

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Tampere University of Applied Sciences

Orgaanisten klooriyhdisteiden määrittäminen AOX-menetelmällä

Hannele Meronen

Opinnäytetyö
Helmikuu 2010
Laboratorioalan koulutusohjelma
Tampereen ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma

MERONEN, HANNELE:
Orgaanisten klooriyhdisteiden määrittäminen AOX-menetelmällä

Opinnäytetyö 28 s., liitteet 7 s.
Helmikuu 2010

Opinnäytetyö tehtiin Tampereen Teknillisen Yliopiston Kemian ja Biotekniikan laitokselle, Bio- ja ympäristötekniikan laboratoriossa. Työn tarkoituksena oli selvittää sellun klooridioksidia sisältävien jätevesien ja Tallinnan hulevesien sisältämä orgaanisten klooriyhdisteiden pitoisuus muunnetulla AOX-menetelmällä. Toinen tarkoitus työlle oli selvittää muunnetun AOX-menetelmän toimivuutta. Sellun valkaisu-jätevesien määrittäminen oli osa Monosen (2009) diplomityötä, jossa tutkittiin AOX-yhdisteiden poistoa sellun valkaisu-jätevesistä Fenton käsittelyllä.

Työn tavoitteena oli ottaa käyttöön muunnettu AOX-menetelmä, joka pohjautui standardiin SFS-EN 1485. Muunnetussa AOX-menetelmässä klooriyhdisteet adsorboidaan aktiivihieleen, josta klooriyhdisteet siirtyvät kantoliuokseen, kun aktiivihiehi poltetaan. Kantoliuoksen kloridipitoisuus mitataan kantoliuoksesta ionikromatografilla.

Muunnetun menetelmän testausta kannattaisi jatkaa edelleen, sillä aktiivihiehiin vertailu, laitteiston puhdistuvuus ja näytteiden säilyvyyden tulokset eivät olleet kovin onnistuneet. Testauksen jatkaminen toisi menetelmään varmuutta ja auttaisi saamaan menetelmästä toistettavan ja tuloksista luotettavat.

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Sciences

MERONEN, HANNELE:

Determination of organic chlorine compounds by AOX-method

Bachelor's thesis 28 pages, 7 appendix
February 2010

This thesis was conducted at the Department of Chemistry and Bioengineering at Tampere University of Technology. The main purpose of this study was to find out the amount of the organic chlorine compounds in chemical pulp effluent and storm water and determine those amounts by modified AOX-method. In addition, the purpose was to examine the modified AOX-method. Determination of organic chlorine compounds was a part of Mononen's (2009) Master's thesis, where AOX-compounds were removed from pulp bleaching effluent by Fenton treatment.

The aim of this thesis was to exercise modified AOX-method which was based on standard SFS-EN 1485. In the modified AOX-method the chlorine compounds adsorb to activated carbon. The absorbed chlorine compounds move forward to the carrying solution when activated carbon is burned. Chlorine amounts are then measured from the carrying solution by ion chromatography.

Testing of the modified AOX-method is recommended to continue the testing because the results were not successful in comparing activated carbons, equipment recovery in cleanliness and samples keeping their concentration when samples were preserved.

Keywords: AOX, ion chromatography, organic halogens, organic chlorine

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	5
2 ORGAANISET KLOORIYHDISTEET	6
2.1 Hulevedet.....	6
2.2 Sellun valkaisu jättevedet	7
3 AOX	8
4 IONIKROMATOGRAFIA	10
5 TUTKIMUSMENETELMÄ	11
6 MÄÄRITYKSET	12
6.1 Näytteet.....	12
6.2 Näytteen käsittely.....	12
6.3 Stabiili ja epästabiili AOX.....	13
6.4 AOX standardit	14
6.5 AOX-laitteen käynnistys ja sammutus	14
6.6 AOX-ajon vaiheet	15
6.7 Tutkimusmenetelmän liuokset	15
7 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	17
7.1 Sellun valkaisu jättevesien tulokset	17
7.2 Tallinnan hulevesien tulokset	19
8 MENETELMÄN TESTAUS.....	21
8.1 Aktiivihiili.....	21
8.2 Ajon suorittajan vaikutus.....	21
8.3 Laitteiston puhdistuvuus.....	22
8.4 Näytteiden säilyvyys	23
9 JOHTOPÄÄTÖKSET.....	25
LÄHTEET	27
LIITTEET.....	29

1 JOHDANTO

AOX on lyhenne sanoista adsorbable organic halogens. Adsorboituneilla orgaanisilla halogeeneilla tarkoitetaan klooria, bromia ja jodia, mutta ei fluoria. Edellä mainitut halogeenit ovat sitoutuneet liunneeseen tai suspentoituneeseen orgaaniseen ainekseen. Näistä halogeeneista tutkitaan useimmiten klooria AOX-menetelmällä.

Työn tavoitteena oli ottaa käyttöön muunnettu AOX-menetelmä, joka pohjautui standardiin SFS-EN 1485. Muunnetussa menetelmässä AOX-yhdisteet tutkittiin ionikromatografilla. Muunnetulla menetelmällä oli tarkoitus tutkia, sellun valkaisu-jätevesistä ja Tallinnan hulevesistä, orgaanisten klooriyhdisteiden pitoisuuksia. Toinen tarkoitus oli tutkia tutkimukseen käytetyn muunnetun AOX-menetelmän toimivuutta ja luotettavuutta.

2 ORGAANISET KLOORIYHDISTEET

Orgaaniset klooriyhdisteet ovat orgaanisia yhdisteitä, joissa hiiliketjuun on liittynyt vähintään yksi klooriryhmä. Suurin osa orgaanisista klooriyhdisteistä on synteettisiä. Orgaaniset klooriyhdisteet ovat erittäin hydrofobisia, eli hylkivät vettä, ja vedessä ollessaan niillä on taipumusta adsorboitua hienojakoisiin partikkeleihin tai bioakkumuloitua, eli kerääntyä lipideihin vesieläimissä. (Haynes & Johnson 2000, 267–268.)

Orgaaniset klooriyhdisteet ovat pääasiallisesti ihmisen tuottamia, mutta ympäristöön pääsee orgaanisia klooriyhdisteitä myös luonnon aiheuttamien metsäpalojen kautta. Ihmisten aiheuttamat orgaaniset klooriyhdisteet päätyvät ympäristöön tehtaiden jätevesien kautta ja monet, nykyään kielletyt, hyönteismyrkyt pilasivat aikanaan maaperää. (Haynes & Johnson 2000, 267.)

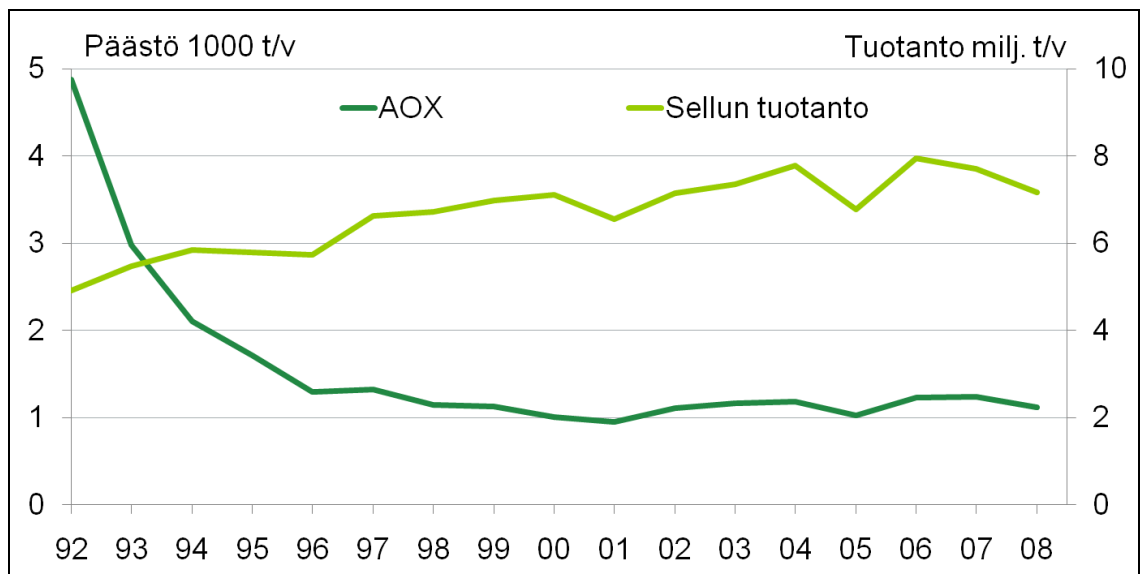
Orgaanisia klooriyhdisteitä, kuten halogenoitua metaania ja halogenoitua etikkahappoa, on muodostunut juomavesien desinfioinnin aikana sivutuotteina, kun juomavesi on desinfioitu kloorilla (Abdullah, Yee, Ata, Abdullah, Ishak & Abidin 2009, 806). Lisäksi orgaanisten klooriyhdisteiden päästö-lähteitä ovat esimerkiksi orgaaniset liuottimet, muovien valmistaminen, torjunta-aineet ja antibiootit (Vesihuolto 2006, 8).

