

## ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΥΨΗΛΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΟΥ ΣΤΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ COD - ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Αμανατίδου Ε.<sup>1</sup>, Παπαδοπούλου Φ.<sup>1</sup>, Καραπάτσιου Ε.<sup>1</sup>, Κατσιούλη Φ.<sup>1</sup>, Σαμιώτης Γ.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Τεχνολογιών Αντιρρύπανσης, Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας & Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (ΕΠΧ-ΕΥΑ), Κοίλα Κοζάνης, Κοζάνη 50100, Τηλ.: 24610 68015, Fax: 24610 39682 E-mail: [eamanatidou@kozani.teikoz.gr](mailto:eamanatidou@kozani.teikoz.gr)

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΧΑΟ, COD) είναι σημαντική παράμετρος εκτίμησης του ρυπαντικού φορτίου σε οργανικές ενώσεις των επιφανειακών νερών και των υγρών αποβλήτων, αλλά και σχεδιασμού των εγκαταστάσεων βιολογικής επεξεργασίας.

Η πιο συνηθισμένη παρεμπόδιση στη μέτρηση του COD οφείλεται στην παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ιόντων χλωρίου τόσο στα αστικά όσο και στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Η παρεμπόδιση αυτή είναι αρνητική διότι τείνει να περιορίσει την οξειδωτική δράση του διχρωμικού ιόντος. Κατά τη διαδικασία χώνευσης, για την ανάλυση του COD, τα χλωριόντα μπορεί επίσης να αντιδράσουν με το διχρωμικό ιόν και παράγουν στοιχειακό χλώριο και χρωμικό ιόν, δίνοντας θετική παρεμπόδιση. Οι δυσκολίες που προκαλούνται στη μέτρηση του COD από την παρουσία των χλωριόντων αντιμετωπίζεται με την προσθήκη HgSO<sub>4</sub>.

Στην εργασία μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων ιόντων χλωρίου στη μέτρηση του COD. Χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα 20, 40, 200 και 400 mg COD/L απουσία ιόντων χλωρίου και ανάλογα πρότυπα διαλύματα COD παρουσία ιόντων χλωρίου σε συγκεντρώσεις 1000, 2000, 2500 και 3000 mg Cl/L.

Εκτιμήθηκε η δυνατότητα μέτρησης σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από το εύρος μέτρησης της μεθόδου (40-400 mg/L) καθώς και η σταθερότητα των πρότυπων διαλυμάτων και του FAS σε συνάρτηση με το χρόνο. Η μέθοδος δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε συγκεντρώσεις 20 mg COD /L με χρήση αραιωμένου FAS χωρίς την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ιόντων χλωρίου.

Συγκεντρώσεις ιόντων χλωρίου μεγαλύτερες των 2000 mg Cl/L προκαλούν σημαντική επίδραση στη μέτρηση για συγκεντρώσεις 20 και 40 mg COD /L, ενώ για συγκεντρώσεις 200 και 400 mg COD/L η επίδραση στη μέτρηση κυμαίνεται στα όρια μιας αποδεκτής αβεβαιότητας.

Στην εργασία παρουσιάζεται επίσης ο υπολογισμός της Συνδυασμένης Τυπικής Αβεβαιότητας του ογκομετρικού προσδιορισμού του COD.

*Λέξεις Κλειδιά: COD Measurement, Chloride Interference, Uncertainty*

### ABSTRACT

The Chemical Oxygen Demand (COD) is an important evaluation parameter used in organic pollutants in waste waters and natural waters assessment and also in waste waters treatment design.

The most common COD measurement interferent is the chloride ion. Chloride reacts with silver ion to precipitate silver chloride and thus inhibits the catalytic activity of silver. Such interferences are negative and tend to restrict the oxidizing action of the dichromate ion. Under the digestion procedure used in COD analysis, chlorides react with dichromate ions to produce the elemental form of the halogen and chromic ion. Results then are in error on the high side. The difficulties caused by the presence of the chloride can be overcome largely by complexing with mercuric sulphate (HgSO<sub>4</sub>) before the refluxing procedure. The test is not used for samples containing more than 2000 mg Cl/L.

