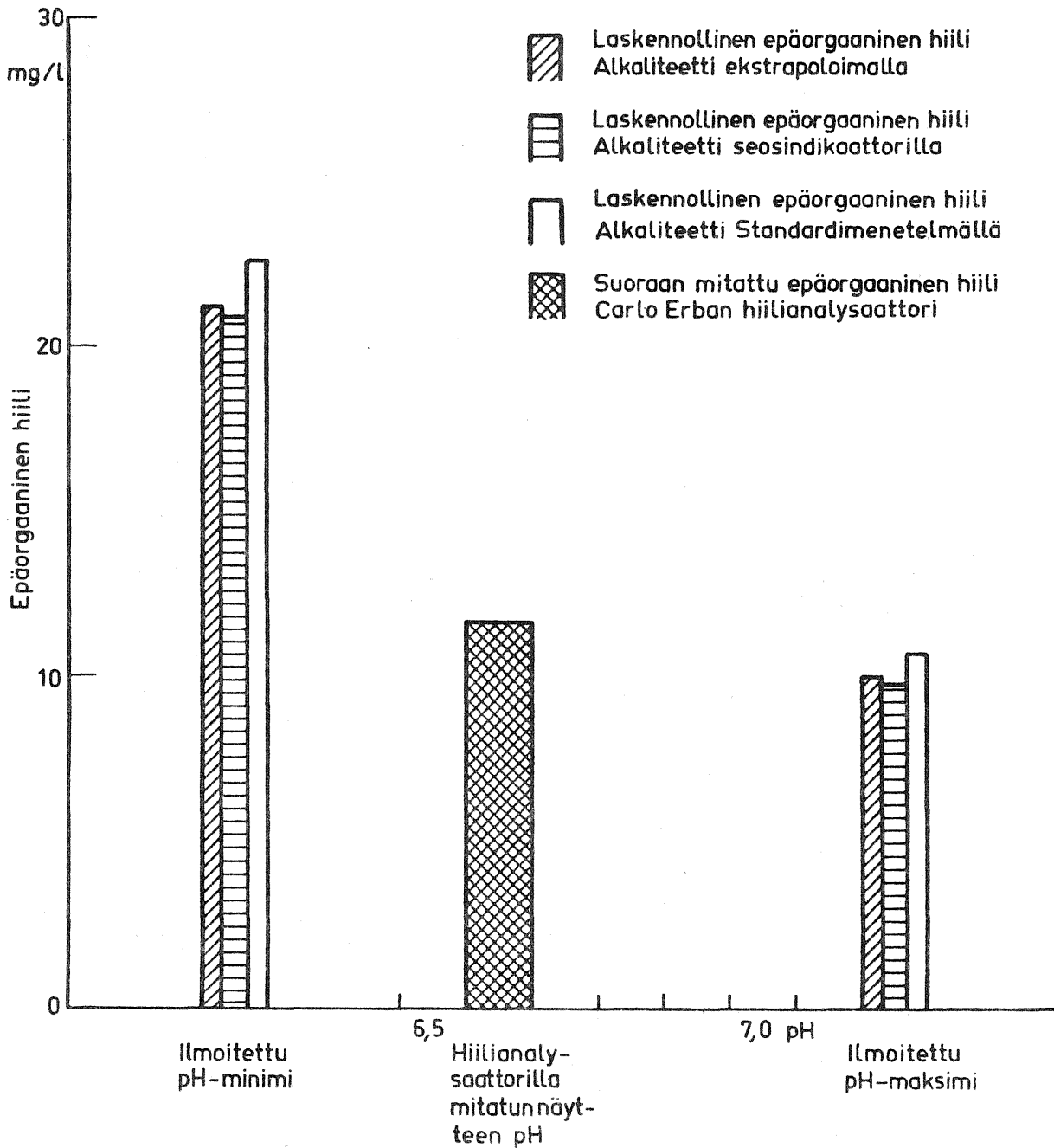
Kuva 1c. Eri menetelmillä analysoitujen alkaliteetti-näytteiden tulosten histogrammit.



Kuva 1d. Eri menetelmillä analysoitujen alkaliteettinäytteiden tulosten histogrammit.



Kuva 2. pH-tulosten jakautuminen alkaliteettinäytteissä mittauspäivänä.



Kuva 3. Laskennollisen ja suoraan mitatun epäorgaanisen hiilen pitoisuuden vertailu Tuusulanjärven näytteessä (25 °C).