2.1 Hulevedet

Hulevesiksi määritellään maan pinnalta, rakennusten katolta tai muilta vastaavilta pinnoilta pois johdettavat sade- ja sulamisvedet sekä myös perustusten kuivatusvedet (Suomen ympäristökeskus 2010). Orgaanisia klooriyhdisteitä voi päätyä ympäristöön myös hulevesien valumien mukana tai tulvien aikana, kun hulevesiviemärit eivät toimi kunnolla (Haynes & Johnson 2000, 268).

2.2 Sellun valkaisu jättevedet

Jotta voidaan osoittaa AOX-yhdisteiden mahdolliset ympäristövaikutukset paperiliettestä, on tärkeää kerätä tietoa näiden yhdisteiden kemiallisesta rakenteesta. Tästä aiheesta on raportoitu vähän verrattuna hyvin tutkittuihin jätevesiin, jotka muodostuvat paperin ja sellun valmistuksesta. Paperin ja sellun jätevesistä lähinnä klooratun ligniinin on huomattu olevan tärkeä osa AOX-aineita. (Welker & Schmitt 1996, 805.) Sellun valkaisu muodostuneista jätevesistä on tunnistettu noin 500 AOX-yhdistettä, esimerkiksi kloorautuneita hiilivetyjä, katekoleja, quaijakoleja, kloroformia, kloraatteja, fuuraaneja, dioksiineja ja fenoleita. (Savant, Abdul-Rahman & Ranade 2006, 1092.) Kuviossa 1 on esitettyä Suomen selluteollisuuden jätevesien AOX-arvot vuosina 1992–2008.



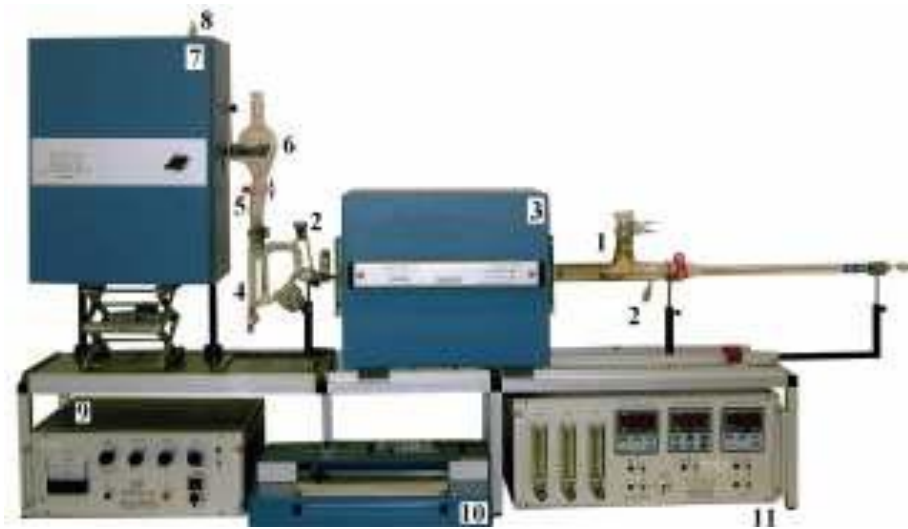
KUVIO 1. Suomen selluteollisuuden orgaaniset klooriyhdisteet (AOX). (Metsäteollisuus ry 2009)

3 AOX

Euroopan standardisointikomitea hyväksyi EN 1485:n ”Determination on adsorbable organically bound halogens (AOX)” Euroopan standardiksi vuonna 1996 (Müller 2003, 373). Suomen standardisointiliitto vahvisti suomalaiseksi kansalliseksi standardiksi SFS-EN 1485:n vuonna 1997. Standardi kuvaa aktiivihiiileen adsorboituneen orgaanisen kloorin, bromin ja jodin suoraa määrittystä. Jodin määrittys ilmoitetaan kloridina. Edellä mainittujen aineiden määrä vedessä on oltava yli 10 µg/l. (SFS-EN 1485, 1, 3.)

AOX on summaparametri, joka ei kuitenkaan anna yksityiskohtaista tietoa siitä kuinka haitallisista AOX-yhdisteistä on kyse (Vesihuolto 2006). AOX-yhdisteet jaotellaan molekyyli­massan mukaan eli pienimolekyyli­massaisten molekyyli­massa on alle 1000 kDa ja suurimolekyyli­massaisten yli 1000 kDa. Pienimolekyyli­massaiset yhdisteet ovat hydrofobisempia ja siksi myös haitallisempia. Pienen molekyyli­massan omaavat AOX-yhdisteet voivat hydrofobisuutensa vuoksi kerääntyä ravintoketjussa ja olla toksisia, mutageenisia ja karsinogeenisia. Sellun valkaisu­jäte­vesissä suurin osa AOX-yhdisteistä on suurimolekyyli­isiä, joka on vähemmän haitallista kuin pienimolekyyli­massaiset AOX-yhdisteet. (Savant ym. 2006, 1092)

AOX-laitteisto koostuu ohjausyksiköstä, näytteen polttouunista ja polttolaivan ohjausyksiköstä, kosteudenpoistoyksiköstä sekä näytteen keräysyksiköstä (SFS-EN 1485). Kuvassa 1 nähdään AOX-analyysilaitteisto kokonaisuudessaan (Monballiu 2006, 27).



KUVA 1. ECS 1000 Euroglas BV AOX-analyysilaitteisto (Monballiu 2006, 27)

1. polttoputki
2. hapen syöttö
3. uuni
4. suolasilta
5. kuplituskammio
6. rikkihapposäiliö
7. titrauskenno
8. savukaasunpoisto
9. mikrokulometri
10. piirturi
11. ohjausyksikkö

4 IONIKROMATOGRAFIA

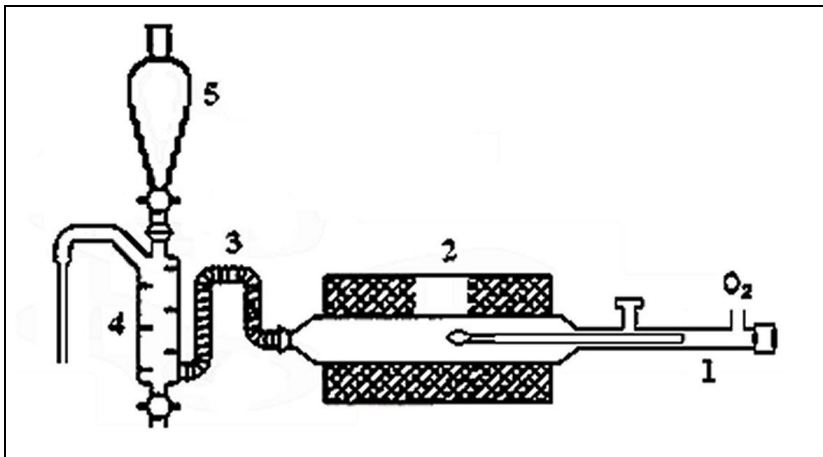
Ionikromatografia on menetelmä, jossa ionit tarttuvat stationäärifaasin pintaan sähköisillä voimilla. Stationäärifaasissa on varattuja kohtia, joihin vastakkaismerkkiset ionit voivat kiinnittyä. Stationäärifaasi toimii kuten ioninvaihtohartsit. Ioninvaihtokolonne valitaan sen mukaan, erotellaanko anioneja vai kationeja. Lisäksi kolonnit voidaan erottaa sen mukaan, onko kyseessä heikko vai vahva ioninvaihdin (Jaarinen & Niiranen 2005, 141,158.) Ionikromatografilla tarkastellaan useimmiten yhtä tiettyä ionia, mutta menetelmä soveltuu myös useampien ionien tarkasteluun. Ionien tarkkailu tapahtuu tunnistamalla johtokyvyn kasvu detektorilla. (Reeve 2002, 69.) Kuvassa 2 on ionikromatografi Dionex DX-120 ja näytteensyöttäjä.