This work studies the influence of chloride different concentrations presence in COD measurements. Solutions standard of 20, 40, 200 και 400 mg COD/L with and without the chloride presence are measured. The closed reflux titrimetric method is applicable to COD values between 40-400 mg/L.

The possibility of application the method in lower values than 40mg COD /L was estimated. Chloride concentrations greater than 2000 mg Cl/L cause important influence in measurement especially in lower COD concentrations.

The Combined Typical Uncertainty of closed reflux titrimetric COD measurement method was also estimated in the work and it was verified in frame of the intra and inter-laboratory measurements in accredited, according to ISO 17025, laboratory.

**Key words:** COD Measurement, Chloride Interference, Uncertainty

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κάθε εργαστήριο δοκιμών οφείλει να γνωρίζει την αναλυτική διακύμανση των μετρήσεων που εκτελεί, καθώς το αποτέλεσμα μιας μέτρησης δεν μπορεί να αξιοποιηθεί αν δε συνοδεύεται από δήλωση της αβεβαιότητάς αυτής. Το ISO-IEC 17025:2005, που εφαρμόζεται για τη διαπίστευση των εργαστηρίων, δοκιμών και διακριβώσεων, επιβάλλει την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων.

Αντικείμενο της παρούσας εισήγησης είναι ο υπολογισμός της Συνδυασμένης Τυπικής Αβεβαιότητας του ογκομετρικού προσδιορισμού του COD, η επαλήθευση των υπολογισμών με ενδοεργαστηριακές και διεργαστηριακές μετρήσεις και η μελέτη της επίδρασης των υψηλών συγκεντρώσεων των ιόντων χλωρίου στη μέτρηση.

## 2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ [Eurachem /Citac Guide CG 4, 2000, M. Thompson et al. 2002]

Ο υπολογισμός της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας του ογκομετρικού προσδιορισμού του COD βασίστηκε στην βιβλιογραφικά προτεινόμενη μεθοδολογία. Οι πειραματικές μετρήσεις συνέβαλαν στην επιλογή των κύριων παραγόντων αβεβαιότητας, οι οποίοι υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη διεθνή πρακτική.

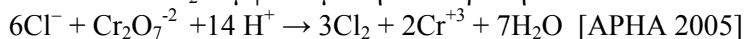
Η επίδραση της αραιώσης και της ζύγισης δε συμπεριλήφθηκαν στους υπολογισμούς της συνδυασμένης αβεβαιότητας ξεχωριστά επειδή συμπεριλαμβάνονται στον υπολογισμό της αναπαραγωγιμότητας και της ορθότητας και πιστότητας της μεθόδου [Eurachem /Citac Guide CG 4 2000].

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα που παρασκευάστηκαν από το Εργαστήριο και υπολογίστηκε η αβεβαιότητα αυτών και των αραιώσεων που προέκυψαν. Χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα ή διαλύματα αναφοράς με αβεβαιότητα  $\leq 1-2\%$ , στο πλαίσιο της εφαρμογής από το Εργαστήριο ΕΠΧ-ΕΥΑ ελεγχόμενης διαδικασίας για την ελαχιστοποίηση των πιθανών σφαλμάτων [Αμανατίδου Ε. et al. 2007].

Καθορίστηκαν τα αποδεκτά από το εργαστήριο όρια της μεθόδου και χρησιμοποιήθηκαν διαγράμματα ελέγχου για τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας [M.Thompson and R.Wood, 1995].

Η ορθότητα των υποθέσεων και του υπολογισμού της συνδυασμένης αβεβαιότητας (για διάστημα εμπιστοσύνης 95%) επιβεβαιώθηκε με τα αποτελέσματα των διεργαστηριακών αναλύσεων.

