

Tiedotus  
Report

**271**

KIRSTI HAAPALA  
RITVA NIEMI  
TAPIO RIIHELÄINEN  
BRITA STARCK

# KEMIALLISEN HAPEN KULUTUKSEN ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ) MÄÄRITTÄMINEN SULJETULLA PUTKIMENETELMÄLLÄ

VERTAILU STANDARDIMENETELMÄÄN

English summary: Determination of oxygen demand,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,  
with the closed tube method. Comparison with the standard method

HELSINKI 1986

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

VESIHALLITUKSEN TIEDOTUKSIA koskevat tilaukset: Valtion painatuskeskus PL 516, 00101 Helsinki,  
puh. (90) 566 01/julkaisutilaukset

ISBN 951-46-9832-0  
ISSN 0355-0745

## SISÄLLYS

	Sivu
ALKUSANAT	4
1. JOHDANTO	5
2. TUTKIMUKSEN TAVOITE	6
3. TUTKIMUS	6
3.1 Osallistujat	6
3.2 Menetelmät	7
3.21 Standardimenetelmä	7
3.22 Suljettu putkimenetelmä	7
3.3 Näytetyypit ja määrittymiset	8
4. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	9
4.1 Tulosten toistettavuus	9
4.2 Korrelaatio standardimenetelmällä ja suljetulla putkimenetelmällä saatujen tulosten välillä	11
4.3 Tulosparien keskiarvojen vertailut	12
4.4 Elohopean käyttö määrittymisessä	18
4.5 Saanto standardimenetelmässä ja tätä vastaavassa suljetussa putkimenetelmässä	19
4.6 Määrittymisraja standardimenetelmässä ja tätä vastaavassa suljetussa putkimenetelmässä	19
5. SULJETUN PUTKIMENETELMÄN ARVIOINTI KÄYTÄNNÖN KANNALTA	21
5.1 Tilan tarve	21
5.2 Ajan käyttö	21
5.3 Työturvallisuus	21
5.4 Jätteet	21
5.5 Kustannukset	22
6. LOPPUPÄÄTELMÄT	22
7. YHTEENVETO	23
8. SUMMARY	24
9. KIRJALLISUUS	25
LIITTEET	26-45

## ALKUSANAT

Esitettävän tutkimuksen tarve syntyi, kun tutkimuksen tekijöille, jotka kaikki ovat vesihallinnon tieteellisen neuvottelukunnan vesianalyysityöryhmän jäseniä, usein esitettiin kysymys: "Voidaanko kaupan olevia COD<sub>Cr</sub>-menetelmän muunnoksia (tutkimuksessa puhutaan suljetuista putkimenetelmistä) käyttää standardimenetelmän SFS 3020 tilalla kemiallisen hapen kulutuksen määrittämisessä?"

Tutkimuksen teko edellytti suuren joukon COD<sub>Cr</sub>-määrittämis-tysten teosta ja yleensäkin määrittämis-tyksen käytännön suorituksen arvioin-neista vastasivat Maija Eurén, vesihallituksen tutkimuslaboratoriosta, Sirkka Laesvuori, Oy Keskuslaboratoriosta ja Kaarlo Puomila, Helsingin kaupungin Vesi- ja viemärlaitoksen vesiensuojelulaboratoriosta. Huolella tehdyt määrittämis-tykset ja monet käytännön työskentelyyn liitty-vät havainnot olivat tärkeitä edellytyksiä johtopäätösten teolle. Hyvin tehdystä työstä edellä mainitut henkilöt todella ansaitsevat kiitoksen.

Tutkimustulosten tilastollisesta käsittelystä vastasivat pääasiassa Ritva Niemi ja Tapio Riiheläinen sekä tutkimustulosten raportoinnista Kirsti Haapala ja Brita Starck.

Helsingissä, tammikuun 31 p:nä 1986

Kirjoittajat

## 1. JOHDANTO

Kemiallisen hapen kulutuksen määrittämiseen COD<sub>Cr</sub>-menetelmällä on käytettävissä vuonna 1979 vahvistettu standardimenetelmä SFS 3020. Menetelmä on yhteispohjoismainen standardimenetelmä. Koska menetelmän olosuhteet määrittelevät orgaanisten yhdisteiden hapettumisasteen, on standardissa sanottu ettei muutetuilla analyysimenetelyillä saatuja tuloksia saa ilmoittaa COD<sub>Cr</sub>-arvoina.

Jo standardimenetelmää laadittaessa oli tiedossa menetelmän käyttöön kohdistuvaa kritiikkiä. Menetelmän huonoina puolina pidettiin ennen kaikkea sen työsuojelullisia riskejä. Jo 1970-luvulla oli kirjallisuudessa esitetty tuloksia pieneen mittakaavaan sovelletuista COD<sub>Cr</sub>-menetelmän muutoksista (mm. Forsberg & Ryding 1975 ja Lindgren & Lindell 1979), mutta laajemmat kokemukset näiden menetelmien käyttökelpoisuudesta olivat vähäiset.

1970-luvun lopulla tulivat markkinoille laitteistot suljetuille putkimenetelmille kemiallisen hapen kulutuksen määrittämisessä. Laitteistojen valmistajat toimittavat myös määrityksessä tarvittavat reaktioputket. Näytemäärä on yleensä 2 ml. Koska menetelmämuunnoksilla näytti olevan monia käytännön etuja verrattuna standardimenetelmään, oli kiinnostus niiden käyttöönottamiseksi erityisesti jätevesitutkimuksissa suuri. Nopeaa käyttöönottoa kuitenkin hillitsivät ruotsalaistutkijoiden (Åkesson & Lind 1983) saamat tutkimustulokset kahdella markkinoilla olevalla valmismenetelmällä. Tutkijat totesivat käytännön etujen vastapainona, että jätevesitutkimuksissa tulosten tarkkuus oli heidän mielestään huonompi suljetulla putkimenetelmällä kuin standardimenetelmällä. Lisäksi tulosten suurta hajontaa ei voitu hyväksyä. On otettava huomioon, että tässä tutkimuksessa käytettiin fotometristä loppumääritystä. Åkesson ja Lind tulivat siihen tulokseen, että suuria COD-arvoja analysoitaessa saatiin liian suuria tuloksia, kun taas pieniä COD-arvoja analysoitessa pienempiä tuloksia kuin standardimenetelmällä. Tutkijoiden mielestä suljettuja putkimenetelmiä valmiina ostettavine reagensseineen voitiin käyttää

sisäiseen käyttötarkkailuun, mutta laajempaan käyttöön, esimerkiksi päästöjen valvonnassa ei tutkimuksen perusteella näyttänyt olevan edellytyksiä.

Åkessonin ja Lindin aineisto oli varsin suppea. Tutkijat itse esittivät, että laajempi tutkimus olisi välttämätön, ennenkuin uudet putkimenetelmät voitaisiin hyväksyä esimerkiksi päästöjen valvontaan. Edelliseen pohjautuen oheisen tutkimuksen tekijät ryhtyivät keräämään laajempaa tutkimusaineistoa kannanoton muodostamiseksi suljetuilla putkimenetelmillä ja standardimenetelmällä saatavien COD<sub>Cr</sub>-tulosten vertailukelpoisuudesta. Tutkimuksen jo ollessa käynnissä ilmestyi vuonna 1985 Standard Methods for Waters and Wastewaters-kirjan 16. painos. Tähän kirjaan oli nyt ensimmäisen kerran hyväksytty kaksi menetelmää suljettuja putkia käyttäen (titrimetrinen ja fotometrinen), mikä oli osoitus näiden menetelmien yleisestä hyväksymisestä Yhdysvalloissa.

## 2. TUTKIMUKSEN TAVOITE

Suoritetun tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää suljetulla putkimenetelmällä ja standardimenetelmällä saatujen tulosten vertailukelpoisuus määritettäessä kemiallista hapen kulutusta dikromaattia käyttäen.

Mikäli tulokset voitaisiin katsoa vertailukelpoisiksi, asetettiin lisätavoitteeksi laatia menetelmäohje. Yhtenäisen ohjeen käytön avulla voitaisiin menetelmän käytöstä saada riittävästi kokemusta ennenkuin menetelmästä laadittaisiin standardi.

## 3. TUTKIMUS

### 3.1 Osallistujat

Mahdollisimman monipuolisten näytteiden saamiseksi helposti mukaan tutkimukseen ja eri laboratorioiden kokemusten keräämiseksi, tutkimukseen tulivat mukaan Oy Keskuslaboratorio (pääasiassa metsäteollisuuden jätevesinäytteitä), Helsingin kaupungin Vesi- ja viemärilaitoksen vesiensuojelulaboratorio (puhdistamoille tulevat ja lähtevät jätevedet) ja vesihallituksen tutkimuslaboratorio (teollisuusjätevedet ja vastaanottavat vesistöt).

## 3.2 Menetelmät

### 3.21 Standardimenetelmä

Referenssimenetelmänä oli standardi SFS 3020. Standardimenetelmässä 10 ml näytettä keitetään lämpötilassa 150°C kaksi tuntia pystyjäähdyttäjällä varustetussa astiassa rikkihappoisessa liuoksessa, joka sisältää tunnetun määrän kaliumdikromaattia. Kloridi-ionien aiheuttamaa häiriötä pyritään vähentämään elohopeasulfaattilisäyksellä. Orgaanisten yhdisteiden hajoamista tehostetaan hopeakatalysaattorin avulla. Näytteessä oleva orgaaninen aine pelkistää osan dikromaatista. Jäljelle jäävä osa määritetään titraamalla rauta(III)liuoksella.

Määrityksessä tarvitaan keittolaitteisto ja siihen sopiva lämmönlähde. Titraus edellyttää byrettiä, jota voidaan lukea 0,05 millilitran tarkkuudella.

Määritys tehdään vetokaapissa siinä käytettyjen myrkyllisten ja/tai syövyttävien reagenssien takia (elohopeasulfaatti, hopeasulfaatti, kaliumdikromaatti, väkevä rikkihappo). Jätteet on kerättävä, käsiteltävä ja toimitettava ongelmajätelaitokselle.

### 3.22 Suljettu putkimenetelmä

Putkimenetelmien periaatteet ovat samat kuin standardimenetelmän, mutta määritys tapahtuu pienemmässä mittakaavassa kuin standardimenetelmässä (menetelmästä on käytetty nimeä semimikromenetelmä). Reaktioputkia reagensseineen saa ostaa valmiina kahdelle mittausalueelle, 0-150 mg/l ja 0-1500 mg/l. Reagenssien koostumus seuraa Hach:in putkissa Standard Methods-kirjan (1985) ohjetta. Tämä kuitenkin poikkeaa reagenssien pitoisuuksien osalta suomalaisesta standardimenetelmästä. Jotta reagenssien välinen ero ei olisi häirinnyt tulosten vertailukelpoisuutta, tehtiin suurin osa tutkimuksessa käytetyistä reaktioputkista itse käyttäen yhtä viidesosaa standardimenetelmän reagenssimääristä. Käytetty näytemäärä oli tällöin 2,0 ml.

Koska näytemäärä oli verrattain pieni ottaen huomioon, että näytteet olivat pääasiassa jätevesiä, kiinnitettiin näytteen mittaamiseen erityistä huomiota.

Näytteet hapetettiin suljetuissa putkissa pienessä polttokennossa, jonka lämpötila oli 150 °C. Polttokennoston mahtui 16 näyteputkea. Ylimäärä dikromaattia määritettiin titraamalla suoraan reaktioputkessa käyttäen automaattibyrettiä (lukematarkkuus 0,01 ml). Titrauksen aikana näytettä sekoitettiin teflonpäällysteisellä (15 mm) magneettisauvalla magneettisekoittajan avulla.

Mikäli määrittämisen loppupiste halutaan mitata fotometrisesti, valmistajalta on saatavissa tarkoitukseen fotometrejä. Tässä tutkimuksessa näitä ei kuitenkaan käytetty. Fotometristä menettelyä käytettäessä mittaukset tehtiin Elko II-suodatinfotometrillä.