KUVA 2. Dionex DX-120 ja näytteensyöttäjä. (Space Life Sciences lab 2005)

5 TUTKIMUSMENETELMÄ

Muunnettu AOX-menetelmä pohjautui SFS-EN 1485 -standardiin. Standardin SFS-EN 1485 mukaisesti orgaaninen aines konsentroitiin aktiivihiileen, poltettiin ja kuivattiin AOX-analysilaitteella. Muodostuneet kaasut kerättiin absorptioluokseen eli kantoliuokseen, jonka jälkeen ionikromatografilla määritettiin kloridi-ionit absorptioluoksesta (Oleksy-Frenzel, Wischnack & Jekel 2000, 89). Ionikromatografi-määrittämisessä piti huomioida että kolonnin stationäärifaasi on anionin vaihdin. Kuviossa 2 on esitettyä AOX-analysilaitteiston osat, jotka olivat käytössä muunnetussa AOX-menetelmässä.



KUVIO 2. Muunnetussa AOX-menetelmässä käytetyt AOX-analysilaitteiston osat.

1. polttoputki
2. uuni
3. suolasilta
4. kuplituskammio
5. rikkihapposäiliö

6 MÄÄRITYKSET

Tässä työssä adsorboituneet orgaaniset klooriyhdisteet määritettiin AOX-analyysilaitteella ja ionikromatografilla. AOX-analyysilaitteena oli ECS 1000 Euroglas BV ja ionikromatografina Dionex DX-120. Ionikromatografian kolonnina oli Dionex RFIC™ IonPac® AS23 4 x 250 mm. Orgaanisen aineksen konsentroidi tapahtui siten, että se adsorboitiin vesiliuoksesta aktiivihieleen. Adsorbointi tehtiin ravistelemalla vesiliuosta ja aktiivihieiltä, kun pH oli säädetty noin kahteen. Orgaaninen aines vapautui kun aktiivihiehi poltettiin ja poltetu näyte kerättiin kantoliuokseen eli absorptioluokseen ionikromatografian ajoa varten.

6.1 Näytteet

Sellun valkaisu-jätevesien tutkinta oli osa Monosen (2009) diplomityötä. Sellun valkaisu-jätevedet olivat Metsä-Botnia Ab:n Rauman tehtaalta. Sellun valkaisu-vesinäytteiden AOX-pitoisuus oli tarkoitus saada vähenemään fenton käsittelyllä. Fenton käsittely perustuu vetyperoksidin hajoamiseen hydroksyyli-radikaaleiksi katalyytin läsnä ollessa. Katalyyttinä toimi rautaa. Hydroksyyli-radikaalit muodostuvat vetyperoksidin hajoamisesta. Hydroksyyli-radikaalit ovat voimakkaita hapettimia, jotka hapettavat sellun valkaisu-jätevesistä orgaanisia yhdisteitä.

Tallinnan hulevesinäytteet oli otettu 13.3.2008 ja 25.9.2008. Näytteet lähetettiin Tampereen Teknilliselle Yliopistolle, jossa vesistä tutkittiin näytteiden sisältämät komponentit ja AOX-yhdisteiden määrät. AOX-menetelmällä tutkittiin hulevesistä orgaanisten klooriyhdisteiden määrät.

6.2 Näytteen käsittely

Näytteen käsittely suoritettiin standardin, SFS-EN 1485, mukaisesti. Näytettä tai näytteen laimennosta pipetoitiin 100 ml hiokselliseen Erlenmeyr pulloon, jonka jälkeen pH

säädettiin noin kahteen väkevällä typpihapolla. Seuraavaksi jokaiseen näytteeseen lisätettiin annosmittallinen aktiivihieltä, Euroglas tai Merck, omalla annostelijalla ja lopuksi pipetoitiin jokaiseen näytteeseen 5 ml nitraattiliuosta. Erlenmeyer pullojen korkit suljettiin ja näytteet laitettiin ravistukseen tunniksi. Jokaisen näytteen välissä ajettiin MilliQ-vesinäyte, joka käsiteltiin kuten näytteet. MilliQ-vesinäyte ajettiin, jotta laitteistoa saatiin puhdistettua ja että tulokset olivat luotettavampia.

Ravistelun jälkeen liokset suodatettiin suodatinpaperin läpi imusuodatuksella. Erlenmeyer pullot ja suppilo huuhdeltiin lisäksi noin 15 ml:lla nitraatin pesuliuosta, jotta kaikki aktiivihiehiä saatiin suodatinpaperille. Suodatinpaperina käytettiin Whatman Nuclepore[®] polykarbonaattikalvosuodattimia, joiden halkaisija oli 25 mm ja huokoskoko 0,4 µm. Suodatinpaperi taiteltiin varovasti siten että saatiin kaikki tai mahdollisimman paljon aktiivihiehiä suodatinpaperille. Taiteltu suodatinpaperi siirrettiin AOX-laitteen polttolaivaan ja laite käynnistettiin.

6.3 Stabiili ja epästabiili AOX

Klooridioksidi valkaisun yhteydessä syntyvä AOX voidaan jakaa stabiiliksi ja epästabiiliksi. Epästabiili saadaan poistettua tutkittavasta liuksesta nostamalla liuoksen pH yli neutraalin. Tässä työssä epästabiili AOX hajotettiin käyttämällä sulfiittia.

Stabiili AOX määritettiin Järnefeltin (2007) diplomityössä esitetyn menetelmän mukaisesti. Näytettä pipetoitiin 25 ml dekantterilasiin ja näytteen pH nostettiin tasolle 12 1 M natriumhydroksidilla. pH:n noston jälkeen näytteeseen pipetoitiin 0,25 ml 0,1 M natriumsulfiittiliuosta, jonka jälkeen liuoksen annettiin reagoida sekoituksessa kymmenen minuuttia. Tämän jälkeen näytteen pH pudotettiin alle kahden väkevällä typpihapolla.

Happamasta ja alkuperäisestä näytteestä tehtiin rinnakkaisnäytteet. Hapanta ja alkuperäistä näytettä molempia laimennettiin 1:10 eli pipetoitiin 5 ml 50 ml mittapulloihin ja täytettiin MilliQ-vedellä merkkiin. Näistä mittapulloista tehtiin laimennokset 1:5 eli pipetoitiin 20 ml 100 ml mittapulloihin ja täytettiin MilliQ-vedellä merkkiin. Näyte-laimennokset siirrettiin hioksellisiin Erlenmeyer pulloihin ja pH säädettiin noin kahteen väkevällä typpihapolla. Näytteet käsiteltiin ja ajettiin AOX-menetelmän mukaisesti.

Esikäsiteltyjen näytteiden tuloksena saatiin stabiilin AOX:n määrä ja esikäsittelemättömien näytteiden tuloksena saatiin kokonais-AOX:n määrä. Epästabiilin AOX:n määrä saatiin vähentämällä kokonais-AOX:stä stabiili AOX eli edellä mainittujen erotus on epästabiilin AOX:n määrä näytteessä.

6.4 AOX standardit

AOX-standardit valmistettiin standardin SFS-EN 1485 mukaisesti. AOX:n standardeja varten valmistettiin 2-klooribentsoehapon perusliuos, jonka AOX-pitoisuus oli 250 mg/l. 2-klooribentsoehappoa punnittiin 110,4 mg, joka laitettiin liukenemaan veteen 100 ml mittapulloon. 2-klooribentsoehappoa jouduttiin liuottamaan vähintään päivä, koska se oli erittäin huonosti liukenevaa. Mittapullo täytettiin MilliQ-vedellä merkkiin 2-klooribentsoehapon liuettua.