Η πιο συνηθισμένη παρεμπόδιση στη μέτρηση του COD είναι αυτή των χλωριούχων ιόντων. Τα χλωριόντα αντιδρούν με τα ιόντα του αργύρου του καταλύτη και καθιζάνει χλωριούχος άργυρος, οπότε εμποδίζεται η δράση του καταλύτη. Τα χλωριούχα ιόντα σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο πρέπει να είναι  $< 2000 \text{ mg/l}$  κατά την οξείδωση με  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  γιατί διαφορετικά οξειδώνονται σε  $\text{Cl}_2$  σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι δυσκολίες που προκαλούνται από την παρουσία χλωριόντων μπορεί να ξεπεραστούν σε μεγάλο βαθμό, αν η συγκέντρωσή τους είναι  $< 2000 \text{ mg/l}$ , με τη συμπλοκοποίηση αυτών με θειικό υδράργυρο ( $1\text{g HgSO}_4 / 50 \text{ mL}$  δείγματος, σε αναλογία  $\text{Hg}:\text{Cl}^- = 10:1$ , έως τα  $2000 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$ , APHA 5220 C, 2005 21<sup>st</sup> Ed.) πριν την εφαρμογή της διαδικασίας του κλειστού συστήματος επαναρροής (Closed Reflux Method). Ο  $\text{HgSO}_4$  σχηματίζει με τα  $\text{Cl}^-$  ευδιάλυτο  $\text{HgCl}_2$  ή ευδιάλυτα σύμπλοκα του τύπου  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . Ο  $\text{HgCl}_2$  σε υδατικό διάλυμα ιονίζεται ελάχιστα. Η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Hg}^{+2}$  σε κορεσμένο διάλυμα  $\text{HgCl}_2$  είναι  $10^{-8} \text{ g/l}$ , δηλαδή μικρότερη από τη συγκέντρωση των  $\text{H}^+$  στο καθαρό νερό (ομοιοπολικός χαρακτήρας). Επομένως η παρουσία του θειικού οξέος στο διάλυμα δε δίνει αντίδραση αντικατάστασης των χλωριόντων.

Στο πλαίσιο της μελέτης της επίδρασης των υψηλών συγκεντρώσεων των ιόντων χλωρίου στη μέτρηση του COD, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και σύγκριση αποτελεσμάτων σε πρότυπα διαλύματα με και χωρίς την παρουσία των χλωριόντων σε διάφορες συγκεντρώσεις COD και ιόντων χλωρίου και υπολογίστηκε η αβεβαιότητα μέτρησης.

Για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- i. Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων COD με χρήση αντιδραστηρίων υψηλής καθαρότητας σε συγκεντρώσεις 20, 40, 200 & 400 mg COD /L με και χωρίς την παρουσία χλωριόντων και υπολογισμός της αβεβαιότητας μέτρησης.
- ii. Μετρήσεις για τον προσδιορισμό της ορθότητας, της πιστότητας και της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου με χρήση πρότυπων διαλυμάτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και υπολογισμός αβεβαιότητας τύπου A.
- iii. Υπολογισμός της συνδυασμένης ολικής αβεβαιότητας της μέτρησης.

Ο συντελεστής ευαισθησίας (sensitivity coefficient) θεωρήθηκε ίσος με τη μονάδα, διότι η συνεισφορά του συμπεριλήφθηκε στον υπολογισμό των αβεβαιοτήτων

## 2.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗΣ ΤΥΠΙΚΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ

### 2.1.1 Παράγοντες Αβεβαιότητας [Eurachem /Citac Guide CG 4 2000, ΑΡΗΑ 2005]

Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα είναι το σύνολο των αβεβαιοτήτων που οφείλονται σε τυχαία φαινόμενα (εκτίμηση τύπου Α) και συστηματικά φαινόμενα (εκτίμηση τύπου Β). Οι παράγοντες που συμβάλλουν στη Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα του ογκομετρικού προσδιορισμού του COD (μέθοδος κλειστού συστήματος επαναροής - Closed Reflux Method), παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