### 3.22 Suljettu putkimenetelmä, Lange (Dr Lange)

Tätä menetelmää testattaessa käytettiin ainoastaan valmiina ostettuja reagenssiputkia. Putkia on kahdelle mittausalueelle: 15-180 mg/l ja 150-1000 mg/l. Reagenssien koostumus on erilainen kuin mitä suomalaisessa standardimenetelmässä on esitetty. Elohopeasulfaattireagenssin lisäys tehdään erikseen. Polttokennoston (148°C) mahtuu 16 putkea.

Loppupiste määritetään tässä menetelmässä fotometrisesti systeemiin kuuluvan suodatinfotometrin avulla aallonpituuksilla 435 nm pienille hapenkulutusarvoille ja 620 nm suuremmille kulutuksille. Loppumäärittämisen teko titraamalla ei ollut mahdollista menetelmässä käytettyjen putkien pienen koon takia.

### 3.3 Näytetyypit ja määritykset

COD<sub>Cr</sub>-menetelmä soveltuu erityisesti jätevesien kemiallisen hapen kulutuksen määrittämiseen. Niinpä tutkimuksessa nollanäytteiden ja tunnetun kontrollinäytteen ohella testattiin lähinnä erilaisia jätevesiä. Näiden ohella näytteinä oli jonkun verran luonnonvesiä. Tutkimuksen helpottamiseksi pyrittiin siihen, että testaukseen valittiin sellaisia tutkimukseen osallistuneisiin laboratorioihin



tulevia näytteitä, joista oli pyydetty COD<sub>Cr</sub>-määritys. Jätevesinäytteet olivat pääasiassa joko metsäteollisuuden jätevesiä tai kunnallisia jätevesiä. Näytteiden koostumusta ei tätä tutkimusta silmällä pitäen selvitetty, lukuunottamatta joitakin kloridipitoisuuden määrittäyksiä.

Suurin vertailu tehtiin mittaamalla näytteitä standardimenetelmällä ja itse valmistettuja Hach:in putkia käyttäen suljetulla titrimetrisellä putkimenetelmällä. Nämä menetelmät erosivat toisistaan paitsi laitteistojen osalta lähinnä, siten että Hach:in menetelmässä näyte- ja reagenssimäärät olivat yksi viidesosa standardimenetelmässä käytetyistä määristä.

Fotometrisillä COD<sub>Cr</sub>-menetelmän muunnoksilla saatuja tuloksia verrattiin toisaalta standardimenetelmän ja toisaalta Hach:in titrimetrisen putkimenetelmän tuloksiin.

Elohopeasuolan käyttöä standardimenetelmässä on myös arvoiteltu. Mahdollisuudet elohopealisäyksen poisjättämiseksi selvitettiin mittaamalla 42 näytteen kemiallinen hapen kulutus Hach:in menetelmällä joko elohopealisäystä käyttäen tai ilman. Näytetyypit selviävät liitteessä 6.

#### 4. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Liitteeseen 1 on koottu kaikki erilaisista näytteistä saadut kemiallisen hapen kulutuksen tulokset eri menetelmillä. Näytteitä oli 133 ja niistä saatiin 539 tulosta. Määritykset pyrittiin aina tekemään rinnakkaismäärityksinä. Tilastollista käsittelyä varten tulokset ryhmiteltiin kolmeen alueeseen: <150, 150-700 ja >700 mg/l.

##### 4.1 Tulosten toistettavuus

Rinnakkaistulosten välistä hajontaa voidaan tutkia arvioimalla prosentuaalista poikkeamaa keskiarvosta edellä esitetyillä tulosalueilla. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Keskimääräiset prosentuaaliset hajonnat COD<sub>Cr</sub>-standardimenetelmässä ja suljetussa putkimenetelmässä (standardireagenssit) kahdessa laboratoriossa ja F-testin tulokset

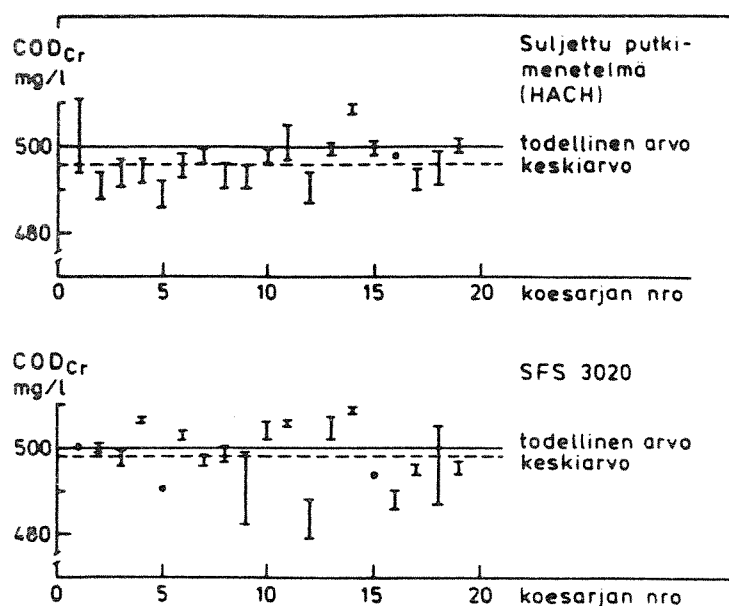
Laboratorio	Mittausalue	n	Keskimääräinen prosentuaalinen ero keskiarvosta		Eroavatko menetelmien hajonnat (F-testi)
			$\bar{r}$ % SFS	$\bar{r}$ % Hach	
1	<150	31	14,9	7,9	kyllä
1	150-700	36	5,2	3,5	kyllä
2	150-700	10	2,1	2,9	ei eroa
1+2	150-700	46	4,5	3,4	
1	>700	21	2,8	3,2	ei eroa
2	>700	35	2,1	2,1	ei eroa
1+2	>700	56	2,4	2,5	
1	500(tarkistus)	19	0,84	1,0	kyllä

Prosentuaalinen poikkeama keskiarvosta pieneni tulosten suureudessa. Alueella <150 mg/l saatiin molemmilla menetelmillä huonoin toistettavuus ja F-testiä käyttäen myös eroa menetelmien hajonnoille. COD<sub>Cr</sub>-menetelmässä toistettavuus on erityisesti riippuvainen työntekijän tottumuksesta ja työskentelytavoista. Mahdollisesti näytteen annosteluvälineet ovat olleet tarkempia suljetussa putkimenetelmässä. Suuremmissa hapen kulutusarvoissa mahdollisen annosteluvirheen vaikutus ei ole yhtä merkittävä.

Tarkistusliuokselle (kaliumvetyftalaatille), 500 mg/l, voidaan arvioida keskihajonnat pitemmällä aikavälillä molemmilla menetelmillä (liite 2). Tulokseksi saadaan  $s_{SFS} \approx 6,6$  ja  $s_{Hach} \approx 5,1$ . Verrattaessa edellisten hajontojen avulla saatavaa F arvoa taulukkoarvoon, voidaan todeta, että 95 prosentin todennäköisyydellä keskihajonnoissa on eroa. Tässä tapauksessa saatiin hiukan pienempi suhteellinen keskihajonta,  $s_r$  (Hach) 1,0 %,

suljetulla putkimenetelmällä kuin SFS-menetelmällä,  $s_r(\text{SFS}) \sim 1,3 \%$ . Tämä voidaan ehkä myös päätellä kuvasta 1, jossa tarkistusliuoksen tulokset molemmilla menetelmillä on esitetty. Se, että suhteellinen poikkeama ( $\bar{r}$ ) (liite 2) keskiarvosta on pienempi SFS-menetelmässä selittyy, kun tarkastellaan tulosten jakautumista molemmissa menetelmissä seuraavasti:

	$\bar{r}_{\text{SFS}}$	$\bar{r}_{\text{Hach}}$
0	1	1
0,1-1	13	5
>1	3	11



Kuva 1. Tarkistusliuoksen (500 mg/l) rinnakkaisnäytteiden tulokset tutkimuksen aikana suljetulla putkimenetelmällä ja SFS-standardilla.

Yleisesti voidaan todeta verrattaessa suljettua putkimenetelmää (standardireagenssit, Hach) standardimenetelmään, että tulosten toistettavuus on yhtä hyvä ja joissakin tapauksissa jopa parempi kuin standardimenetelmässä.

#### 4.2 Korrelaatio standardimenetelmällä ja suljetulla putkimenetelmällä saatujen tulosten välillä

Kuvissa 2 ja 3 on esitetty suljettujen putkimenetelmien (Hach ja Lange) ja standardimenetelmällä saatujen tulosten väliset korrelaati-

tiosuorat ja kuvassa 4 molempien putkimenetelmien tulosten välinen korrelaatio. Korrelaatiokertoimet ja vapausasteet koko aineistolle olivat seuraavat:

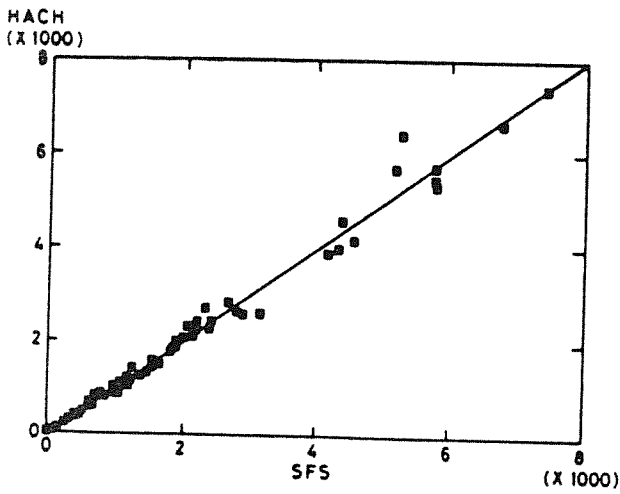
	<u>r</u>	<u>df</u>
Suljettu putkimenetelmä/Hach-SFS 3020	0,994	132
Suljettu putkimenetelmä/Lange-SFS 3020	0,988	40
Suljettu putkimenetelmä/Lange-suljettu putkimenetelmä/Hach	0,988	40

Liitteessä 3 on esitetty samojen tulosten väliset korrelaatiot eri mittausalueilla.

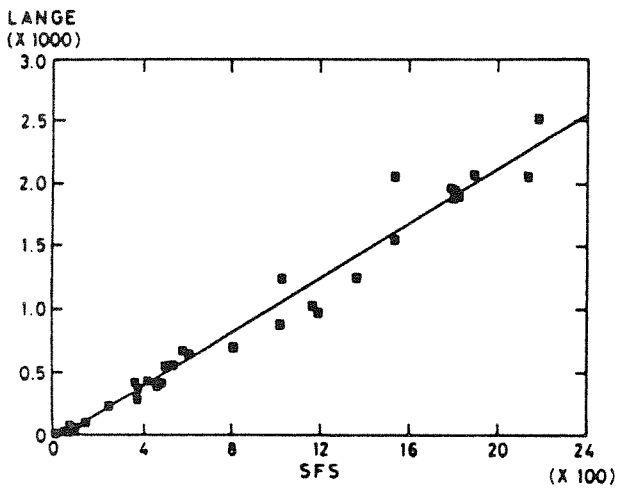
Kaikkien parittain tutkittujen menetelmien tulokset korreloivat hyvin. Tämä ei kuitenkaan todista, että eri menetelmillä saadut tulokset ovat yhtäpitäviä. Muutamissa tapauksissa korrelaatiosuorat eivät kulje origon kautta (esim. kuvat 3 ja 4). Tämä viittaa siihen, että tuloksissa on systemaattista eroa. Tulosten yhtäpitävyyttä on testattava muilla menetelmillä.

