

Permanganaattiluvun määrittäminen uima-allasvesistä

Kirsti Nikkola
MetropoliLab Oy



KMnO₄-luku

- KMnO₄-kukua määritetään koska korkea arvo on merkki allasveden orgaanisesta likaisuudesta. Orgaaninen aines tulee allasveteen pääasiassa uimareiden mukana
- KMnO₄-luku on vedessä olevien hapettumiskykyisten aineiden määrän yhteismittari

KMnO₄-luku määrittäminen

Periaate

Tunnettu määrä kaliumpermanganaattia lisätään rikkihapolla happamaksi tehtyyn näytteeseen. Näytettä pidetään 20 min kiehuvaan veteen. Näytteen hapettuvat aineet pelkistävät osan permanganaatista. Pelkistymätön permanganaatin määrä määritetään jodometrisesti

Uima-allasvesiasetus STM 315/2002

KMnO₄-luvun (= permanganaattiluku) laatuvaatimus asetuksessa on ≤ 10 mg/l. Laatuvaatimuksen terveydellisenä perusteena on kloroformin (THM-yhdisteen) syntymisen ehkäisy.

Asetuksen mukaan kloridi-ionit häiritsevät määrittystä. SFS 3036 1981 mukaan menetelmä ei sovi käytettäväksi jos kloridia on yli 300 mg/l.

Kokemuksia Oulusta

- Joissain uima-allasvesissä kloridipitoisuudet kasvoivat loppuvuotta kohti
- Uima-allasvesien johtokyky mitattiin ja sen perusteella tarkastettiin kloridipitoisuus, jonka jälkeen voitiin valita kloridipitoisille näytteille (> 300 mg/l) emäksinen keitto, joka ei ole standardin mukainen permanganaattilukumääritys (kemisti Seija Karjalainen)

Orgaaninen kokonaishiili TOC

- Epäsuora menetelmä: kokonaishiili TC – epäorgaaninen hiili IC = orgaaninen kokonaishiili TOC
- Suora menetelmä: Epäorgaaniset hiiliyhdisteet poistetaan kuplittamalla fosforihapolla happamaksi tehdystä näytteestä. Näyte poltetaan 680-1000 C. Muodostunut hiilidioksidi johdetaan infrapuna-analysaattoriin

Uima-allasveden kloridipitoisuus

- Veteen lisätystä kloorista puolet muuttuu kloridiksi välittömästi ja loput vähitellen
- Hiki ja virtsa sisältävät klorideja
- Kun klooria valmistetaan elektrolyysilaitteella suolasta, päätyy osa suolasta uima-allasveteen ja kloridipitoisuus kasvaa vähitellen
- Pienissä altaissa suodatinten huuhtelutarve on pieni, jolloin kloridipitoisuus kasvaa

Kloridin haitat

- Kloridin lopullinen määrä riippuu siitä kuinka nopeasti vettä uusitaan
- Kloridin vaikutuksesta teräsaltaiden ja lämmönvaihtimien korroosioriski kasvaa
- Jo 100 mg/l vaikuttaa mutta 500 mg/l on jo selvästi korroosioriskiä lisäävä

TOC ja suolan vaikutus

Suola voi aiheuttaa ongelmia TOC mittauksessa: korroosiota detektorin kennossa sekä lyhentää polttoputkien ja katalyytin käyttöikää.

Suosittelaa suolapitoisten näytteiden laimentamista alle 1000 mg/l (kloridipitoisuus n. 600 mg/l).

TOC ja suolan vaikutus

Jari Sandholm, Norlab: Suola kerääntyy katalyytin pinnalle heikentäen sen tehoa pikkuhiljaa. Valtameren (35 g/l) suolapitoisuus jo aiheuttaa ongelmaa mutta Itämeren suolapitoisuudet (n. 10 – 12 g/l) eivät vielä aiheuta katalyyteille ongelmaa.

TOC käytössä uima-allasvesimäärittelyssä

Jari Sandholm, Norlab:

TOC-laitteita on käytetty USA:ssa uima-allasvesianalytiikassa toistakymmentä vuotta.