Perusliuoksesta valmistettiin 2-klooribentsoehapon työliuos, jonka AOX-pitoisuus oli 1 mg/l. Työliuos valmistettiin pipetoimalla 4 ml perusliuosta litran mittapulloon ja täyttämällä mittapullo MilliQ-vedellä merkkiin. Standardeissa viiteen eri 100 ml mittapulloon pipetoitiin 1, 5, 10, 20 ja 25 ml 2-klooribentsoehapon työliuosta ja mittapullot täytettiin MilliQ-vedellä merkkiin. Standardien AOX-pitoisuudet oli 10, 50, 100, 200 ja 250 µg/l.

6.5 AOX-laitteen käynnistys ja sammutus

Ennen laitteiston käynnistämistä tyhjennettiin polttolaivasta edellisten ajojen tuhkat. Polttoputki ja polttolaiva puhdistettiin pumpulipuikoilla noesta, jos edellisissä ajoissa oli muodostunut nokea. Laitteisto koottiin puhdistuksen jälkeen ja uuni laitettiin kuumenemaan lämpötilaan 100 °C ja polttoputken päässä sijaitseva termostaatti lämpötilaan 200 °C. Polttoputken halkaisija on noin 30 mm ja pituus noin 30 cm.

Rikkihapposäiliöön pipetoitiin 6,7 ml väkevää rikkihappoa. Rikkihapon avulla kaasuvirta kuivattiin. Happihanat avattiin ja puhtaan hapen, joka kulkee uunin läpi, virtausmittari säädettiin arvoon 50 mm, joka vastaa virtausta 200 ml/min. Virtausmittari, joka ker-

too hapen apuvirtauksen jäähdytysyksikköön, säädettiin arvoon 13 mm, joka vastaa virtausta 40 ml/min. Happivirran avauksen jälkeen rikkihappo valutettiin kuplituskammioon ja varmistettiin että kaasuvirta kulki rikkihapon läpi eli että rikkihappo kupli. Näiden toimintojen jälkeen laitteisto oli valmiina käyttöön, kunhan uuni oli lämmennyt lämpötilaan 1000 °C.

Laitteiston sammuttaminen tehtiin sen jälkeen kun polttolaiva oli ajettu tyhjänä vähintään kaksi kertaa. Uunin ja termostaatin lämmitykset otettiin pois päältä ja rikkihapon annettiin valua kuplituskammioista pois dekantterilasiin. Rikkihapon valuttua voitiin sammuttaa hapen virtaus ja sulkea virrat laitteistosta.

6.6 AOX-ajon vaiheet

Polttolaiva siirtyy ajon aloitettaessa automaattisesti uunin suuaukolle, jossa näytettä haihdutetaan noin minuutin ajan. Haihdutuksen jälkeen polttolaiva siirtyy uuniin, jossa näytteen poltto kestää viisi minuuttia. Polton jälkeen polttolaivaa jäähdytetään uunin ulkopuolella noin viisi minuuttia. Poltetun näytteen savukaasut esikäsitellään kosteudenpoistoyksikössä ennen kuin ne päätyvät absorptioluokseen. Kosteudenpoistoyksikössä väkevä rikkihappo poistaa savukaasusta kosteutta ja samalla jäähdyttää savukaasut. AOX-laitteistoon kuuluisi lisäksi titrauskenno, mikrokulometri ja piirturi, mutta koska mikrokulometri oli rikki, käytettiin ionikromatografialaitteistoa näytteiden pitoisuuksien määrittämiseen.

6.7 Tutkimusmenetelmän liuokset

AOX-ajon liuokset valmistettiin standardin SFS-EN 1485 mukaisesti. Nitraattiliuosta valmistettaessa punnittiin 17 g natriumnitraattia, NaNO_3 , joka liuotettiin veteen litran mittapullossa. Natriumnitraatin liuettua mittapulloon pipetoitiin 1,4 ml väkevää typpihappoa, HNO_3 . Mittapullo täytettiin lopuksi MilliQ-vedellä merkkiin. Nitraatin pesuliuos valmistettiin pipetoimalla 50 ml nitraattiliuosta litran mittapulloon ja täytettiin MilliQ-vedellä merkkiin. Väkevän typpihapon ja väkevän rikkihapon valmistaja oli Merck Oy.

IC-eluentti valmistettiin pipetoimalla 18 ml 0,5 M natriumkarbonaattia, Na_2CO_3 , ja 3,2 ml 0,5 M natriumvetykarbonaattia, NaHCO_3 , kahden litran mittapulloon. Mittapullo täytettiin MilliQ-vedellä merkkiin ja liuksesta poistettiin ilma kuplittamalla sitä pienemmissä osissa alipaineessa. Absorptioliuos valmistettiin IC-eluentista, josta oli poistettu ilma. Natriumsulfidia, Na_2S , punnittiin 0,5 g ja se liuotettiin litraan IC-eluenttia, Oleksy-Fenzel ym. (2000) artikkelin mukaisesti. Natriumsulfiittia, Na_2S , lisättiin absorptioliuokseen, koska se ei häirinnyt ionikromatografista analyysia ja natriumsulfiitin läsnäolo paransi kloridin piikin havaitsemista. Absorptioliuos suodatettiin ruiskusuodattimen, jonka koko oli 0,45 μm , läpi näytepulloon. Korkki painettiin näytepulloon siten, ettei näytepulloon jäänyt ilmakuplia.

7 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Ajojen tulokset saatiin selville ionikromatografilla, jonka kromatogrammeista kloridin piikki tunnistettiin retentioaikojen avulla. Näytteiden pinta-alat sijoitettiin standardisuorien (liitteet 1, 4 & 7) yhtälöihin, jolloin saatiin selville näytteiden pitoisuudet. Lisäksi tulosten pitoisuuksissa huomioitiin mahdolliset laimennokset. Kaikista näytteistä ajettiin rinnakkaisnäytteet.

7.1 Sellun valkaisuajätevesien tulokset

Taustapitoisuuksien selvittämiseksi ajettiin vesinäyte, joka oli MilliQ-vettä, joka käsiteltiin kuten näyte. Blanknäytteessä ei ollut valkaisuajätevesiä vaan vain rautasulfiittia ja vetyperoksidia. Sellun valkaisuajätevesistä tehtiin kahdenlaisia määrittäyksiä. Sellun valkaisuajätevesien ajojen tulokset olivat laimennosten tuloksia, jolloin alkuperäisen näytteiden pitoisuudet saatiin kertomalla laimennosten tulokset kertoimella 50. Laimennoskerroin muodostui laimennoksista 1:10 ja 1:5.

Taulukoissa 2 ja 3 olevat tulokset on laskettu kuvion 3 standardisuoran (liite 1) avulla ja huomioimalla laimennokset. Taulukossa 4 on laskettuna taulukoiden 2 ja 3 tulosten perusteella näytteiden stabiili, epästabiili ja kokonais-AOX. Taulukoiden 2, 3 ja 4 yksityiskohtaisemmat taulukot (taulukko 15–17) on esitetty liitteissä (liite 2 & 3). Käsitellyt näytteet tunnistaa K-kirjaimesta (taulukko 2 & 3). Näytteiden ensimmäiset numerot tarkoittavat erän numeroa ja kaksoispisteen jälkeinen numero tarkoittaa montako minuuttia rautasulfiitti ja vetyperoksidi ovat vaikuttaneet kyseisessä erässä.