#### 4.3 Tulosparien keskiarvojen vertailut

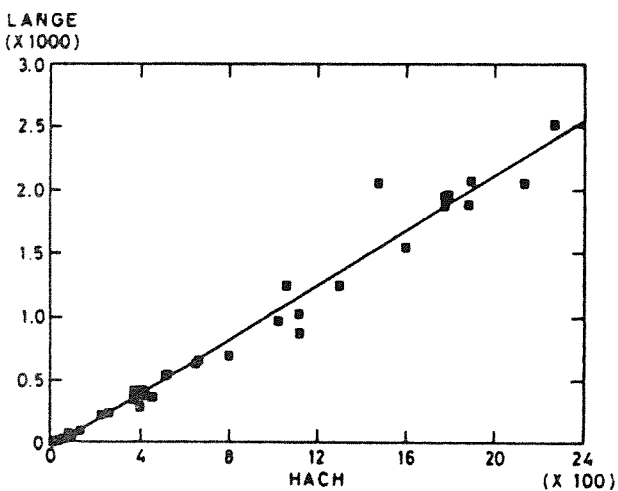
Tulosparien keskiarvojen välisiä eroja testattiin "Box- and Whisker Plot"-graafisella menetelmällä. SFS-menetelmän keskiarvot jaettiin tutkittavan menetelmän keskiarvoilla. Tällä tavalla saadut jakoluvut järjestettiin kvartiileihin. Laatikko osoittaa kahden keskimmäisen kvartiilin (50 %) sijainnin. Laatikossa oleva viiva on jakolukujen mediaani. Sivusuuntiin vedettyjen viivojen eli "viiksien" pituudet ovat korkeintaan 1,5 kertaa laatikon leveys. Arvot, jotka sijoittuvat tätä kauemmaksi (outliers), esitetään pisteinä. Kuvassa 5 on verrattu standardimenetelmän ja Hach-menetelmän tuloksia, kuvassa 6 vastaavasti standardimenetelmän ja Lange-menetelmän ja kuvassa 7 Hach-menetelmän ja Lange-menetelmän tuloksia graafisesti esitettyinä.



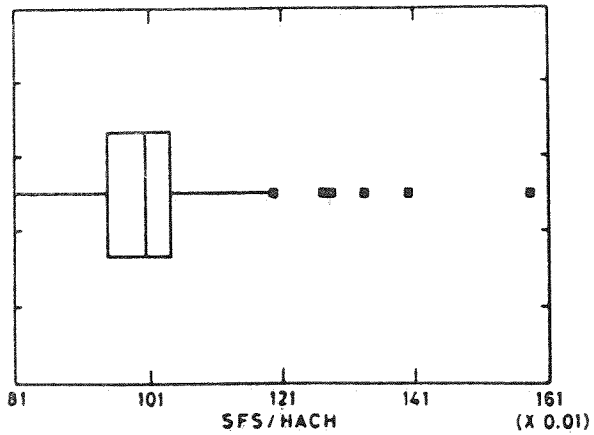
Kuva 2. Suljetulla putkimenetelmällä (standardireagenssit, Hach) ja standardimenetelmällä saatujen  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -tulosten välinen korrelaatio



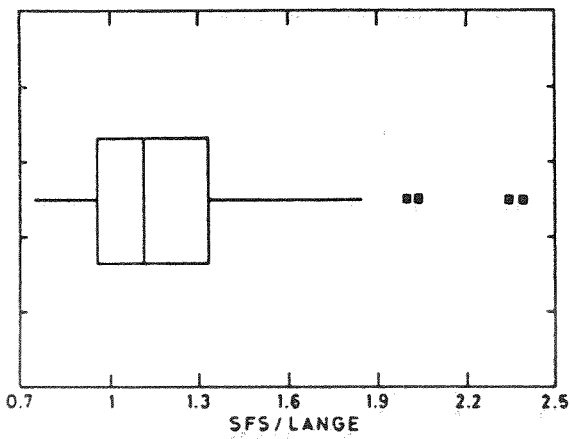
Kuva 3. Suljetulla putkimenetelmällä (valmisputket, Lange) ja standardimenetelmällä saatujen  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -tulosten välinen korrelaatio



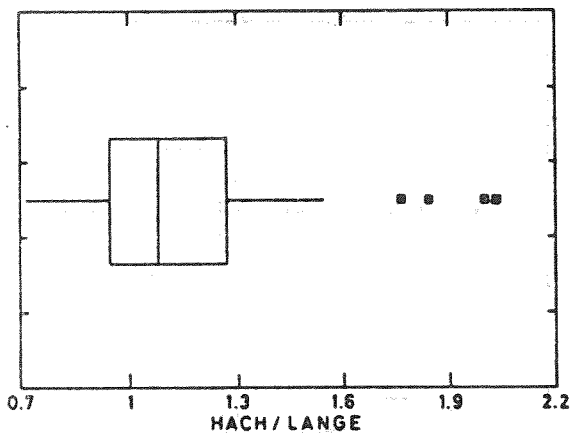
Kuva 4. Suljetuilla putkimenetelmillä (Hach, standardireagenssit ja Lange, valmisputket) saatujen  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -tulosten välinen korrelaatio



Kuva 5. SFS-menetelmällä ja suljetulla putkimenetelmällä (Hach, standardireagenssit) saatujen  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -tulosten vertailu "Box- and Whisker Plot"-menetelmällä



Kuva 6. SFS-menetelmällä ja suljetulla putkimenetelmällä (Lange, valmisputket) saatujen  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -tulosten vertailu "Box- and Whisker Plot"-menetelmällä



Kuva 7. Suljetuilla putkimenetelmällä (Hach, standardireagenssit ja Lange, valmisputket) saatujen  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -tulosten vertailu "Box and Whisker Plot"-menetelmällä

Liitteessä 4 samat tulokset on esitetty mittausalueittain. Tauluk-  
koon 2 on koottu "Box- and Whisker Plot"-käsittelyn tulokset.

Taulukko 2. Tutkituilla COD<sub>Cr</sub>-menetelmillä saatujen tulosten yhtä-  
pitävyyden testaus "Box- and Whisker Plot"-menetelmällä

Menetelmät	Mittausalue (mg/l)	Mediaani	Outliers	n
SFS/Hach	<150	1,00	7	88
	150-700	1,01	5	46
	>700	1,00	0	56
	koko aineisto	1,00	6	133
SFS/Lange	<150	1,68	0	13
	150-700	1,04	0	13
	>700	0,96	0	15
	koko aineisto	1,11	4	41
Hach/Lange	<150	1,51	0	13
	150-700	1,02	1	13
	>700	1,00	1	15
	Koko aineisto	1,08	4	41

Paras yhteensopivuus on tuloksilla kuvassa 5 eli standardimenetelmällä ja Hach:in suljetulla putkimenetelmällä (standardireagenssit) saaduilla tuloksilla. Mediaani on yksi ja 50 % tuloksista sijaitsee varsin kapeissa laatikoissa, joten "viikset" ovat myös lyhyet. Kuudessa tapauksessa (4 prosentissa tapauksista) vertailtavuus on ollut huono, mutta ottaen huomioon näytteiden laadun, tätä voidaan pitää kohtuullisena.

Verrattaessa Langen suljettua putkimenetelmää sekä SFS-menetelmään että Hach:in menetelmään voidaan todeta, että mediaanit poikkeavat yhdestä ja jakoluvut hajaantuvat laajemmille alueille. Langen menetelmässä loppumääritys on fotometrinen ja reagenssien koostumus poikkeaa vertailumenetelmistä, joten on luonnollista, että tulosten vertailtavuus huononee.

Tulosparien keskiarvojen väliseen vertailuun käytettiin myös t-testiä huolimatta pienimmällä pitoisuusalueella havaituista eroista testat-

tavien menetelmien tulosten hajonnassa. Parittaisella t-testillä saadut tulokset on koottu taulukkoon 3.

Taulukko 3. Parittaisella t-testillä saadut tulokset COD<sub>Cr</sub>-menetelmien vertailussa

Menetelmät	Mittausalue mg/l	Keskiarvot		Df	t
		$\bar{x}/\bar{y}$	mg/l		
SFS 3020/Hach	<150	80/78		30	1,09
	150-700	400/400		45	0,74
	>700	2330/2350		55	0,40
SFS 3020/Lange	<150	77/47		12	5,79***
	150-700	430/420		12	0,62
	>700	1540/1600		14	1,09
Hach/Lange	<150	71/47		12	6,73***
	150-700	430/420		12	1,13
	>700	1530/1600		14	1,37

\*\*\* menetelmien antamat tulokset eroavat erittäin merkittävästi.

Aineistojen keskiarvojen ja t-testin perusteella voidaan myös tehdä johtopäätös, että Hach:in suljetulla putkimeentelmällä standardireagensseja käyttäen saatiin SFS-menetelmän kanssa vertailukelpoisia mittaustuloksia kaikilla pitoisuusalueilla.

Verrattaessa Langen fotometrisen suljetun putkimenetelmän antamia tuloksia standardimenetelmän ja Hach:in menetelmän tuloksiin ongelmalliseksi osoittautui pieni pitoisuusalue, <150 mg/l. Edellä jo todettiin, että rinnakkaisnäytteiden välinen hajonta saattaa tällä alueella olla suuri. Huolimatta hyvästä korrelaatiosta menetelmien välillä tulokset saattavat edustaa väärää tasoa. Langen menetelmässä on tällä mittausalueella väkevyydeltään erilaiset reagenssit. Eräänä syynä havaittuun eroon voi olla valmiina ostettujen reaktioputkien vanheneminen. Asiaa tarkistettiin hankkimalla uusia reaktioputkia ja tekemällä muutamia pistokokeita pienimmällä mittausalueella. Uusia putkia käytettäessä ei enää havaittu vastaavaa eroa SFS-menetelmän ja Langen menetelmän pienten tulosten välillä.



Sen, ettei määrittämisen loppuvaiheen tekeminen fotometrisesti ole yleispätevä menettely osoitti vertailu, jossa metsäteollisuuden näytteiden kemiallinen hapen kulutus mitattiin standardimenetelmällä ja suljetulla Hach'in putkimenetelmällä standardireagenssejä ja fotometristä määrittämisen loppuvaihetta käyttäen. Tulokset tästä vertailusta on esitetty liitteessä 5.

Hajonnat rinnakkaisnäytteiden tulosten välillä olivat tässä osatutkimuksessa selvästi suurempia suljetulla putkimenetelmällä, jossa loppumäärittäminen tehtiin fotometrisesti, kuin standardimenetelmällä. Tämä johtui siitä, että näytteet eivät olleet optisesti kirkkaita hapetuksen jälkeen.

Yhteenvetona eri menetelmillä saatujen rinnakkaisnäytteiden keskiarvojen välisestä vertailukelpoisuudesta voidaan todeta seuraavaa:

- Suljetulla putkimenetelmällä saadaan kemiallisen hapen kulutuksen määrittämisessä standardimenetelmän tulosten kanssa vertailukelpoisia tuloksia, kun määrittäminen tehdään samoilla reagensseillä kuin standardimenetelmässä vain tilavuuksia pienentäen.
- Mahdollisimman hyvän vertailukelpoisuuden saavuttaminen erilaisten vesien analysoinnissa suljetun putkimenetelmän ja standardimenetelmän välillä edellyttää paitsi samojen reagenssien käyttöä myös titrimetristä määrittämisen loppuvaihetta. Fotometristä loppumäärittäystä voidaan käyttää vain silloin, kun näytteet hapetusvaiheen jälkeen ovat optisesti kirkkaita.
- Valmiina ostettuihin reaktioputkiin liittyy eräitä epävarmuustekijöitä kuten esimerkiksi putkien säilyvyys. Tästä syystä ei voida olla varmoja, että saadaan standardimenetelmän kanssa vertailukelpoisia tuloksia. Varsinkin pienille pitoisuuksille (<150 mg/l) tarkoitetuilla putkilla on saatu väärää tulostasoa edustavia tuloksia.

#### 4.4 Elohopean käyttö määrittämisessä

Elohopeasulfaatin käytön välttämättömyyttä määrittämisessä testattiin suljetulla putkimenetelmällä lisäämällä toiseen näytepariin elohopeareagenssia ja jättämällä toisesta reagenssi pois. Testattavat näytteet olivat asumajätevesiä, metsäteollisuuden jätevesiä ja kontrollinäytteitä, joihin oli lisätty tunnettuja määriä kloridia. Kloridipitoisuudet mitattiin testinäytteistä. Tulokset on esitetty liitteessä 6. Taulukossa 4 on esitetty elohopealisäyksen vaikutus COD<sub>Cr</sub>-arvoon eri kloridipitoisuuksissa.