Torc-laitteessa on ennen IR-detektoria U-putki, jossa on ”halogeeninpoistajaa” detektorin suojaamiseksi.

TOC-määrityksen häiriöt

- Portugalilaisessa artikkelissa isosyanuurihapon on todettu vaikuttavan uima-allasvesien TOC-määritykseen, koska se muuttuu hiilidioksidiksi, vedeksi ja typeksi, mutta ei KMnO₄-luvun määritykseen
- www.pwtag.org.uk (*Pool Water Treatment Advisory Group, UK*)

Uima-altaiden kloorituotteet

- Valvontakohteina olevissa uima-altaissa käytetään stabiloimatonta klooria kuten natrium- tai kalsiumhypokloriittia, joka ei todennäköisesti vaikuta TOC-analyysin tulokseen
- Voidaan käyttää myös stabiloitua klooria, joista monet sisältävät natriumdiklooriisosyanuraatti-dihydraattia tai triklooriisosyanuurihappoa (= symkloseeni)

Uima-altaiden kloorituotteita

- R-kloori (raekloori)
- C-kloori
- Klor starter (Swim&Fun)
- Klooritabletti MF200
- Klor Multicare Tab
- Astral monitehotabletti
- Viikkokloori
- Benamin raekloori

Uima-altaiden kloorituotteet

- Isosyanuraattia sisältäviä kloorituotteita käytetään pääasiassa yksityisissä uima-altaissa tai pienissä kohteissa kuten taloyhtiöissä
- Valvontakohteilta vaaditaan on-line mittausta, jonka isosyanuraattia sisältävät tuotteet sekoittavat, joten niitä ei käytetä

KMnO₄/TOC suhde 1,8 – 2,3

| KMnO ₄ -luku mg/l | TOC mg/l | Kloridi mg/l | Sähkönjohtavuus | KMnO ₄ /TOC |
|------------------------------|----------|--------------|-----------------|------------------------|
| 9,1 | 4,33 | | | 2,11 |
| 12,0 | 6,37 | | | 1,89 |
| 13,5 | 7,04 | | | 1,91 |
| 9,8 | 4,44 | | | 2,21 |
| 7,1 | 3,85 | | | 1,86 |
| 13,0 | 6,55 | | | 1,98 |
| 8,2 | 3,53 | | | 2,34 |
| 8,7 | 4,00 | 25 | | 2,18 |
| 10,4 | 5,17 | 38 | | 2,01 |
| 9,5 | 4,65 | 29 | | 2,04 |
| 10,1 | 5,26 | 37 | | 1,93 |
| 8,4 | 4,06 | 41 | 359 | 2,07 |
| 7,3 | 3,47 | 40 | 358 | 2,10 |
| 2,3 | 1,11 | 106 | | 2,05 |
| 3,5 | 1,76 | 259 | 1028 | 1,98 |
| 2,0 | 0,91 | 307 | 1221 | 2,19 |
| 3,5 | 1,76 | 259 | 1028 | 1,98 |
| 2,0 | 0,91 | 307 | 1221 | 2,19 |
| 4,9 | 2,75 | 239 | 1312 | 1,78 |
| 11,4 | 5,68 | 352 | | 2,01 |

KMnO₄/TOC suhde $\geq 2,4$

| KMnO ₄ -luku mg/l | TOC mg/l | Kloridi mg/l | Sähkönjohtavuus | KMnO ₄ /TOC |
|------------------------------|----------|--------------|-----------------|------------------------|
| 3,4 | 1,39 | 356 | 1450 | 2,42 |
| 3,1 | 1,22 | 310 | 1227 | 2,53 |
| 3,1 | 1,22 | 310 | 1227 | 2,53 |
| 3,4 | 1,39 | 356 | 1450 | 2,42 |
| 4,5 | 0,69 | 860 | 3210 | 6,56 |
| 4,2 | 1,27 | 403 | | 3,30 |
| 4,8 | 1,56 | 551 | | 3,06 |
| 5,5 | 1,70 | 623 | | 3,21 |
| 5,5 | 1,89 | 830 | 2860 | 2,92 |
| 4,6 | 1,52 | 550 | 2250 | 3,01 |
| 7,0 | 2,65 | 1065 | 3460 | 2,64 |
| 4,6 | 1,65 | 512 | 1988 | 2,80 |
| 8,4 | 1,59 | 1532 | 5190 | 5,29 |