TAULUKKO 2. Alkuperäisten ja käsiteltyjen näytteiden AOX-pitoisuudet.

näyte	keskiarvo (mg/l)	keskihajonta
vesi	26,0	5,2
blank	20,7	8,1
12	14,3	0,3
20	16,0	0,2
23	24,0	7,3
25	17,0	1,7
26	25,7	0,4
Kvesi	27,4	3,1
Kblank	21,1	1,2
K12	14,3	0,2
K20	14,9	0,5
K23	14,6	0,9
K25	15,1	0,1
K26	20,7	0,1

TAULUKKO 3. Alkuperäisten ja käsiteltyjen näytteiden AOX-pitoisuudet.

näyte	keskiarvo (mg/l)	keskihajonta
7: 30	26,6	0,8
8: 30	19,6	0,4
14: 30	18,9	0,1
K7: 30	18,0	1,4
K8: 30	16,5	0,4
K14: 30	16,2	0,3

TAULUKKO 4. Stabiili, epästabiili ja kokonais-AOX.

näyte	kokonais-AOX (mg/l)	stabiili AOX (mg/l)	epästabiili AOX (mg/l)
vesi	26,0	27,4	-1,4
blank	20,7	21,1	-0,3
12	14,3	14,3	0,0
20	16,0	14,9	1,2
23	24,0	14,6	9,3
25	17,0	15,1	2,0
26	25,7	20,7	5,0
7: 30	26,6	18,0	8,6
8: 30	20,0	16,5	3,1
14: 30	18,9	16,2	2,6

Osasta sellun valkaisu-jätevesistä tutkittiin vain kokonais-AOX, joita laskettaessa huomioitiin laimennuskerroin ja tulokset laskettiin kuvion 4 standardisuorasta (liite 1). Taulukon 5 yksityiskohtaisempi taulukko 18 on liitteenä (liite 4).

TAULUKKO 5. Alkuperäisten näytteiden AOX-pitoisuudet.

näyte	keskiarvo (mg/l)	keskihajonta
7	25,2	1,1
8	23,6	1,0
9 blank	20,1	2,1
9	3,3	0,5
9: 60	21,5	0,8
12: 50	16,1	2,2
13: 60	21,4	0,4

Rinnakkaisten näytteiden osalta oli joissain näytteissä suurempiakin heittoja, koska keskihajonta oli suuri. Stabiilin AOX:n pitäisi olla suurempi kuin kokonais-AOX:n (taulukko 5), mutta osassa näytteissä ei näin ollut. Näytteiden vesi, blank ja 12 käsittelyt tai ajot ovat epäonnistuneet, sillä epästabiili AOX ei voi olla pitoisuudeltaan negatiivista.

7.2 Tallinnan hulevesien tulokset

Tallinnan hulevesistä määritettiin kokonais-AOX, mutta luultavimmin arvot kuvasivat kuitenkin stabiilia AOX-arvoa, sillä hulevesissä esiintyy yleisimmin esimerkiksi kloorattuja liuottimia. AOX-arvoissa ei odotettu muutoksia, koska hulevesille ei tehty käsittelyjä ja siksi ne eivät sisältäneet epästabiileja hapettumistuotteita. Hulevesien näytteitä ei laimennettu eli AOX-ajoista saatiin suoraan oikeat tulokset. Hulevesien tulokset ovat taulukoissa 6 ja 7. Taulukon 6 tulokset laskettiin kuvion 3 standardisuoran (liite 1) avulla. Taulukon 7 tulokset laskettiin kuvion 5 standardisuoran (liite 4) avulla. Taulukoiden 6 ja 7 yksityiskohtaisemmat taulukot (taulukot 20 & 21) ovat liitteinä (liitteet 5 & 6).

TAULUKKO 6. Tallinnan hulevesien ensimmäinen tutkimuserä.

näyte	rinnakkaisten keskiarvo mg/l	keskihajonta
648	0,25	0,002
646	0,26	0,002
656	0,24	0,001
626	0,30	0,002
642	0,11	0,162
388	0,28	0,003
786	0,25	0,004
793	0,26	0,005
387	0,26	0,002
232	0,55	0,002
782	0,26	0,000
657	0,25	0,001
448	0,39	0,013
804	0,26	0,001
285	0,27	0,003
405	0,34	0,001
445	0,31	0,001

TAULUKKO 7. Tallinnan hulevesien toinen tutkimuserä.

näyte	rinnakkaisten keskiarvo mg/l	keskihajonta
813	0,02	0,000
236	0,03	0,004
246	0,06	0,001
243	0,10	0,004
238	0,11	0,004
262	0,10	0,002
635	0,07	0,000
760	0,03	0,001
337	0,02	0,001
398	0,32	0,000
757	0,03	0,023

Tallinnan hulevesien ajoilla oli hyvät keskihajonnat eli keskihajontojen perusteella ajot onnistuivat. Näytteen 757 kohdalla ei huomioitu kuin yksi ajo sillä toinen rinnakkaisnäyte ei antanut tulosta eli kromatogrammissa ei ollut kloridin piikkiä.

8 MENETELMÄN TESTAUS

8.1 Aktiivihiili

Aktiivihiilien vertailussa käytettiin aktiivihiiliä, joista ensimmäisen valmistaja oli Euroglas ja toisen Merck. Aktiivihiili annosteltiin omalla metallisella annostelijalle, jonka tarkkuus haluttiin selvittää. Tarkkuuden avulla saatiin selville, oliko aktiivihiilien välillä eroja ja kuinka hyvä toistettavuus annostelijalla oli. Vertauksissa käytettiin kahta eri aktiivihiiltä, jotka molemmat olivat tarkoitettu AOX:n sekoitusmenetelmälle. Aktiivihiilien punnituksessa oli huomattavat erot (taulukko 8–9).

TAULUKKO 8. Euroglasin aktiivihiili.

punnitus	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m (mg)	47,4	44,6	46,4	42,1	45,6	44,3	44,4	47,6	44,5	44,7

$$\bar{x} = \frac{47,4 + 44,6 + 46,4 + 42,1 + 45,6 + 44,3 + 44,4 + 47,6 + 44,5 + 44,7}{10} = 45,2mg$$

keskihajonta: 1,6

TAULUKKO 9. Merckin aktiivihiili.

punnitus	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m (mg)	60,6	61,1	55,2	64,7	68,5	67,4	74,6	61,1	66,5	59,6

$$\bar{x} = \frac{60,6 + 61,1 + 55,2 + 64,7 + 68,5 + 67,4 + 74,6 + 61,1 + 66,5 + 59,6}{10} = 63,9mg$$

keskihajonta: 5,5

8.2 Ajon suorittajan vaikutus

Menetelmää testattiin siten että kolme eri henkilöä teki AOX-ajot samalla pitoisuudella. Perusliuoksesta, jonka pitoisuus oli 250 mg AOX/l, valmistettiin työliuos, jonka pitoisuus oli 25 mg AOX/l. Perusliuoksesta valmistettiin työliuos pipetoimalla 10 ml perus-

liuosta 100 ml mittapulloon. Työliuoksesta pipetoitiin 2 ml kahdeksaan eri 100 ml mittapulloon, josta tehtiin testiajot. Testattavat laimennokset olivat pitoisuuksiltaan 0,5 mg AOX/l.

Jokainen henkilö valmisti perusliuoksesta oman työliuoksen ja siitä eteenpäin omat näytteensä. Henkilöt ajoivat kaikki omat näytteensä AOX-analysilaitteella ja ionikromatografiset ajot suoritettiin kaikki peräkkäin seuraavana päivänä. Taulukon 10 tulokset on laskettu standardisuoralla, joka on kuviossa 5 (liite 4).

TAULUKKO 10. Eri ajajien ajot.

ajon suorittaja	henkilö 1	henkilö 2	henkilö 3
näyte	mg/l	mg/l	mg/l
1	0,28	0,30	0,84
2	0,30	0,01	0,01
3	ei piikkiä	0,11 (rikki)	0,79
4	0,14	0,31	0,85
5	0,31	0,32	0,79
6	0,17	0,22 (rikki)	0,77
7	0,30	0,32	0,29 (rikki)
8	0,31	0,33	0,78
keskiarvo	0,26	0,24	0,64
keskihajonta	0,07	0,12	0,31

Kaikkien ajojen keskiarvojen keskihajonta: 0,23

8.3 Laitteiston puhdistuvuus

Laitteiston puhdistuvuutta testattiin ajamalla ensin viisi ajoa polttolaiva tyhjänä, yksi ajo näytteellä, jonka pitoisuus oli 5 mg AOX/l, ja lopuksi viisi ajoa polttolaiva tyhjänä. Taulukon 11 tulokset on laskettu standardisuoralla joka on kuviossa 5 (liite 4).