Taulukko 4. Elohopealisäyksen vaikutus COD<sub>Cr</sub>-arvoon eri kloridipitoisuuksissa

Näyte	Cl-lisäys	COD <sub>Cr</sub>	
		ilman Hg-lisäystä alkuarvo mg/l	Hg-lisäys alkuarvo mg/l
Kokooma- näyte	0	282	267
	100		1,05
	500		1,15
	1000		1,19
	1500		1,26
tarkistus- liuos, 250	0	252	253
	100		1,08
	500		1,21
	1000		1,25
	1500		1,32

Kloridi vaikuttaa COD<sub>Cr</sub>-arvoon suurentavasti ellei elohopeasuolaa lisätä. Elohopea sitoo kloridin niin, että sen vaikutus alkaa tulla tuloksissa vasta pitoisuudessa 1500 mg/l. SFS-menetelmän mukaan menetelmää ei voida käyttää, jos kloridipitoisuus on suurempi kuin 2000 mg/l.

Vertailututkimuksen perusteella voidaan todeta, että kun tarkistusnäytteissä on orgaanista ainetta, mutta ei kloridia, saadaan varsin vertailukelpoisia tuloksia, oli sitten käytetty elohopealisäystä tai ei. Tilanne ei kuitenkaan todellisten näytteiden osalta ole sama. Yleensä tulokset ovat suurempia tehtäessä määrittystä ilman elohopealisäystä, vaikka näytteen kloridipitoisuus olisikin pieni. Lisäksi tulosten hajonta pienenee elohopealisäystä käytettäessä. Kemiallista hapen kulutusta määritettäessä mitataan harvoin kloridia, joten tästäkin syystä näyttää parhaalta ratkaisulta aina käyttää elohopeasulfaattilisäystä.

#### 4.5 Saanto standardimenetelmässä ja tätä vastaavassa suljetussa putkimenetelmässä

Liitteessä 2 on esitetty tarkistusliuoksen tulokset, jotka saatiin SFS-menetelmällä ja suljetulla putkimenetelmällä. Taulukkoon 5 on koottu kaikkien tulosten keskiarvot, tulosten vaihteluvälit ja saannot.

Taulukko 5. Yhteenveto tarkistusliuoksen COD<sub>Cr</sub>-tuloksista SFS-menetelmällä ja suljetulla putkimenetelmällä (Hach, standardireagenssit)

Menetelmä	Keskiarvo mg/l	Alue mg/l	Saanto	
			% teoreettisesta arvosta	alue
SFS 3020	498	482-508	99,6	96,4-101,6
Hach	496	486-511	99,2	97,2-102,2

SFS-menetelmän mukaan hapetusprosentin on oltava suurempi kuin 96 % teoreettisesta arvosta. Kaikki tulokset ovat suurempia kuin 96 % ja keskiarvot ovat suurempia kuin 99 %, joten molemmat menetelmät täyttävät ehdon ja hapetusprosentit ovat käytännöllisesti katsottuna samat.

#### 4.6 Määrittäysraja standardimenetelmässä ja tätä vastaavassa suljetussa menetelmässä

Määrittäyksen alaraja on yleensä laboratoriokohtainen ja usein myös

työntekijäkohtainen. Yksi tapa määrittämissä saamiseksi on, että se pyritään arvioimaan kunkin määrittämissarjan yhteydessä tehtyjen nollanäytteen hajonnasta. Liitteessä 7 on esitetty 20 määrittämissarjan nollanäytteen sekä standardimenetelmällä että suljetulla putkimenetelmällä.

Nollanäytteen perusteella määrittämissraja lasketaan seuraavasti:

$$DL = t_{0,95} (f) \cdot 2 \cdot s_N \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$$

Tässä  $n$  on keskihajonnan,  $s_N$ , laskemisessa käytettyjen analyysisarjojen rinnakkaisten nollanäytteen lukumäärä.  $t_{0,95}$ , joka riippuu vapausasteiden määrästä ( $f =$  kaikkien tulosten määrä  $- 1$ ) on löydettävissä  $t$ -jakauman taulukosta. Käyttämällä liitteessä 7 saatuja tuloksia saadaan määrittämissrajoiksi tässä tapauksessa SFS-menetelmässä 12 mg/l ja suljetussa putkimenetelmässä 20 mg/l.

Jos dikromaattiliuoksen konsentraatio standardimenetelmässä on 0,04 mol/l ja rauta(II)liuoksen 0,07 mol/l niin 5,0 ml dikromaattiliuosta kuluttaa 17,14 ml rautaliuosta. Keskiarvo 40 titrauksesta oli  $17,12 \pm 0,14$  ml rautaliuoksen konsentraation ollessa  $0,070 \pm 0,001$  mol/l. Keskiarvojen hajonta oli siis alle prosentin. Hach'in menetelmässä teoreettinen kulutus olisi ollut 3,43 ml. Keskiarvoksi saatiin  $3,41 \pm 0,025$  ml eli tässäkin tapauksessa hajonta oli alle prosentin. Rinnakkaismäärittämissien titraustulosten erotus oli standardimenetelmässä keskimäärin 0,06 ml ja Hach'in menetelmässä 0,02 ml eli molemmissa tapauksissa lähellä byrettien lukematarkkuutta (0,05 ja 0,01 ml).

Edellä lasketut määrittämissrajat ovat siten hyvin lähellä sitä, mihin teoreettisesti voidaan päästä. Käytännössä näitä määrittämissrajoja on vaikea saavuttaa. Tämä on pääteltävissä mm. laimean tarkistusliuoksen  $COD_{Cr}$ -tulosten (50 mg/l) hajonnasta (liite 6). Rinnakkaismäärittämissien suhteellinen ero keskiarvosta on tässä pitoisuudessa Hach'in menetelmässä n. 7 %, kun se pitoisuudessa 500 mg/l on 1 %. Kokemuksen pohjalta on arvioitavissa, että realistinen määrittämissraja molemmille menetelmille on alueella 30...50 mg/l.

## 5. SULJETUN PUTKIMENETELMÄN ARVIOINTI KÄYTÄNNÖN KANNALTA

Käytännön kannalta suljetulla putkimenetelmällä on monta etua, kuten seuraavassa huomataan. Näihin ovat myös Åkesson ja Lind (1983) viittanneet.

### 5.1 Tilan tarve

Standardimenetelmän hapetuslaitteisto jäähdyttäjineen vaatii suuren tilan vetokaapissa. Suljetun putkimenetelmän pienet polttokennot tarvitsevat vain vähän tilaa. Hapetus voitaisiin periaatteessa tehdä laboratoriotilassa ellei riskiä putkien särkymiselle olisi. Viimeksi mainitusta syystä johtuen hapetus kuitenkin suositellaan tehtäväksi vetokaapissa.

### 5.2 Ajan käyttö

Suljetussa putkimenetelmässä reaktioputket voidaan valmistaa kerrallaan viikon tarvetta varten. Reagenssien valmistukseen ja jätteiden käsittelyyn menee Hach:in menetelmässä vähemmän aikaa, koska reagenssitilavuudet ovat vain viidesosa standardimenetelmän tilavuuksista.

### 5.3 Työturvallisuus

Työntekijän kannalta suljettu putkimenetelmä on huomattavasti turvallisempi kuin standardimenetelmä. Hapetushan tapahtuu suljetussa putkessa, ja käsiteltävien haitallisten aineiden määrät ovat huomattavasti pienemmät kuin aikaisemmin. Myös ergonomisesti suljettu putkimenetelmä on työntekijälle mukavampi.

### 5.4 Jätteet

Koska menetelmässä käytetään ympäristölle vaarallisia aineita, määrityksen jätteiden keruu ja käsittely on edelleen välttämätöntä. Melkoinen etu on kuitenkin jätteiden määrän väheneminen yhteen viidesosaan verrattuna standardimenetelmään.

## 5.5 Kustannukset

Kustannukset sekä suljetussa putkimenetelmässä että standardimenetelmässä riippuvat käytettyjen lämmönlähteiden ja titrauslaitteistojen hinnoista. Jos suljetussa putkimenetelmässä seurataan standardimenetelmän suoritusohjetta, kustannuksissa ei ole merkittäviä eroja, sillä työskentely tapahtuu varsin tavanomaisella laboratorioluokalla. Kustannukset ovat kuitenkin suurempia, mikäli erikoistarkoituksiin halutaan käyttää valmiita kaupan olevia reaktioputkia ja värin muodostuksen mittaukseen tähän tarkoitukseen olevia fotometrejä.

## 6. LOPPUPÄÄTELMÄT

Vertailututkimuksen tulosten perusteella raportin tekijät hyväksyvät suljetun putkimenetelmän käytön tietyin edellytyksin samanarvoisena standardimenetelmän 3020 rinnalla kemiallisen hapen kulutuksen määrittämisessä dikromaattihapetuksella. Edellytys suljetun putkimenetelmän käytölle tasavertaisena esimerkiksi päästöjen valvonnassa on, että määrittäminen periaatteessa samoissa olosuhteissa kuin standardimenetelmässä. Tämä merkitsee käytännössä samaa hapetuslämpötilaa ja -aikaa sekä samojen reagenssien käyttöä samoissa suhteissa molemmissa menetelmissä. Määrittäminen lopputilassa tehdään titratena.

Suljetun putkimenetelmän käyttö verrattuna standardimenetelmään merkitsee työsuorituksen helpottumista, työterveysriskien vähentymistä ja määrittämisessä syntyvien jätteiden määrän vähentymistä.

Suljettu putkimenetelmä esitettyssä muodossa (liite 8) on tarkoitettu kuten standardimenetelmän erityisesti jätevesien kemiallisen hapen kulutuksen mittaamiseen dikromaattihapetuksella. Pienissä pitoisuuksissa (<100 mg/l) tulosten toistettavuus ja tarkkuus saattaa olla huono. Työskentelykokemuksella ja työskentelyolosuhteilla on suuri merkitys tulosten tarkkuudelle ja toistettavuudelle samoin kuin määrittämisrajalle.

Määrittämisohje on esitetty liitteessä 8.

## 7. YHTEENVETO

Suuntaus kemiallisen hapen kulutuksen määrittämisessä dikromaattihapetuksella on ollut, että määrittäminen pyritään tekemään yhä pienemmästä näytemäärästä ja pienemmällä reagenssimäärällä. Tähän on vaikuttanut se, että määrittäminen työsuojelullisesti on ollut riskialtis. Pienessä mittakaavassa suoritettaville määrittämisille on kehitetty sopivia laboratoriovälineitä. Kiinnostus ottaa käyttöön näitä menetelmiä on ollut suuri esimerkiksi jätevesien tarkkailuissa. Ongelmana on ollut epätietoisuus siitä, saadaanko näillä menetelmillä standardimenetelmän (SFS 3020) kanssa vertailukelpoisia tuloksia.

Asian selvittämiseksi Oy Keskuslaboratorio, Helsingin kaupungin Vesi- ja viemärlaitoksen vesiensuojelulaboratorio ja vesihallituksen tutkimuslaboratorio vertailivat standardimenetelmällä ja suljetulla putkimenetelmällä saatuja tuloksia käyttäen näytteinä laboratorioihin normaalisti tulevia näytteitä.

Tutkimuksen perusteella todettiin, että suljetulla putkimenetelmällä saadaan standardimenetelmän kanssa vertailukelpoisia tuloksia, kun menetelmät ovat periaatteiltaan yhtäpitävät. Ero on siinä, että näyte- ja reagenssimäärät on suljetussa putkimenetelmässä vähennetty yhteen viidesosaan standardimenetelmän esittämistä määristä. Standardimenetelmästä poiketen suositellaan lisäksi, että suljetussa putkimenetelmässä käytetään aina elohopeasulfaattilisäystä. Kuten menetelmän nimestä ilmenee, suljetussa putkimenetelmässä ei tarvita jäädyttäjiä. Määrittäksen loppuvaihe tehdään titraamalla niinkuin standardimenetelmässä. Fotometrisen loppuvaiheen käyttö on mahdollinen erikoistapauksissa, mutta sitä ei suositella yleismenetelmäksi.

Hyödyt suljetun putkimenetelmän käytöstä kemiallisen hapen kulutuksen määrittämisessä dikromaattihapetuksella ovat työ- ja ympäristösuojelullisia. Nämä hyödyt ovat kuitenkin niin merkittävät, että kirjoittajat suosittelevat suljetun putkimenetelmän käytön hyväksymisen tasavertaisena standardimenetelmän rinnalla. Liitteenä on menetelmäsuositus, josta myöhemmin on tarkoitus tehdä standardimenetelmä.