**Πίνακας 1.** Παράγοντες Αβεβαιότητας ογκομετρικού προσδιορισμού COD

ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ	ΠΗΓΗ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ	ΠΗΓΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ
1. Όγκος δείγματος	-πλήρωση -θερμοκρασία -ανοχή (tolerance) -ανάγνωση	-πιστοποιητικά πρότυπων υάλινων ειδών -μετρήσεις -βιβλιογραφικά δεδομένα
2. Τυχαία σφάλματα (αβεβαιότητα τύπου Α)		-μετρήσεις
3. Τιτλοδότηση	-τεχνικά χαρακτηριστικά προχοΐδας	-πιστοποιητικό διακρίβωσης
4. Ζύγιση	-τεχνικά χαρακτηριστικά ζυγού (συμπεριλαμβάνεται στην παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων)	-πιστοποιητικό διακρίβωσης ζυγού
5. Παρασκευή Πρότυπων Διαλυμάτων	-ζύγιση, αραιώσεις (συμπεριλαμβάνεται στην αβεβαιότητα τύπου Α, στην επαναληψιμότητα / αναπαραγωγιμότητα και στη bias)	-μετρήσεις -αβεβαιότητα παρασκευής πρότυπων διαλυμάτων
6. Καθαρότητα αντιδραστηρίων	Συμπεριλαμβάνεται στην παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων	-πιστοποιητικά
7. Η συνολική προκατάληψη της μεθόδου και του εργαστηρίου (bias)	-πρότυπα διαλύματα ή διαλύματα αναφοράς	-πιστοποιητικά -μετρήσεις

### 2.1.2 Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα μέτρησης COD (Ολική Αβεβαιότητα) [Eurachem /Citac Guide CG 4 2000]

Οι κύριοι παράγοντες της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας μέτρησης COD, είναι η αβεβαιότητα όγκου δείγματος, η αβεβαιότητα τιτλοδότησης και η επαναληψιμότητα ή η αναπαραγωγιμότητα. Η αβεβαιότητα τύπου A υπολογίστηκε υπό συνθήκες επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας. Η χρήση της αναπαραγωγιμότητας ως αβεβαιότητα τύπου A δίνει μεγαλύτερες τιμές ολικής αβεβαιότητας μέτρησης COD.

Η αβεβαιότητα συγκέντρωσης πρότυπων διαλυμάτων, καθώς και των απαραίτητων αραιώσεων, υπολογίστηκε από το Εργαστήριο αλλά δε συμπεριλήφθηκε στον υπολογισμό της ολικής αβεβαιότητας μέτρησης COD, διότι συμπεριλαμβάνεται στην επαναληψιμότητα / αναπαραγωγιμότητα και στην αβεβαιότητα τύπου A (§ 2.1.2.1).

Η αβεβαιότητα λόγω συνολικής προκατάληψης της μεθόδου και του εργαστηρίου δε λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας, όπως αιτιολογείται στις παραγράφους 2.1.2.2 & 3.1.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η ολική αβεβαιότητα μέτρησης COD δίνεται από τη σχέση 3.

$$\text{Όπου: } u(c) = c \times \sqrt{\left(\frac{u(V_{\text{δείγμα}})}{V_{\text{δείγμα}}}\right)^2 + (RSDr)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{τιτλοδ}})}{V_{\text{τιτλοδ}}}\right)^2} \quad (3)$$

**u(v<sub>δείγμα</sub>):** αβεβαιότητα όγκου δείγματος (Volume uncertainty)

**RSDr:** αβεβαιότητα τύπου A

**u(v<sub>τιτλοδ</sub>):** αβεβαιότητα όγκου τιτλοδότησης (Volume uncertainty)

Η διευρυμένη τυπική αβεβαιότητα U για συντελεστή κάλυψης k=2 (για διάστημα εμπιστοσύνης 95%) δίνεται από τη σχέση:  $U = k \cdot u(c)$ .

#### 2.1.2.1 Αβεβαιότητα παρασκευής πρότυπων διαλυμάτων

Η αβεβαιότητα συγκέντρωσης κατά την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων, που προέκυψαν με ζύγιση και αραιώση, δίνεται από την σχέση 1.