TAULUKKO 11. Laitteiston puhdistuvuus-testin tulokset.

näyte (mg/l)	tulos (mg /l)
0,0	0,006
0,0	0,005
0,0	0,003
0,0	0,003
0,0	0
5,0	0,143
0,0	0,025
0,0	0,017
0,0	0,009
0,0	0,005
0,0	0

8.4 Näytteiden säilyvyys

Näytteiden säilyvyyttä testattiin ajamalla näytteet ionikromatografilla samana päivänä kuin AOX-ajot, neljän päivän päästä AOX-ajoista ja viikon päästä AOX-ajoista. Näytteiden säilyvyys testissä käytettiin Merckin aktiivihiltä, sillä standardisuora (kuvio 6), joka on liitteessä (liite 7), tehtiin myös Merckin aktiivihielellä. Näytteenä oli liuos, jonka pitoisuus oli 2,5 mg AOX/l.

Näytepulloja säilöttiin neljä päivää ja viikko sekä jääkaapissa että pakastimessa. Samalla saatiin tutkittua, kumpi on parempi säilytyspaikka näytteille, joita ei saa heti ajettua ionikromatografilla eli jatkuuko AOX:n hajoaminen jääkaapissa tai pakastimessa. Taulukossa 12 on esitettyä samana päivänä ajettujen näytteiden ja säilöttyjen näytteiden AOX-pitoisuudet.

TAULUKKO 12. Näytteiden erilaisten säilytysten vaikutus tuloksiin, tulokset pitoisuutta mg AOX/l.

näyte	1	2	3	4	5	6	keskiarvo
ajo samana päivänä	2,57	2,50	1,11	2,45	0,18	0,01	1,47
4 päivää jääkaappi	2,73	2,69	2,42	2,37	2,47	2,55	2,54
4 päivää pakastin	2,37	2,43	2,23	2,38	2,23	2,29	2,32
viikko jääkaappi	2,79	2,70	2,49	2,49	2,51	2,60	2,60
viikko pakastin	2,42	2,41	1,41	2,62	2,16	2,16	2,20

9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Sellun valkaisu-jätevesistä löytyi AOX-yhdisteitä ja tulosten mukaan fenton käsittely oli myös saanut AOX-yhdisteitä hajoamaan. Fenton käsittelyyn tarvittiin paljon reagensseja eli selvitys fenton käsittelyn taloudellisesta kannattavuudesta pitää ottaa huomioon. Lopullinen tulkinta jäi Monoselle, hänen diplomityötään varten. Hulevesien tulosten perusteella, voidaan todeta että orgaanisia klooriyhdisteitä esiintyy myös hulevesissä. Tutkitut Tallinnan hulevedet sisälsivät kuitenkin vain pieniä määriä AOX-yhdisteitä.

AOX-menetelmän mukaisesti aktiivihiihlä pitäisi lisätä jokaiseen näytteeseen 50 mg. Kuten taulukoista 8 ja 9 huomaa, niin Euroglasin aktiivihiihellä punnitukset jäivät alle 50 mg ja Merckin aktiivihiihellä punnitukset ylittivät selkeästi 50 mg. Euroglasin aktiivihiihien kohdalla punnitusten keskihajonnaksi saatiin 1,6 ja Merckin aktiivihiihellä 5,5. Aktiivihiihien epätasainen annostelu vaikuttaa tuloksiin, sillä hiihien määrä kuuluisi olla vakio, jotta jokaisella näytteellä olisi yhtä paljon adsorptiopinta-alaa. Metallisen annostelijan sijaan voisi punnita 50 mg aktiivihiihlä näytteisiin, jolloin varmistettaisiin, ettei aktiivihiihi tuota virhettä ajoihin.

Ajon suorittajan vaikutusta testattaessa ajajien keskiarvojen keskihajonnaksi saatiin 0,23. Keskihajonta ei siis ollut kovin suuri eri ajajien keskiarvoja verrattaessa ja ajajien omien tulosten vaihteluihin on tietenkin vaikuttanut pipetoinnit ja onko suodatinkalvo pysynyt ehjänä suodatuksen aikana. Vaikka eri ajajilla ei ole suurta eroa, niin kannattaisiin vaihtoehtoa että sama henkilö esikäsittelee ja ajaisi näytteet, jotta tuloksiin ei vaikuta esimerkiksi eri henkilöiden työskentelymenetelmät.

Laitteiston puhdistuvuutta testattaessa huomattiin että neljän tyhjän polttolaivan ajon jälkeen ei löytynyt enää AOX-yhdisteitä. Testin onnistumisen kannalta on huomattava että 5 mg AOX/l sisältänyt näyte sai pitoisuudeksi käytetyllä menetelmällä vain 0,143. Tuloksia haluttiin tarkastella taustaa eli taustan tarkastelun vuoksi kyseisiä tuloksia tutkittiin kolmen desimaalinumeron avulla. Näytteen kohdalla on voinut tapahtua esimerkiksi pipetointivirheitä tai ajojen aikana ionikromatografi ei ote toiminut kunnolla. Laitteiston puhdistuvuuden tutkimusta kannattaisi jatkaa ja selvittää taustan suuruus ajojen aikana sekä tutkia vaikuttaako näytteiden polttaminen korkeammassa lämpötilassa ja puhdistuuko laitteisto tällöin paremmin.

Näytteiden säilyvyys testissä tulokset olivat yllättävän hyviä ja voisi päätellä että säilytyspaikka ei vaikuta kovinkaan paljoa AOX-mittauksiin. Testin tulokset eivät kuitenkaan ole kovin luotettavia, sillä standardisuoran korrelaatiokerroin on 0,6534. Tämän testauksen myötä herää kysymys voiko aktiivihiili vaikuttaa näin paljon tuloksiin, sillä tämä testi ja testiä varten tehty standardisuora (kuvio 6, liite 7) on tehty Merckin aktiivihiilellä. Näytteiden säilyvyyttä tulisi testata lisää ja ottaa aktiivihiilen vaikutus myös tutkimuksen kohteeksi.