## 8. SUMMARY

The trend in the determination of chemical oxygen demand by dichromate oxidation is towards smaller sample and reagent volumes. The main reason for this is that the procedure requires reagents that are either toxic or carcinogenic. Equipment for small scale tests has been developed and is commercially available. There is currently great interest in the closed tube method, especially for effluent control. However, there is some uncertainty as to whether the method gives results comparable with those of the standard method (SFS 3020).

The Finnish Pulp and Paper Research Institute, The Water Research Laboratory of Helsinki City Water and Sewage Works and the Research Laboratory of The National Board of Waters have compared the closed tube method with the standard method. The samples were those routinely analysed by the laboratories.

From the results can be concluded that when the principles of the methods are virtually the same, the results obtained are in good agreement. The main differences are that in the closed tube method the sample and reagent volumes are one fifth of those in the standard procedure, the addition of mercury salt is compulsory and no reflux condensers are required. The excess dichromate is titrated as in the standard method. In special cases the excess dichromate can be determined photometrically, but this procedure is not recommended for general use.

From the point of view of workers' safety and environmental protection the closed tube method has significant advantages and the authors recommend that the closed tube method shall be accepted as commensurate with the standard method. The recommended procedure is described in the appendix.

DETERMINATION OF CHEMICAL OXYGEN DEMAND,  $COD_{Cr}$ , WITH THE CLOSED TUBE METHOD. Comparison with the standard method.



## 9. KIRJALLISUUS

Forsberg, Å. ja S-O. Ryding, 1975. Naturvårdsverkets RR-undersökning.  
6. Modifierad metod för COD-bestämning ger hög analyskapacitet. Vatten 31:148-154.

Lindgren, Ö. ja E. Lindell, 1979. Test av ampullmetod för bestämning av kemisk oxygenförbrukning. Naturvårdsverket. Rapport SNV PM 1217. Solna.

Åkesson, M. ja J-E. Lind, 1983. Utvärdering av några förenklade metoder för COD-analys. Vatten 39:217-227.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 1985.  
16 th edition. Washington. APHA · AWWA · WPCF.

Veden kemiallisen hapen kulutuksen (COD<sub>Cr</sub>) määrittäminen, 1979. SFS 3020.

COD<sub>Cr</sub>-TESTI 1985

Alue 1 = &lt;150, alue 2 = 150-700, alue 3 = &gt;700

alue	Keskivertot mg/l						Kertamääritys mg/l			
	SFS <sub>1</sub>	SFS <sub>2</sub>	Hach <sub>1</sub>	Hach <sub>2</sub>	Lange <sub>1</sub>	Lange <sub>2</sub>	SFS	Hach	Lange	SFS
1	13	11	17	11			12	14		
1	19	15	17	17	16	14	17	17	15	
1	17	19	17	20			16	19		
1	34	32	36	34			33	35		
1	49	46	51	56			48	54		
1	51	46	49	51			49	50		
1	49	48	67	51	29		49	59	29	28
1	56	42	36	34	29		49	35	29	64
1	57	52	56	50			55	53		
1	41	78	53	53	32	27	60	53	30	
1	68	77	75	70			73	73		
1	67	81	73	73			74	73		
1	82	68	59	59	32		75	59	32	116
1	81	69	84	79	71		75	82	71	69
1	87	64	73	67			76	70		
1	93	69	82	107	65	65	81	95	65	
1	84	85	88	79			85	84		
1	88	81	92	92	46		85	92	46	61
1	90	88	93	90			89	92		
1	86	93	95	97	64	60	90	96	62	
1	93	90	93	98			92	96		
1	78	111	70	78	60	58	95	74	59	
1	89	107	65	59	39	43	98	62	41	
1	121	78	72	78	47	50	100	75	49	
1	112	101	107	98			107	103		
1	105	112	108	105			109	107		
1	113	111	118	115			112	117		
1	136	144	126	131	89		147	129	89	155
1	141	145	157	146			143	152		
1	151	140	146	140			146	140		
1	156	145	157	157			151	157		
2	160	160	155	158			160	157		
2	165	160	144	153			163	149		
2	161	163	166	163			163	165		
2	225	227	219	223			226	221		196
2	240	245	249	272	225	229	243	261	227	
2	248	240	247	249			244	248		
2	264	242	224	224	216	214	253	224	215	
2	274	266	288	275			270	282		
2	274	278	275	269			276	272		
2	272	288	271	269			280	270		
2	283	293	333	308			288	321		371
2	295	292	294	294			294	294		
2	299	297	286	288			298	287		
2	303	304	314	318			304	316		
2	332	302	314	334			317	324		
2	328	327	327	326			328	327		
2	331	331	333	330			331	332		
2	335	330	328	331			333	330		
2	354	338	353	407			346	380		423

2	381	347	370	365	398	419	364	368	409	
2	357	389	366	425	304	255	373	396	280	
2	332	420	365	371	363	312	376	368	338	
2	384	369	421	490	363	363	377	456	363	
2	412	425	411	394	435	417	419	403	426	
2	422	433	457	454			428	456		
2	464	450	454	451			457	453		
2	528	406	413	424	392	370	467	419	381	
2	414	555	417	412	386	433	485	415	410	
2	494	480	485	465			487	475		
2	520	474	491	479			497	485		
2	498	509	505	519	563	525	504	512	544	
2	532	529	513	523	572	537	531	518	555	
2	557	529	533	519			543	526		
2	581	575	664	648	610	719	578	656	665	
2	597	612	642	653	627	645	605	648	636	
2	612	618	603	580			615	592		
3	808	807	771	822	694		808	797	694	770
3	834	848	883	806			841	845		
3	1035	996	1178	1057	878		1016	1118	878	901
3	1013	1035	1057	1057	1246		1024	1057	1246	1383
3	1047	1024	882	893			1036	888		
3	1069	1054	1114	1187			1062	1151		
3	1150	1141	1180	1117			1146	1149		
3	1163	1161	1089	1134	1030		1162	1112	1030	1111
3	1255	1123	1022	1022	973		1189	1022	973	1239
3	1259	1155	1130	1131			1207	1131		
3	1339	1382	1317	1272	1250		1361	1295	1250	1339
3	1523	1380	1389	1312			1452	1351		
3	1537	1531	1463	1486	2060		1534	1475	2060	1995
3	1566	1506	1585	1607	1550		1537	1596	1550	1567
3	1925	1778	1768	1778	1574		1802	1773	1874	1898
3	1814	1807	1789	1756	1950		1811	1773	1950	1925
3	1765	1815	1758	1815	1960		1790	1787	1960	2163
3	1827	1819	1871	1893	1890		1823	1882	1890	1833
3	1616	1969	1893	1891	2070		1893	1892	2070	1889
3	2149	2119	2133	2133	2060		2134	2133	2060	2051
3	2160	2208	2312	2224	2510		2184	2268	2510	2477
2	320	350	280	280			335	280		
2	370	370	360	350			370	355		
2	410	410	390	400			410	395		
2	460	470	450	450			465	450		
2	510	510	510	510			510	510		
2	530	520	500	490			525	495		
2	570	580	600	570			575	585		
2	590	590	700	740			590	720		
2	650	660	620	610			655	615		
2	690	660	790	870			675	830		
3	770	780	880	900			775	890		
3	970	930	940	940			950	940		
3	940	970	1050	1090			955	1070		

3	960	970	1020	1025	965	1020
3	970	980	890	880	975	885
3	970	990	940	940	980	940
3	1070	1080	1030	1030	1075	1030
3	1120	1120	1150	1170	1120	1160
3	1210	1120	1250	1270	1165	1260
3	1230	1230	1440	1440	1230	1440
3	1260	1210	1170	1190	1235	1180
3	1660	1610	1500	1580	1635	1540
3	1870	1880	1990	2050	1875	2020
3	1880	1880	1960	2010	1880	1985
3	2040	1930	2100	2100	1985	2100
3	2030	2050	2340	2380	2040	2360
3	2130	2250	2480	2400	2190	2440
3	2300	2340	2720	2730	2320	2725
3	2390	2380	2290	2330	2385	2310
3	2400	2430	2390	2520	2415	2455
3	2630	2700	2870	2840	2665	2855
3	2780	2810	2730	2620	2795	2675
3	2900	2870	2630	2580	2885	2605
3	3160	3120	2720	2570	3140	2645
3	4080	4230	3980	3860	4155	3920
3	4480	4140	3970	4080	4310	4025
3	4400	4320	4560	4650	4360	4605
3	4460	4610	4240	4150	4535	4195
3	5130	5180	5710	5710	5155	5710
3	5280	5210	6340	6490	5245	6415
3	5740	5780	5480	5520	5760	5500
3	5750	5770	5670	5720	5760	5695
3	5790	5770	5260	5430	5780	5345
3	6730	6770	6590	6670	6750	6630
3	7380	7500	7300	7440	7440	7370

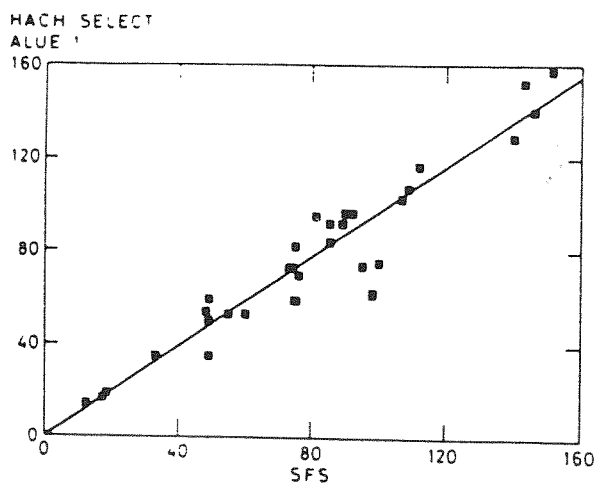
## LIITE 2

Tarkistusliuoksen (kaliumvetyftalaatin), 500 mg/l, tulokset SFS-menetelmällä ja suljetulla putkimenetelmällä (Hach) tutkimuksen aikana

Koe- sarja	COD <sub>Cr</sub> /SFS		COD <sub>Cr</sub> /Hach, standardireagenssit							
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\bar{x}$	R <sup>1)</sup>	r % <sup>2)</sup>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\bar{x}$	R <sup>1)</sup>	r % <sup>2)</sup>
1	500	500	500	0	0	511	494	502	17	3,39
2	501	499	500	2	0,40	488	494	492	-6	-1,22
3	496	499	498	-3	-0,60	491	497	494	-6	-1,21
4	506	507	506	-1	-0,20	492	497	494	-5	-1,01
5	490	490	490	0	0	492	486	489	6	1,23
6	502	504	503	-2	-0,40	498	493	496	5	1,01
7	496	498	497	-2	-0,40	499	496	498	3	0,60
8	500	497	498	3	0,75	490	496	493	-6	-1,22
9	499	482	490	17	3,47	496	490	493	6	1,22
10	502	506	504	-4	-0,79	496	499	498	-3	-0,60
11	504	506	505	-2	-0,40	505	497	501	8	1,60
12	488	479	484	9	1,86	487	490	488	-3	-0,61
13	502	507	504	-5	-0,99	501	498	500	3	0,60
14	509	508	508	1	0,20	510	508	509	2	0,39
15	493	493	493	0	0	498	501	500	-3	-0,60
16	486	490	488	-4	-0,82	498	498	498	0	0
17	496	494	495	2	0,40	495	490	492	5	1,02
18	487	505	496	-18	-3,63	499	491	495	8	1,62
19	497	494	496	3	0,60	499	502	500	-3	-0,60
			$\bar{x}$ 498		$\bar{r}$ 0,84			$\bar{x}$ 496		$\bar{r}$ 1,04