Alkaliteetti mmol/l

Menetelmä:SFS 3005 ja NS 4754

LIITE 1

Laboratorion numero	Näytteen tunnus							
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	0,23	0,25	0,83	0,91	0,13	0,15	0,78	0,85
2	0,27	0,26	0,86	0,91	0,17	0,19	0,90	0,84
3	0,24	0,26	0,84	0,92	0,15	0,16	0,79	0,86
4	0,26	0,29	0,84	0,94	0,18	0,21	0,82	0,90
5	0,23	0,25	0,79	0,88	0,14	0,16	0,75	0,82
6	0,23	0,25	0,83	0,90	0,14	0,16	0,76	0,84
7	0,21	0,24	0,82	0,89	0,13	0,15	0,77	0,82
8	0,24	0,26	0,86	0,94	0,14	0,16	0,80	0,87
9	0,22	0,24	0,84	0,89	0,13	0,14	0,77	0,83
10	0,24	0,25	0,83	0,88	0,12	0,12	0,71	0,71
11	0,25	0,26	0,83	0,91	0,15	0,17	0,78	0,85
12	0,23	0,25	0,82	0,90	0,14	0,16	0,77	0,84
13	0,23	0,24	0,80	0,86	0,14	0,15	0,75	0,82
14	0,24	0,26	0,85	0,93	0,15	0,17	0,79	0,87
15	0,24	0,24	0,83	0,91	0,14	0,16	0,78	0,84
16	0,24	0,26	0,84	0,93	0,14	0,16	0,78	0,85
17	0,24	0,25	0,82	0,90	0,14	0,16	0,77	0,84
18	0,22	0,25	0,80	0,85	0,13	0,15	0,71	0,80
19	0,23	0,26	0,82	0,90	0,14	0,17	0,79	0,86
20	0,24	0,26	0,84	0,92	0,15	0,17	0,79	0,86
21	0,21	0,23	0,82	0,90	0,11	0,13	0,75	0,82
22	0,23	0,25	0,84	0,93	0,14	0,15	0,79	0,86
23	0,24	0,27	0,86	0,91	0,15	0,15	0,80	0,85
24	0,24	0,26	0,83	0,89	0,14	0,17	0,78	0,84
25	0,22	0,24	0,81	0,88	0,13	0,15	0,77	0,84
26	0,20	0,21	0,77	0,83	0,11	0,13	0,80	0,86
27	0,25	0,26	0,85	0,92	0,16	0,18	0,79	0,87
28	0,17	0,18	0,76	0,83	0,07	0,09	0,71	0,78
29	0,24	0,25	0,82	0,92	0,15	0,16	0,77	0,86
30	0,19	0,20	0,76	0,83	0,10	0,12	0,73	0,80
31	0,22	0,23	0,81	0,88	0,12	0,14	0,74	0,82
32	0,22	0,24	0,81	0,90	0,14	0,16	0,78	0,83
36	0,24	0,26	0,84	0,91	0,14	0,17	0,78	0,85
37	0,28	0,29	0,95	1,05	0,16	0,18	0,88	0,96
38	0,24	0,26	0,84	0,92	0,15	0,17	0,79	0,86
41	0,25	0,26	0,84	0,92	0,14	0,16	0,77	0,84
n	36	36	36	36	36	36	36	36
$\bar{x}$	0,233	0,249	0,828	0,901	0,138	0,156	0,777	0,842
mediaani	0,24	0,25	0,83	0,91	0,14	0,16	0,78	0,84
vaihteluväli	0,17- 0,28	0,18- 0,29	0,76- 0,95	0,83- 1,05	0,07- 0,18	0,09- 0,21	0,71- 0,90	0,71- 0,96
keski- hajonta (s)	0,020	0,021	0,033	0,033	0,020	0,021	0,038	0,038
vaihtelu- kerroin (%)	9	8	4	4	14	13	5	4