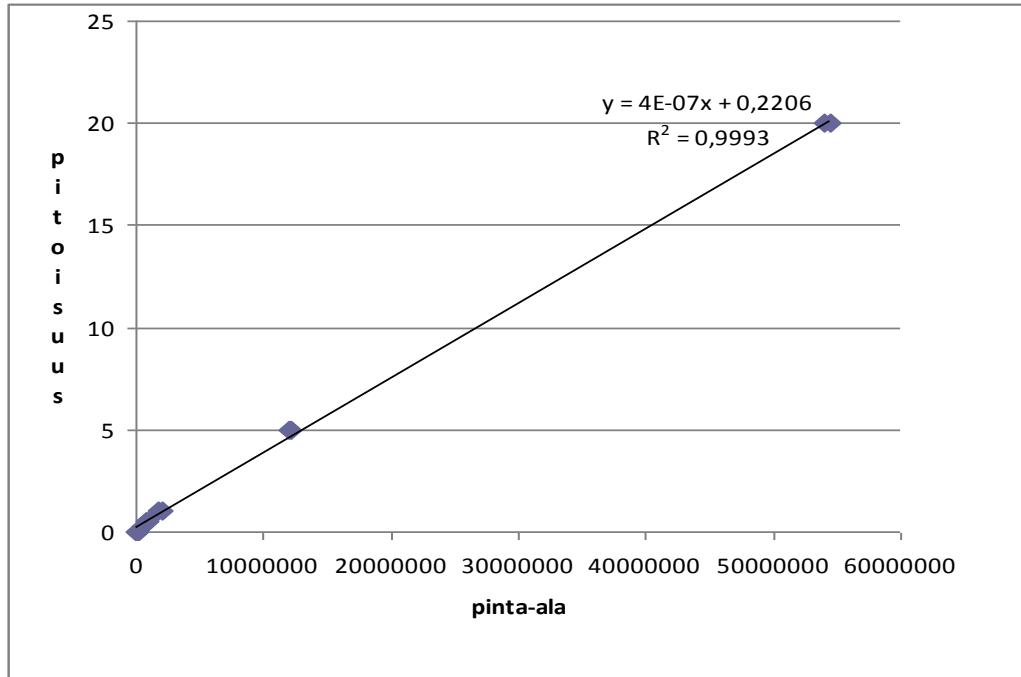
LÄHTEET

- Abdullah, M., Yee, L., Ata, S., Abdullah, A., Ishak, B. & Abidin, K. 2009. The study of interrelationship between raw water quality parameters, chlorine demand and the formation of disinfection by-products. *Physics and Chemistry of the Earth* (34), 806–811.
- Haynes, D. & Johnson, J. 2000. Organochlorine, Heavy Metal and Polyaromatic Hydrocarbon Pollutant Concentrations in the Great Barrier Reef (Australia) Environment: a Review. *Marine Pollution Bulletin* 41 (7–12), 267–278.
- Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5.uudistettu painos. Helsinki: Edita.
- Järnefelt, C. 2007. AOX:n muodostuminen havumassan valkaisuissa. Espoo: Helsingin Teknillinen Yliopisto. Diplomityö.
- Metsäteollisuus ry. 2009. AOX-päästöt ovat alentuneet 84 % tuotettua tonnia kohti vuodesta 1992. Luettu 27.1.2010.
http://www.metsateollisuus.fi/tilastopalvelu/Tilastokuviot/Energia/Julkinen-FI/d20Ymparistonsuojelu_005.ppt
- Monballiu, A. 2006. Ontsmetting van een therapeutisch zwembad. [PDF] Luettu 25.1.2010. http://salamanca.khbo.be:8080/doks/do/files/FiSe8a81998211c0023b0111c1069eed03a4/Ontsmetting_Zwembad.pdf;jsessionid=8F113140331EBF0A8FCE3DA0F9188F16?recordId=SKHB8a81998211c0023b0111c1069eec03a3
- Mononen, T. 2009. Removal of AOX from pulp bleaching effluent by fenton treatment. Tampere: Tampereen Teknillinen Yliopisto. Diplomityö.
- Müller, G. 2003. Sense or no-sense of the sum parameter for water soluble “adsorbable organic halogens” (AOX) and “absorbed organic halogens” (AOX-S18) for the assessment of organohalogenes in sludges and sediments. *Chemosphere* 52, 371–379.
- Oleksy-Frenzel, J., Wischnack, S. & Jekel, M. 2000. Application of ion-chromatography for the determination of the organic-group parameters AOCl, AOBr and AOI in water. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 366, 89–94.
- Savant, D., Abdul-Rahman, R. & Ranade, D. 2006. Anaerobic degradation of absorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology* (97), 1092–1104.
- SFS-EN 1485. Veden laatu. Adsorboituvien orgaanisesti sitoutuneiden halogeenien (AOX) määrittäminen. 1997. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS.
- Suomen ympäristökeskus. 2010. Hulevesien hallinta. Luettu 2.2.2010. Päivitetty 2.2.2010. <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=350656&lan=FI>
- Space Life Sciences lab. 2005. Chemistry Labs - Characteristics. Päivitetty 13.1.2005. Luettu 25.1.2010. (<http://sll.lssc.nasa.gov/labs/chemistry/capabilities.php>)

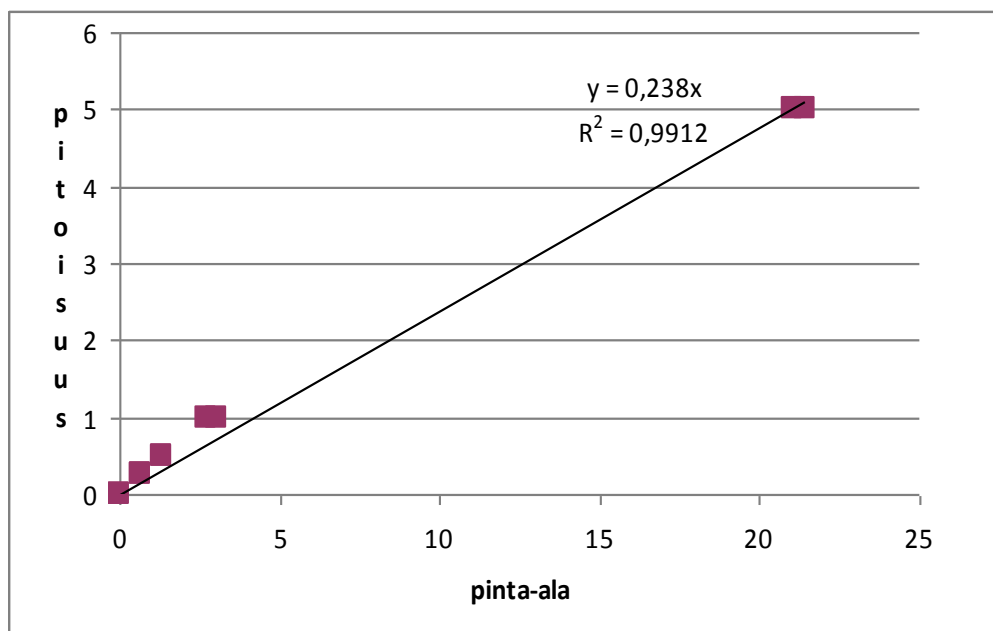
Reeve, R. 2002. Introduction to environmental analysis. Iso-Britannia: Sunderlandin Yliopisto.

Vesihuolto. 2006. Orgaaniset haitta-aineet jätevesilietteissä. Vesitalous (3), 7–10.

Welker, A. & Schmitt, T. 1997. A basic investigation in origins of AOX-substances in paper sludges. Water research 31 (4), 805–815.



KUVIO 3. Taulukoiden 2, 3 ja 7 tulosten laskemiseen käytetty standardisuora.



KUVIO 4. Taulukon 5 tulosten laskemiseen käytetty standardisuora.

TAULUKKO 15. Taulukon 2 tulokset tarkempina.

näyte	laimennos (mg/l)	alkuperäinen (mg/l)	keskiarvo (mg/l)	keskihajonta
vesiA	0,446303	22,31514	25,99523	5,204433
vesiB	0,593506	29,67532		
blankA	0,299456	14,97282	20,72149	8,129847
blankB	0,529403	26,47016		
12A	0,282805	14,14026	14,34003	0,282517
12B	0,290796	14,5398		
20A	0,31848	15,92398	16,04565	0,172067
20B	0,323346	16,16732		
23A	0,580892	29,04462	23,91612	7,252794
23B	0,375752	18,78762		
25A	0,364599	18,22996	17,01193	1,722555
25B	0,315878	15,7939		
26A	0,507518	25,37592	25,65295	0,39178
26B	0,5186	25,92998		
KvesiA	0,591369	29,56846	27,38656	3,085673
KvesiB	0,504093	25,20466		
KblankA	0,403558	20,17792	21,04995	1,233237
KblankB	0,43844	21,92198		
K12A	0,290166	14,50832	14,34178	0,235523
K12B	0,283505	14,17524		
K20A	0,290317	14,51584	14,85099	0,473974
K20B	0,303723	15,18614		
K23A	0,304396	15,21982	14,59451	0,884322
K23B	0,279384	13,9692		
K25A	0,302594	15,12972	15,05344	0,107876
K25B	0,299543	14,97716		
K26A	0,415934	20,7967	20,69405	0,145169
K26B	0,411828	20,5914		

TAULUKKO 16. Taulukon 3 tulokset tarkempina.