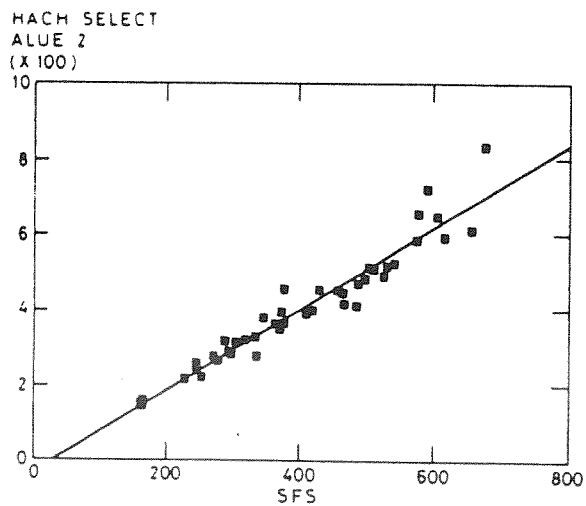
$$1) R = x_1 - x_2$$

$$2) r \% = \frac{x_1 - x_2}{\bar{x}} \cdot 100$$

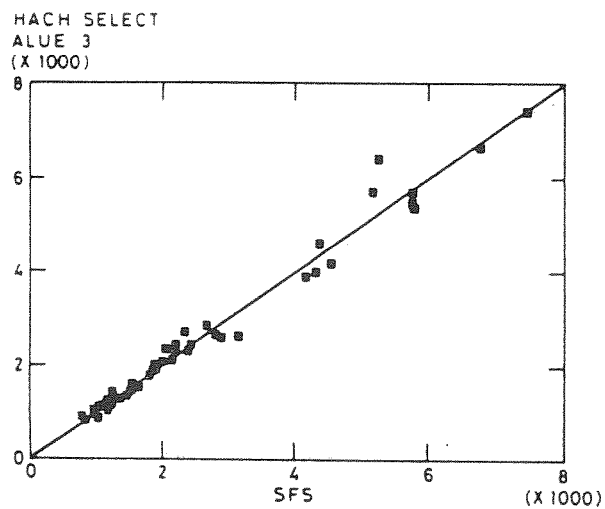


Suljetulla putkimenetelmällä (standardireagenssit, Hach) ja standardimenetelmällä saatujen tulosten välinen korrelaatio eri mittausalueilla

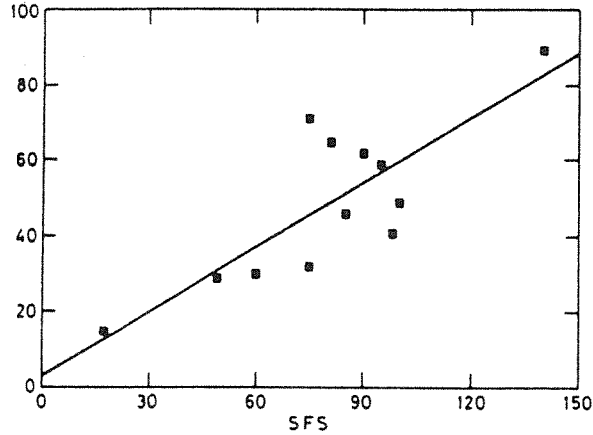
EQ1 = <150 mg/l



EQ1 = 150-700 mg/l

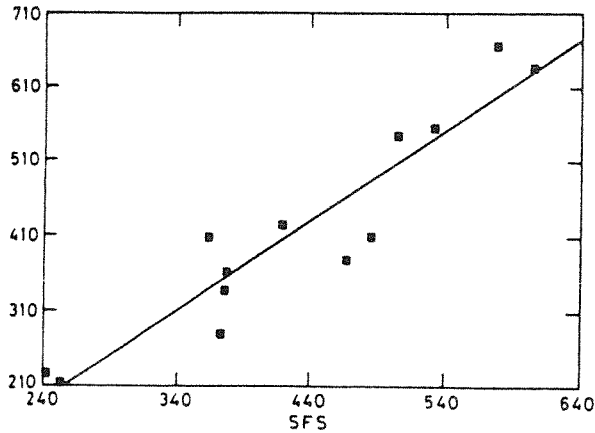


EQ3 = >700 mg/l

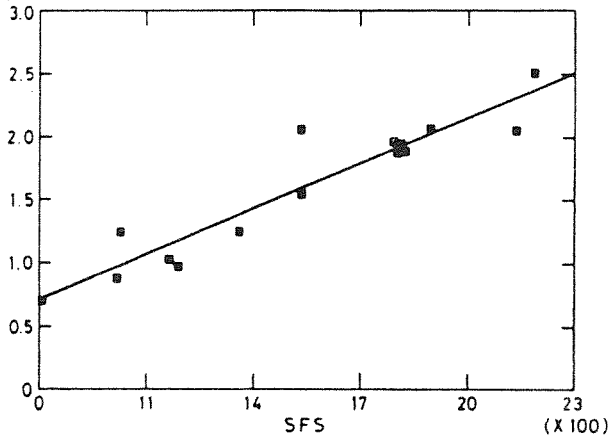
LANGE SELECT  
ALUE 1

Suljetulla putkimenetelmällä (valmisputket, Lange) ja standardimenetelmällä saatujen tulosten välinen korrelaatio eri mittausalueilla

EQ1 = <150 mg/l

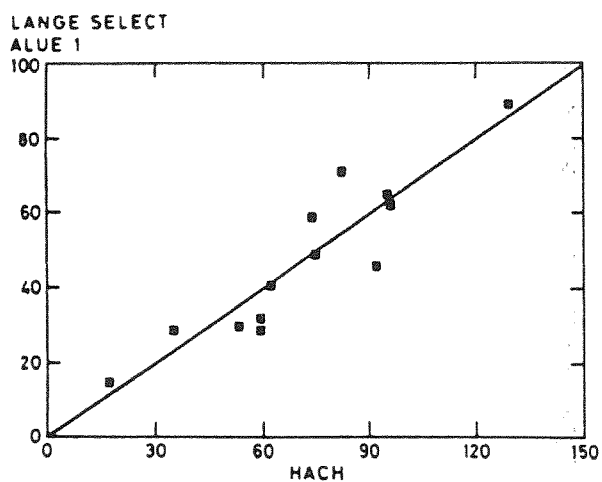
LANGE SELECT  
ALUE 2

EQ2 = 150-700 mg/l

LANGE SELECT  
ALUE 3  
(X 1000)

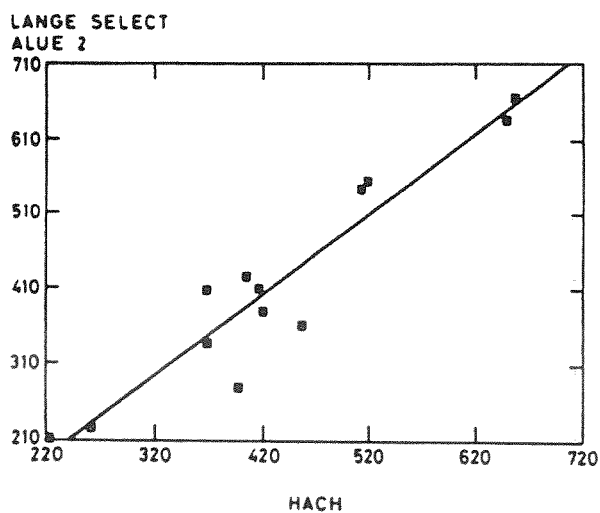
EQ3 = >700 mg/l

## LIITE 3/3

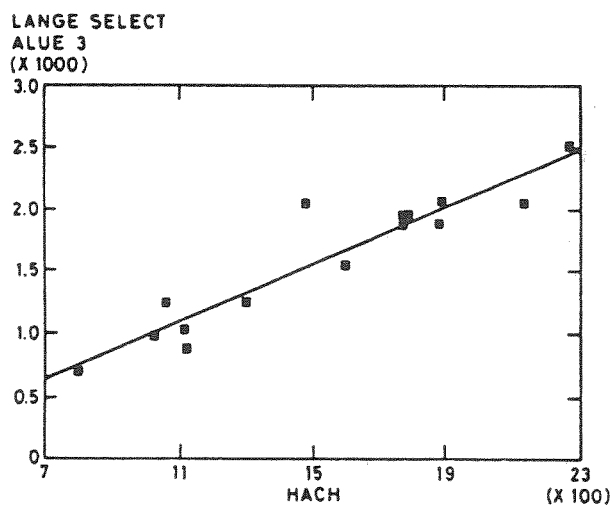


Suljetulla putkimenetelmällä (Hach, standardireagenssit ja Lange, valmisputket) saatujen tulosten välinen korrelaatio eri mittausalueilla

EQ1 = <150 mg/l



EQ2 = 150-700 mg/l



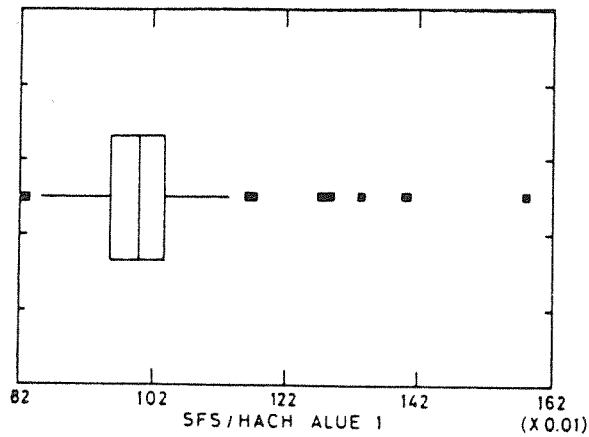
EQ3 = >700 mg/l



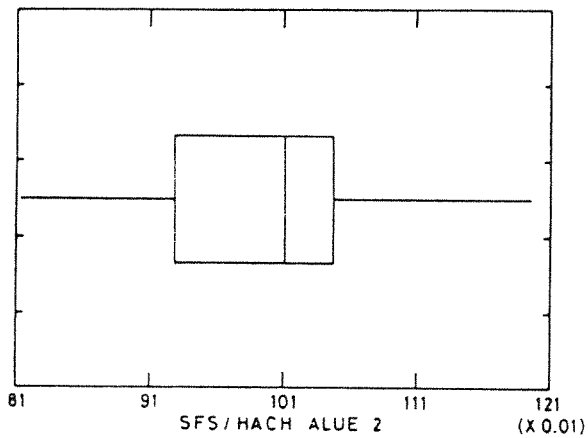
## LIITE 4/1

SFS-menetelmällä ja suljetulla putkimenetelmällä (Hach, standardireagenssit) saatujen COD<sub>Cr</sub>-tulosten yhteensopivuus "Box and Whisker Plot"-menetelmällä eri mittausalueilla

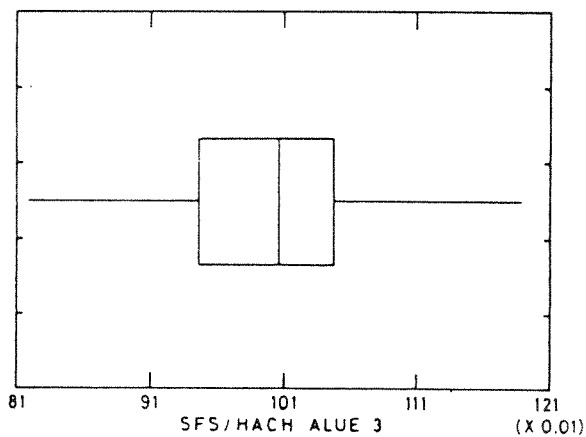
EQ1 = <150 mg/l



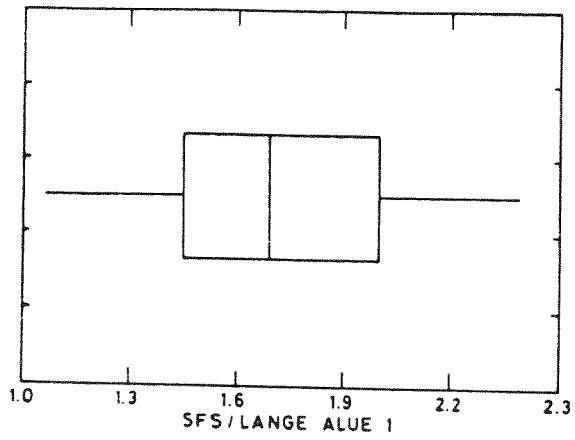
EQ2 = 150-700 mg/l



EQ3 = >700 mg/l

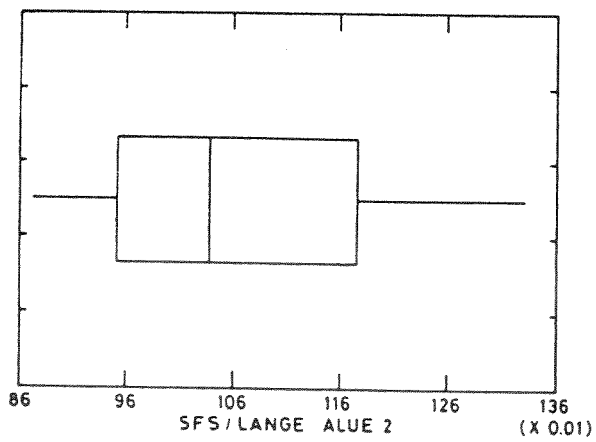


## LIITE 4/2

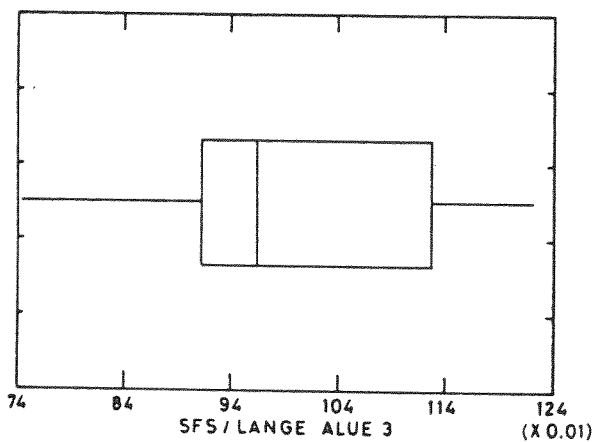


SFS-menetelmällä ja suljetulla putkimenetelmällä (Lange, valmisputket) saatujen COD<sub>Cr</sub>-tulosten yhteensopivuus "Box and Whisker Plot"-menetelmällä eri mittausalueilla