NS 4754

Alkaliteetti mmol/l

Menetelmä: seosindikaattori

LIITE 2

Laboratorion numero	Näytteen tunnus							
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	0,20	0,21	0,80	0,87	0,09	0,12	0,73	0,80
15	0,24	0,25	0,83	0,91	0,13	0,16	0,78	0,82
17	0,20	0,21	0,77	0,84	0,10	0,12	0,69	0,76
18	0,23	0,24	0,80	0,86	0,14	0,15	0,74	0,82
19	0,24	0,23	0,70	0,75	0,15	0,15	0,67	0,81
20	0,22	0,22	0,80	0,88	0,10	0,12	0,73	0,80
22	0,23	0,25	0,83	0,91	0,11	0,13	0,75	0,82
23	0,22	0,24	0,87	0,88	0,13	0,15	0,76	0,83
25	0,21	0,24	0,81	0,88	0,11	0,14	0,76	0,82
28	0,17	0,18	0,72	0,80	0,07	0,09	0,68	0,72
30	0,19	0,21	0,81	0,88	0,10	0,12	0,74	0,82
31	0,21	0,22	0,81	0,89	0,11	0,13	0,74	0,82
33	0,20	0,23	0,81	0,88	0,10	0,12	0,74	0,80
34	0,20	0,21	0,76	0,84	0,09	0,11	0,69	0,64
35	0,22	0,23	0,79	0,88	0,11	0,13	0,73	0,80
36	0,23	0,25	0,83	0,89	0,14	0,17	0,76	0,85
38	0,15	0,17	0,59	0,64	0,08	0,17	0,54	0,59
n	17	17	17	17	17	17	17	17
$\bar{x}$	0,209	0,223	0,784	0,852	0,109	0,134	0,719	0,784
mediaani	0,21	0,23	0,80	0,88	0,11	0,13	0,74	0,81
vaihteluväli	0,15- 0,24	0,17- 0,25	0,59- 0,87	0,64- 0,91	0,07- 0,15	0,09- 0,17	0,54- 0,78	0,59- 0,85
keski- hajonta (s)	0,024	0,023	0,065	0,068	0,022	0,022	0,056	0,070
vaihtelu- kerroin (%)	11	11	8	8	20	17	8	9

Alkaliteetti mmol/l

Menetelmä: Standard Methods 1971, ekstrapolointi  
(pH 4,5 ja 4,2)

LIITE 3

Laboratorion numero	Näytteen tunnus							
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	0,20	0,22	0,81	0,89	0,10	0,12	0,74	0,81
2	0,21	0,20	0,79	0,93	0,13	0,15	0,83	0,77
3	0,20	0,22	0,82	0,90	0,11	0,12	0,75	0,83
4	0,20	0,22	0,80	0,88	0,09	0,12	0,74	0,82
5	0,19	0,21	0,76	0,83	0,10	0,12	0,71	0,78
6	0,18	0,21	0,79	0,86	0,10	0,12	0,71	0,80
7	0,20	0,20	0,80	0,87	0,10	0,12	0,72	0,80
8	0,20	0,22	0,80	0,88	0,10	0,12	0,73	0,80
9	0,20	0,22	0,82	0,88	0,10	0,12	0,75	0,81
10	0,19	0,22	0,80	0,87	0,10	0,12	0,72	0,79
11	0,20	0,23	0,79	0,87	0,11	0,13	0,72	0,77
12	0,20	0,22	0,79	0,87	0,10	0,12	0,73	0,80
13	0,20	0,22	0,78	0,87	0,10	0,13	0,71	0,79
14	0,20	0,22	0,81	0,89	0,11	0,12	0,74	0,81
16	0,21	0,21	0,79	0,88	0,10	0,12	0,73	0,80*)
21	0,20	0,21	0,78	0,84	0,08	0,11	0,71	0,79
26	0,19	0,20	0,78	0,85	0,09	0,11	0,71	0,79
27	0,20	0,22	0,78	0,86	0,11	0,12	0,71	0,79
n	18	18	18	18	18	18	18	18
$\bar{x}$	0,198	0,215	0,794	0,873	0,102	0,122	0,731	0,797
mediaani	0,20	0,22	0,79	0,87	0,10	0,12	0,72	0,80
vaihteluväli	0,18- 0,21	0,20- 0,23	0,76- 0,82	0,83- 0,93	0,08- 0,13	0,11- 0,15	0,71- 0,83	0,77- 0,83
keskihajonta (s)	0,007	0,009	0,015	0,022	0,010	0,009	0,028	0,016
vaihtelukerroin (%)	4	4	2	2	10	7	4	2

\*) Standard Methods, 1980

Alkaliteetti mmol/l

Erilaisia menetelmiä

LIITE 4

Laboratorion numero	Näytteen tunnus							
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	0,20	0,22	0,81	0,89	0,12	0,14	0,76	0,83
20		0,22		0,88		0,12		
21	0,20	0,22	0,82	0,88	0,10	0,11	0,74	0,82
22	0,20	0,22	0,78	0,86	0,10	0,11	0,71	0,79
24	0,22	0,24	0,81	0,88	0,13	0,15	0,75	0,82
29	0,22	0,25	0,82	0,88	0,11	0,14	0,74	0,84
39	0,25	0,23	0,82	0,90	0,10	0,12	0,74	0,81
40	0,21	0,22	0,81	0,89	0,10	0,12	0,73	0,81

Laboratorio	Menetelmä
1	SFS 3005, standardiliuoksen tarkistus näytteen pitoisuusalueella
20	Titrauksen loppupiste konduktometrisesti
21	Titrauksen loppupiste titrauskäyrältä
22	Titrauksen loppupiste pH-arvossa 5,1
24	Titrauksen loppupiste pH-arvossa 4,7
29	DS 253
39	DS 253
40	SS 028139