KMnO₄/TOC suhde poikkeava

| Miksi KMnO ₄ /TOC suhde on suuri vaikka kloridin määrä alle 300 mg/l | | | | |
|---|----------|--------------|-----------------|------------------------|
| KMnO ₄ -luku mg/l | TOC mg/l | Kloridi mg/l | Sähkönjohtavuus | KMnO ₄ /TOC |
| 2,4 | 0,86 | 127 | | 2,77 |
| 4,8 | 0,95 | 298 | 1258 | 5,03 |
| 15 | 4,72 | 33 | 319 | 3,18 |
| 3,4 | 0,52 | 255 | 1262 | 6,48 |
| | | | | |
| Miksi KMnO ₄ /TOC suhde on pieni vaikka kloridin määrä on yli 300 mg/l | | | | |
| 3,6 | 2,97 | 593 | 2340 | 1,21 |
| 2,6 | 1,84 | 340 | 1466 | 1,41 |
| 3,3 | 2,57 | 534 | 2070 | 1,28 |
| 3,5 | 2,16 | 946 | 3460 | 1,62 |
| 2,1 | 0,96 | 611 | 2330 | 2,18 |

Yhteenveto

- Näytteitä tutkittiin 44 kpl (valikoidut näytteet)
- KMnO_4/TOC suhde 1,8 – 2,3 50 %
- KMnO_4/TOC suhde $\geq 2,4$ 30 %
- KMnO_4/TOC suhde poikkeava (suuri) 9 %
- KMnO_4/TOC suhde poikkeava (pieni) 11 %
- Poikkeavat tulokset normaaleissa isojen uimahallien altaissa (pore, terapia, lasten, iso)

Yhteenveto

- $\text{TOC} = 0,4 - 0,55 \times \text{KMnO}_4$ (tämä testi)

Vantaalla testattu

- Vantaalla määritettiin v.1999 permanganaattilukua liuoksista, joiden kloridipitoisuus oli 0, 100, 200, 300 ja 500 mg/l kloridin vaikutuksen toteamiseksi
- Ainoastaan kloridipitoisuudessa 500 mg/l huomattiin n. 0,6 mg/l lisäys KMnO₄-lukuun

Uima-allasvesien sähkönjohtavuuden seuranta

- Sähkönjohtavuus mitattiin kaikista uima-allasvesistä sovitun ajanjakson aikana
- 119 uima-allasvedessä 31 %:ssa sähkönjohtavuus oli yli 1220 $\mu\text{S}/\text{cm}$ -> kloridipitoisuus oli yli 300 mg/l
- 119 uima-allasvedessä 12 %:ssa sähkönjohtavuus oli yli 2300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ -> kloridipitoisuus oli yli 600 mg/l

Yhteenveto

- Uima-allasvesien kloridipitoisuudet ovat suurempia kuin on oletettu
- Uimahallien tulisi seurata myös kloridipitoisuutta vuosittain syövyttävyyden vuoksi
- Testissä KMnO_4 -luvut olivat pääasiassa alle 10 mg/l vaikka kloridipitoisuus oli korkea
- Kloridin vaikutus KMnO_4 -lukuun on pieni

Yhteenveto

- 12 % uimavesiä kloridipitoisuus, voi vaikuttaa ajan kuluessa TOC laitteen katalyyttiin
- Kloridin vaikutus katalyyttiin näkyy mm. kontrollien tason heittelynä ja tulos pienenee
- Näytteen laimentaminen?
- Uima-allasvesien TOC määrittämisessä on vielä selvittämättömiä ongelmataiteuttajia