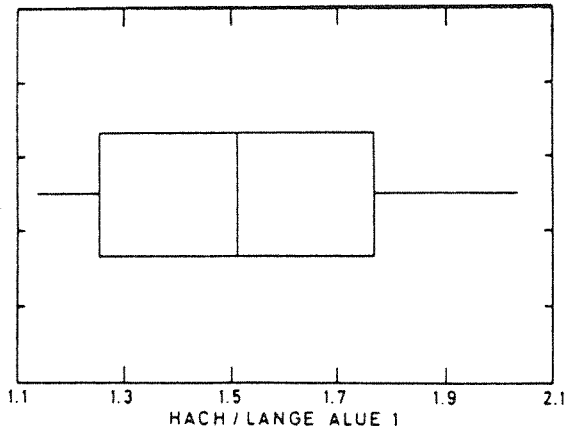
EQ1 = <150 mg/l



EQ2 = 150-700 mg/l

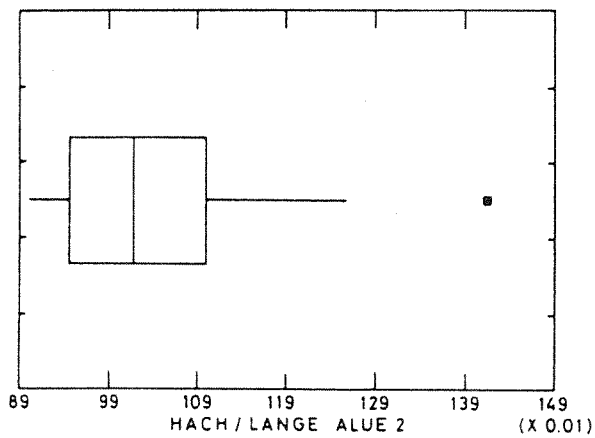


EQ3 = >700 mg/l

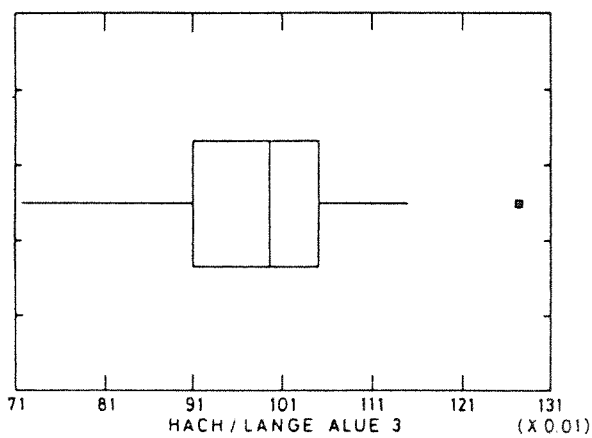


Suljetulla putkimenetelmällä (Hach, standardireagenssit ja Lange, valmisputket) saatujen  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -tulosten yhteensopivuus "Box and Whisker Plot"-menetelmällä eri mittausalueilla

EQ1 = <150 mg/l



EQ2 = 150-700 mg/l



EQ3 = >700 mg/l

Kemiallisen hapen kulutuksen määrittäminen metsäteollisuuden näyt-  
teistä standardimenetelmällä ja suljetulla putkimenetelmällä (foto-  
metrinen määrittäminen loppuvaihe)

Näyte	COD <sub>Cr</sub> /SFS				COD <sub>Cr</sub> /Hach, fotometrinen (standardi- reagenssit)			
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\bar{x}$	r % <sup>1)</sup>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\bar{x}$	r % <sup>1)</sup>
1	1050	1010	1030	3,88	1150	1530	1340	28,36
2	1250	1210	1230	3,25	1200	1120	1160	6,90
3	750	760	755	1,32	750	830	790	10,13
4	1060	1070	1065	0,94	1230	1040	1135	16,74
5	800	810	805	0,94	710	760	735	6,80
6	4930	4790	4860	2,88	4800	4600	4700	4,25
7	2470	2610	2540	5,51	2850	2300	2575	21,36
8	5010	5090	5050	1,58	5600	5000	5300	11,32
9	2300	2830	2565	20,66	3000	2450	2725	20,18
10	1300	1210	1255	7,17	1500	1330	1415	12,01
11	3100	3000	3050	3,28	2800	2650	2725	5,50
12	2070	2260	2165	8,78	1480	1560	1520	5,26
13	2700	2970	2835	9,52	2050	1950	2000	7,33
14	1580	1550	1565	1,92	1400	1330	1365	5,13
15	5950	6460	6205	8,22	5100	5300	5200	3,85
16	3110	2850	2980	8,72	2900	2900	2900	0
			$\bar{x}$ 2497	$\bar{r}$ 5,54			$\bar{x}$ 2349	$\bar{r}$ 10,32

$$1) r \% = \frac{x_1 - x_2}{\bar{x}} \cdot 100$$

Elohopeasulfaatin käytön vaikutuksen selvittäminen kemiallisen hapen kulutuksen määrittämisessä suljetulla putkimenetelmällä (reaktioputket on valmistettu standardimenetelmän reagenssejä käyttäen) ja titrausta käyttäen

Näyte	COD <sub>Cr</sub> /Hg-lisäys			COD <sub>Cr</sub> /ilman Hg-lisäystä			Cl mg/l
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\bar{x}$	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\bar{x}$	
tislattu vesi	6	0	3	17	34	26	100
tarkistusliuos, 50 mg/l	51	43	47	80	88	84	1000
	50	45	48	55	48	52	0
	49	44	47	50	54	52	0
	50	53	52	50	46	48	0
	47	48	48	48	47	48	0
	48	53	50	48	53	50	0
	52	49	51	52	53	52	0
	51	51	51	50	49	50	0
	49	47	48	50	51	50	0
	51	49	50	51	63	57	0
tarkistusliuos, 250 mg/l	256	250	253	247	258	252	0
	244	250	247	269	273	271	100
	253	250	252	298	310	304	500
	250	256	253	324	307	316	1000
tarkistusliuos, 500 mg/l	504	496	500	494	495	494	0
	499	500	500	495	502	498	0
	503	504	504	500	502	501	0
	496	500	498	500	503	502	0
	509	509	509	496	503	500	0
	506	500	503	491	492	492	0
	497	495	496	491	488	490	0
	499	499	499	494	493	494	0
	500	502	501	511	499	505	0
	502	502	502	508	514	511	0
luonnonvesi- kokoomanäyte I	71	68	70	71	71	71	0
	68	71	69	88	105	96	50
	65	91	78	91	102	96	100
	62	74	68	125	111	118	500
	88	114	101	105	119	112	1000

Näyte	COD <sub>Cr</sub> /Hg-lisäys			COD <sub>Cr</sub> /Ilman lisäystä			Cl mg/l
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\bar{x}$	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\bar{x}$	
luonnonvesi- kokoomanäyte II	270	264	267	270	293	282	0
	264	261	262	298	293	296	100
	264	273	268	321	327	324	500
	275	281	278	324	349	336	1000
	284	278	281	355	355	355	1500
jokivesi	22	20	21	42	39	40	<10
"	25	25	25	42	42	42	<10
rannikkovesi	42	40	41	45	45	45	69
läht. jätevesi	45	48	46	84	87	86	48
jokivesi	45	47	46	67	75	71	<10
läht. jätevesi	48	53	50	67	67	67	39
jätevesi (asuma)	50	56	53	101	126	114	76
"	71	74	72	96	102	99	47
"	77	82	80	91	119	105	59
"	96	96	96	130	136	133	46
"	159	156	158	156	167	162	49
"	188	199	194	227	236	232	44
"	230	230	230	297	286	292	64
"	222	241	232	289	286	288	1000
"	245	230	238	261	253	257	40
"	309	309	309	363	382	372	48
"	365	373	369	443	424	434	25
"	438	385	412	483	492	488	50
"	410	444	427	475	464	470	<10
"	455	438	446	506	511	508	46
"	460	468	464	550	527	538	113
"	562	459	510	476	505	490	47
" (metsät.)	969	874	922	1069	1209	1139	<10
"	1025	1047	1036	1058	1114	1086	730
"	2083	2116	2100	2038	2105	2072	<10

COD<sub>Cr</sub>-nollanäytteiden tulokset standardimenetelmällä ja tätä vastaavalla suljetulla putkimenetelmällä

Määrittys-sarja	COD <sub>Cr</sub> /SFS 3020				Fe-liuoksen kons. mol/l	COD <sub>Cr</sub> /suljettu putkimenetelmä			
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\bar{x}$	R <sup>1)</sup>		x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\bar{x}$	R <sup>1)</sup>
1	16,98	16,89	16,94	0,09	0,0698	3,39	3,41	3,40	-0,02
2	17,11	17,21	17,16	-0,10	0,0698	3,42	3,40	3,41	0,02
3	17,13	17,09	17,11	0,04	0,0702	3,41	3,42	3,42	-0,01
4	17,14	17,12	17,13	0,02	0,0698	3,44	3,43	3,44	0,01
5	16,99	16,94	16,96	0,04	0,0698	3,43	3,40	3,42	0,03
6	17,12	17,18	17,15	-0,06	0,0702	3,40	3,42	3,41	-0,02
7	16,86	16,90	16,88	-0,04	0,0703	3,40	3,40	3,40	0,00
8	16,97	17,03	17,00	-0,06	0,0701	3,42	3,40	3,41	0,02
9	17,24	17,19	17,22	0,05	0,0699	3,41	3,41	3,41	0,00
10	17,06	17,04	17,05	0,02	0,0700	3,43	3,43	3,41	0,02
11	17,14	17,20	17,17	-0,06	0,0701	3,39	3,41	3,40	-0,02
12	17,14	17,19	17,16	-0,05	0,0694	3,43	3,42	3,42	0,01
13	17,26	17,24	17,25	0,02	0,0688	3,48	3,48	3,48	0,00
14	16,85	16,96	16,90	-0,11	0,0703	3,37	3,40	3,38	-0,03
15	16,97	16,90	16,94	0,07	0,0709	3,41	3,38	3,40	0,03
16	17,23	17,21	17,22	0,02	0,0692	3,37	3,35	3,36	0,02
17	17,32	17,28	17,30	0,04	0,0693	3,36	3,39	3,38	-0,03
18	17,42	17,36	17,39	0,06	0,0692	3,40	3,40	3,40	0,00
19	17,26	17,30	17,28	-0,04	0,0687	3,38	3,40	3,39	-0,02
20	17,26	17,13	17,20	0,13	0,0690	3,37	3,39	3,38	-0,02
	$\bar{x}$ 17,12 $\bar{R}$ 0,06 ka 0,0697					$\bar{x}$ 3,41 $\bar{R}$ 0,02			

1) R = x<sub>1</sub> - x<sub>2</sub>

VESIHALLINNON TIETEELLINEN  
NEUVOTTELUKUNTA  
Vesianalyysityöryhmä

STANDARDIEHDOTUS  
1986- 03

VEDEN KEMIALLISEN HAPEN KULUTUKSEN ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ) MÄÄRITYS SULJETULLA  
PUTKIMENETELMÄLLÄ

HAPETUS DIKROMAATILLA

- Kohdat
1. Johdanto
  2. Soveltamisala
  3. Määritelmä
  5. Virhetekijöitä
- ks. SFS 3020

4. PERIAATE

Näytettä keitetään kaksi tuntia suljetussa näyteputkessa rikkihapon, hopeakatalyysaattorin ja tunnetun kaliumdikromaattimäärän kanssa. Kloridin sitomiseksi näytteeseen on lisätty elohopeasulfaattia. Rikkihapon konsentraatio hapetuksen aikana on noin 9,5 mol/l. Näytteessä oleva hapettava aine pelkistää osan dikromaatista. Jäljelle jäävä dikromaattimäärä määritetään titraamalla rauta(II)liuoksella.  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -arvo lasketaan happena näytteen kuluttamasta dikromaattimäärästä.