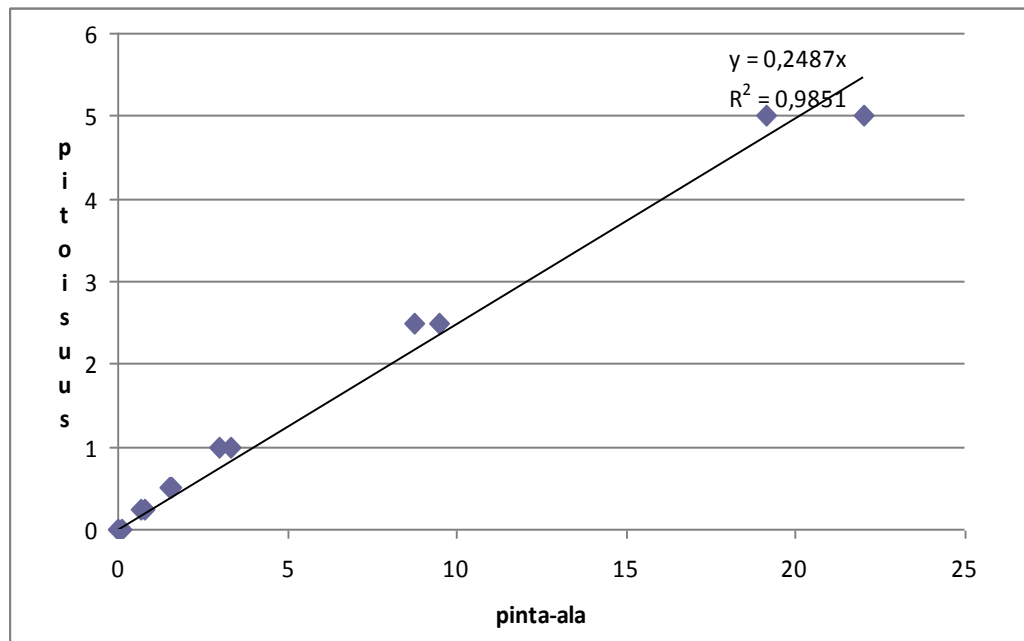
näyte	laimennos (mg/l)	alkuperäinen (mg/l)	keskiarvo (mg/l)	keskihajonta
7: 30A	0,519965	25,99826	26,58251	0,826254274
7: 30B	0,543335	27,16676		
8: 30A	0,387036	19,3518	19,6154	0,372786695
8: 30B	0,39758	19,879		
14: 30A	0,375842	18,7921	18,85573	0,089986409
14: 30B	0,378387	18,91936		
K7: 30A	0,379376	18,96882	18,00203	1,36724753
K7: 30B	0,340705	17,03524		
K8: 30A	0,324987	16,24934	16,51124	0,370382532
K8: 30B	0,335463	16,77314		
K14: 30A	0,320844	16,0422	16,23141	0,267583348
K14: 30B	0,328412	16,42062		

TAULUKKO 17. Taulukon 4 tarkemmat tulokset.

näyte	kokonais-AOX (mg/l)	stabiili AOX (mg/l)	epästabiili AOX (mg/l)
vesi	25,99523	27,38656	-1,39133
blank	20,72149	21,04995	-0,32846
12	14,34003	14,34178	-0,00175
20	16,04565	14,85099	1,19466
23	23,91612	14,59451	9,32161
25	17,01193	15,05344	1,95849
26	25,65295	20,69405	4,9589
7: 30	26,58251	18,00203	8,58048
8: 30	19,6154	16,51124	3,10416
14: 30	18,85573	16,23141	2,62432

TAULUKKO 18. Taulukon 5 tulokset tarkempina.

näyte	laimennos (mg/l)	alkuperäinen (mg/l)	keskiarvo (mg/l)	keskihajonta
7A	0,5198	25,9892	25,2232	1,083281932
7B	0,4891	24,4572		
8A	0,4578	22,8903	23,5792	0,974250309
8B	0,4854	24,2681		
9: blankA	0,43078	21,5390	20,0515	2,103642674
9: blankB	0,37128	18,5640		
9A	0,0582	2,9098	3,2766	0,518779497
9B	0,0729	3,6435		
9: 60A	0,4403	22,0150	21,4795	0,757311363
9: 60B	0,41888	20,9440		
12: 50A	0,3530	17,6502	16,1114	2,176236024
12: 50B	0,2915	14,5726		
13: 60A	0,4338	21,6891	21,4299	0,366662797
13: 60B	0,4234	21,1706		



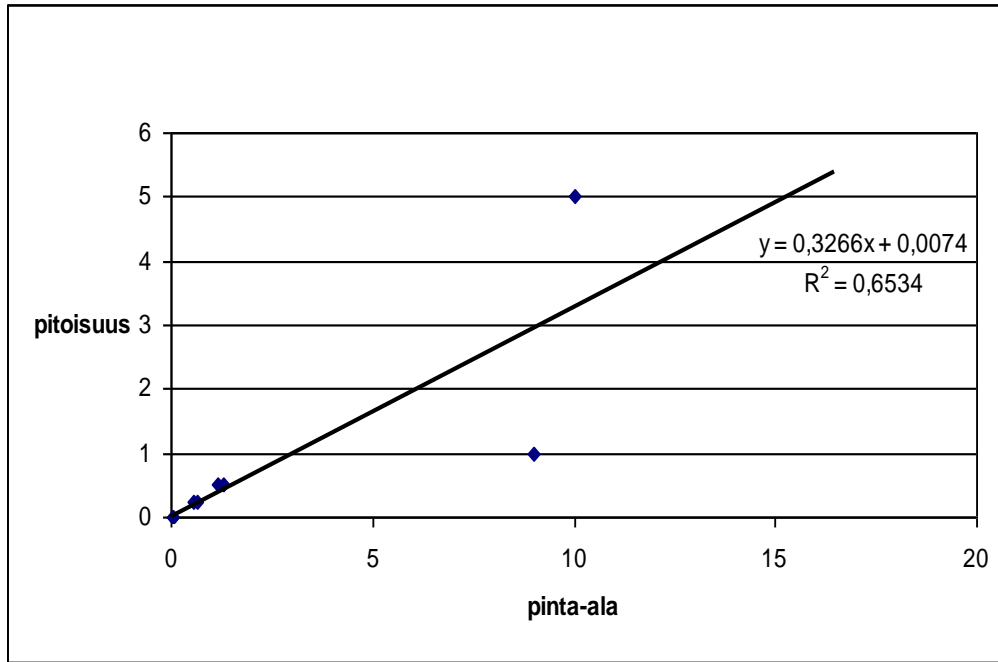
KUVIO 5. Taulukoiden 6, 10 ja 11 tulosten laskemiseen käytetty standardisuora.

TAULUKKO 20. Taulukon 6 tulokset tarkempina.

näyte	tulos mg/l	keskiarvo mg/l	keskihajonta
813A	0,0156	0,0156	0
813B	0,0156		
236A	0,0275	0,0247	0,00396
236B	0,0219		
246A	0,0552	0,0559	0,00099
246B	0,0566		
243A	0,0994	0,09665	0,003889
243B	0,0939		
238A	0,1025	0,1052	0,003818
238B	0,1079		
262A	0,0989	0,0974	0,002139
262B	0,0959		
635A	0,0644	0,0647	0,000386
635B	0,0650		
760A	0,0312	0,0306	0,000877
760B	0,0299		
337A	0,0184	0,0179	0,000772
337B	0,0173		
398A	0,3194	0,3192	0,00021
398B	0,3191		
757A	ei löytynyt	0,0322	0,022745
757B	0,0322		

TAULUKKO 21. Taulukon 7 tulokset tarkempina.

näyte	tulos mg/l	keskiarvo mg/l	keskihajonta
648A	0,2511	0,2499	0,001813
648B	0,2486		
646A	0,2562	0,2578	0,002349
646B	0,2595		
656A	0,2395	0,2401	0,000907
656B	0,2408		
626A	0,2964	0,2953	0,001569
626B	0,2941		
642A	0,2288	0,1144	0,1618
642B	0,0000		
388A	0,2803	0,2821	0,002579
388B	0,2839		
786A	0,2513	0,2486	0,00381
786B	0,2459		
793A	0,2581	0,2615	0,004744
793B	0,2648		
387A	0,2566	0,2549	0,00235
387B	0,2532		
232A	0,5559	0,5542	0,002445
232B	0,5525		
782A	0,2622	0,2622	0,0000529
782B	0,2622		
657A	0,2467	0,2457	0,001335
657B	0,2448		
448A	0,3819	0,3910	0,012936
448B	0,4002		
804A	0,2591	0,2597	0,00078
804B	0,2602		
285A	0,2662	0,2683	0,002884
285B	0,2703		
405A	0,3361	0,3352	0,001219
405B	0,3344		
445A	0,3051	0,3046	0,000727
445B	0,3041		



KUVIO 6. Taulukon 12 tulosten laskemiseen käytetty standardisuora.