6. REAGENSIT

Reagenssien on oltava analyysipuhdasta laatua. Liuosten valmistamiseen ja näytteen laimentamiseen käytetään hyvänlaatuista ionitonta vettä. Suoraan orgaanisesta ionivaihtimesta tulevaa ioninvaihdettua vettä ei saa käyttää.

6.1 Dikromaattiliuos, 0,0400 mol/l

Liuotetaan veteen 11,768 g kaliumdikromaattia ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; kuivattu 2 h lämpötilassa  $105^\circ\text{C}$ ) ja 0,12 g sulfamiinihappoa ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) ja laimennetaan 1000 millilitraksi (ks. opastavia tietoja SFS 3020).



## 6.2 Rauta(II)liuos, 0,07 mol/l

Liuotetaan 27,5 g ammoniumrauta(II)sulfaattiheksahydraattia  $[(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  veteen. Lisätään varovasti 20 ml väkevää rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$ ) sekoittaen samalla. Jäähdytetään liuos huoneenlämpöiseksi ja laimennetaan vedellä 1000 millilitraksi. Liuos tarkistetaan jokaisen käyttökerran yhteydessä seuraavasti:

Otetaan  $1,00 \text{ ml} \pm 0,01 \text{ ml}$  dikromaattiliuosta (6.1), laimennetaan 2 millilitralla vettä ja lisätään varovasti 3 ml väkevää rikkihappoa sekoittaen samalla. Jäähdytetään liuos huoneenlämpöiseksi. Lisätään 1...2 tippaa ferroiini-indikaattoria (6.5) ja titrataan rauta(II)liuoksella, kunnes väri muuttuu sinivihreästä punaruskeaan.

Rauta(II)liuoksen konsentraatio lasketaan kaavasta

$$C_{\text{Fe}} = \frac{6 \cdot 0,0400 \cdot V_1}{V_2} = \frac{0,24}{V_2} V_1, \text{ jossa}$$

$C_{\text{Fe}}$  rauta(II)liuoksen konsentraatio, mol/l

$V_1$  dikromaattiliuoksen tilavuus, ml

$V_2$  titraamiseen kulunut rauta(II)liuoksen tilavuus, ml

0,0400 dikromaattiliuoksen konsentraatio, mol/l.

## 6.3 Rikkihappo/hopeasulfaattiliuos, 1 % m/V

Lisätään 10 g hopeasulfaattia ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) litraan väkevää rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$ ) ja annetaan sen liueta 1...2 päivää. Liukeneminen tapahtuu nopeammin, jos liuosta sekoitetaan magneettisekoittimella (lasi- tai teflonpäällysteinen sekoitussauva). Liuos voidaan parhaiten tehdä suoraan reagenssipulloon (ks. opastavia tietoja SFS 3020).

#### 6.4 Elohopea(II)sulfaattiliuos

Valmista 10-prosenttinen (V/V) rikkihappoliuos lisäämällä varovasti  $50 \pm 2$  ml väkevää rikkihappoa ( $\rho = 1,84$ )  $450 \pm 5$  millilitraan vettä sekoittaen samalla. Liuota  $100 \pm 1$  g elohopea(II)sulfaattia ( $\text{HgSO}_4$ ) edellä valmistettuun 10-prosenttiseen rikkihappoliuokseen (elohopea-sulfaatin käsittely, ks. opastavia tietoja SFS 3020).

#### 6.5 Ferroini-indikaattori

Liuotetaan veteen 0,70 g rauta(II)sulfaattiheptahydraattia ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) tai 1,00 g ammoniumrauta(II)sulfaattiheksahydraattia  $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ . Lisätään 1,50 g 1,10 fenantroliinimonohydraattia ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ja sekoitetaan, kunnes kaikki kiinteä aine on liennut. On tärkeää, että nämä kaksi komponenttia sekoitetaan annetussa suhteessa. Punnitseminen on sen tähden tehtävä mieluummin analyysivaa'alla. Liuos laimennetaan vedellä 100 millilitraksi (Indikaattoria voi ostaa myös valmiina).

#### 6.6 Rikkihappo, 4 mol/l

Noin 600 millilitraan vettä lisätään hitaasti koko ajan sekoittaen 220 ml väkevää rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho = 1,84$  g/ml). Liuos jäähdytetään huoneenlämpöiseksi ja laimennetaan 1000 millilitraksi.

#### 6.7 Kaliumvetyftalaattiliuos

Liuotetaan veteen, 0,4251 g kaliumvetyftalaattia ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ; kuivattu 1 h lämpötilassa  $105^\circ\text{C}$ ) ja laimennetaan 1000 millilitraksi.

### 7. LAITTEET JA VÄLINEET

#### 7.1 Reaktioputket

Lämmönlähteeseen (7.2) sopivat kierretulpalla varustetut lasiputket. Tulpista tai tiivisteistä ei saa liueta dikromaattia pelkistäviä aineita. Putkien tilavuuden tulee olla vähintään 10 ml. Putkien kuntoa

on tarkkailtava, sillä kuluneita putkia on vaikea puhdistaa, ja ne saattavat särkyä kuumennuslähteessä.

Koska ehdoton puhtaus on tuloksen kannalta tärkeää, välineet täytyy suojata pölyltä. Tämä on erityisen tärkeää, kun määritetään pieniä COD<sub>Cr</sub>-arvoja. Uudet putket puhdistetaan keittämällä niissä dikromaattiliuosta (6.1) ja rikkihappo/hopeasulfaattiliuosta (6.3).

## 7.2 Lämmönlähde

Polttokennosto, jolla näytteet saadaan kiehumaan 5...10 minuutissa. Lämmönlähteessä on hyvä olla lämmönsäätömahdollisuus.

7.3 Byretti, jota voidaan lukea 0,01 millilitran tarkkuudella.

7.4 Magneettisekoittaja ja teflonpäällysteinen näyteputkeen sopiva sekoitin. Sekoituksen tulee olla riittävän tehokas.

7.5 Automaattipipettejä.

## 8. NÄYTTEEN ESIKÄSITTELY

Jos näytettä ei voida analysoida vuorokauden kuluessa näytteenotosta lisätään 10 ml 4 mol/l rikkihappoa litraa kohti näytettä. Kestävöityä näytettä voidaan säilyttää korkeintaan viikko lämpötilassa 4°C.

## 9. SUORITUS

### 9.1 Analysointi

Valmistetaan reaktioputket pipetoimalla 1,00 ml K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-liuosta (6.1), 3 ml rikkihappo/hopeasulfaattiliuosta (6.3) ja 0,2 ml elohopea(II)sulfaattiliuosta (6.4). Näyteputket voidaan valmistaa etukäteen viikon tarvetta varten. Putket säilytetään lämpötilassa 4 °C.

Mieluummin vetokaappiin sijoitettu lämmönlähde kuumennetaan työskentelylämpötilaan (150°C). Näytepulloa ravistetaan hyvin. Näyteastian sekoittamista jatketaan näyte-erän mittaamisen ajan esimerkiksi magneettisekoittajan avulla niin, että mahdollinen suspendoitunut aine jakautuu tasaisesti koko näytetilavuuteen. Ennen määrittystä näyte laimennetaan, jos sen COD<sub>Cr</sub>-arvo on suurempi kuin 700 mg/l.

Pipetoidaan 2,0 ml näytettä reaktioputkeen. Jos näyte muuttuu vihreäksi, se sisältää liian paljon orgaanista ainetta. Tällöin analysointi aloitetaan alusta laimennetulla näytteellä.

Näytteen pipetoinnin jälkeen putkea ravistellaan hyvin ja se sijoitetaan lämmönlähteeseen. Näyteliuosta keitetään 2 tuntia. Näytteen on alettava kiehua 5...10 minuutissa.

Reaktioputkien annetaan jäähtyä huoneenlämpöiseksi. Näytteeseen lisätään 1...2 tippaa ferroiini-indikaattoria (6.5) ja dikromaatin ylijäämä titrataan rauta(II)liuoksella (6.2) suoraan reaktioputkessa. Värimuutos sinivihreästä punaruskeaan on terävä. Titrauksen aikana näytettä voidaan parhaiten sekoittaa magneettisekoittimella. Sekoitusta voidaan myös auttaa lasisauvalla.

Jokaista näytesarjaa kohti valmistetaan kaksi nollanäytettä 2,0 millilitrasta ionitonta vettä. Nollanäytteet käsitellään samalla tavalla kuin varsinainen näyte.

## 9.2 Menetelmän tarkistus

Suoritus ja reagenssit tarkistetaan säännöllisesti analysoimalla näytesarjan yhteydessä sopivaa vertailuainetta esimerkiksi kaliumvetyftalaattiliuosta (6.7). Tämän liuoksen teoreettinen hapen kulutus on 500 mg/l. Suoritusta voidaan pitää tyydyttävänä, jos saatu tulos on 96...100 prosenttia teoreettisesta arvosta.

## 10. TULOKSET

### 10.1 Tulosten laskeminen

Näytteen kemiallinen hapen kulutus, COD<sub>Cr</sub>, lasketaan seuraavan kaavan

avulla:

$$\text{COD}_{\text{Cr}} = \frac{8 \cdot 1000 \cdot c_{\text{Fe}} \cdot (V_1 - V_2)}{V_3} ,$$

jossa

$\text{COD}_{\text{Cr}}$  näytteen kemiallinen hapen kulutus, mg/l

$c_{\text{Fe}}$  rauta(II)liuoksen (6.2) konsentraatio, mol/l

$V_1$  nollanäytteen kuluttama rauta(II)liuoksen tilavuus (keskiarvo), ml

$V_2$  näytteen kuluttama rauta(II)liuoksen tilavuus, ml

$V_3$  määrittämiseen käytetty näytetilavuus

## 10.2 Tulosten ilmoittaminen

Tulosilmoituksessa annetaan seuraavat tiedot:

- a) näytteen tarkka tunnus
- b) viittaus tähän menetelmään (suljettu putkimenetelmä)
- c) saatu  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -arvo milligrammoina litrassa (mg/l) pyöristettynä seuraavasti:
  - $\text{COD}_{\text{Cr}}$  on alle määrittämissä rajoissa, tulos merkitään < määrittämissä rajoissa<sup>1)</sup>
  - $\text{COD}_{\text{Cr}}$  on määrittämissä rajoissa... 50 mg/l, tulos pyöristetään lähimpään 1 mg/l
  - $\text{COD}_{\text{Cr}}$  on 50...100 mg/l, tulos pyöristetään lähimpään 5 mg/l
  - $\text{COD}_{\text{Cr}}$  on 100...1000 mg/l, tulos pyöristetään lähimpään 10 mg/l
  - $\text{COD}_{\text{Cr}}$  on yli 1000 mg/l, tulos pyöristetään lähimpään 100 mg/l
- d) muut tekijät, joilla voi olla merkitystä tulosta arvosteltaessa.

### OPASTAVIA TIETOJA

Ks. SFS 3020.

---

<sup>1)</sup> Jokaisen laboratorion tulee määrittää oma määrittämissä rajoissa.