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (1)$$

**Όπου:**

**u(c):** η αβεβαιότητα συγκέντρωσης κατά την παρασκευή του πρότυπου διαλύματος

**u(P):** η αβεβαιότητα Καθαρότητας Υλικού (Purity uncertainty)

**u(m):** αβεβαιότητα ζύγισης δείγματος

**u(v):** αβεβαιότητα όγκου υλικού (Volume uncertainty)

Η αβεβαιότητα συγκέντρωσης κατά την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων που προκύπτουν από αραιώση πρωτογενούς διαλύματος αναφοράς, δίνεται από την σχέση 2.

$$\frac{u(c)_{\text{τελ}}}{c_{\text{τελ}}} = \sqrt{\left(\frac{u(V_{\text{τελ}})}{V_{\text{τελ}}}\right)^2 + \left(\frac{u(c_{\text{αρχ}})}{c_{\text{αρχ}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{αρχ}})}{V_{\text{αρχ}}}\right)^2} \quad (2)$$

**u(c<sub>αρχ</sub>):** η αβεβαιότητα αρχικής συγκέντρωσης (σχέση 1)

**u(c<sub>τελ</sub>):** η αβεβαιότητα τελικής συγκέντρωσης

**u(v<sub>αρχ</sub>):** αβεβαιότητα αρχικού όγκου διαλύματος (Volume uncertainty)

**u(v<sub>τελ</sub>):** αβεβαιότητα τελικού όγκου διαλύματος (Volume uncertainty)

#### 2.1.2.2 Συνολική Προκατάληψη [Eurachem /Citac Guide CG 4 2000, ISO 5725-1]

Η συνολική προκατάληψη της μεθόδου και του εργαστηρίου που τη χρησιμοποιεί (method bias + laboratory bias) εκτιμάται με την ανάλυση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς υπό συνθήκες

επαναληψιμότητας και είναι ο συνδυασμός της τυπικής απόκλισης του μέσου όρου  $n$  προσδιορισμών και της τυπικής αβεβαιότητας της <<αληθούς τιμής>> του CRM που δίνεται στο πιστοποιητικό του (σε εύρος εμπιστοσύνης συνήθως 95%) και δίνεται από τη σχέση 4:

$$u_{bias} = \sqrt{u_{CRM}^2 + \frac{S_r^2}{n}} \quad (4) \quad \text{Όπου: } u_{CRM} = \alpha/2 \quad (\alpha = \text{τιμή πιστοποιητικού})$$

$S_r = \text{η τυπική απόκλιση}$

Λόγω της ελεγχόμενης διαδικασίας καθ' όλη την εφαρμογή της μεθόδου, η συμβολή της συνολικής προκατάληψης ήταν αμελητέα και δε λήφθηκε υπόψη στον υπολογισμό της ολικής αβεβαιότητας, όπως επιβεβαιώθηκε με σχετικές μετρήσεις (§ 3) και τα αποτελέσματα των διεργασηριακών αναλύσεων (§ 3.1).

### 2.1.2.3 Αβεβαιότητα Όγκου (Volume uncertainty) [UKAS Publication Ref.:LAB 2002, R. Lawn and E. Prichard 2000]

Στον ογκομετρικό προσδιορισμό του COD είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της αβεβαιότητας όγκου δείγματος και της αβεβαιότητας τιτλοδότησης.

**Στην αβεβαιότητα όγκου του δείγματος συμμετέχουν:**

1. Αβεβαιότητα Δοχείου (Tolerance)
2. Επαναληψιμότητα (αβεβαιότητα πλήρωσης του δοχείου, Repeatability). Υπολογίζεται πειραματικά, με επαναλαμβανόμενες ζυγίσεις. Για τύπου Α' φιάλες, δίνεται και βιβλιογραφικά.
3. Αβεβαιότητα Διαφοράς Θερμοκρασίας Βαθμονόμησης του Δοχείου (20°C) και Θερμοκρασίας Εργαστηρίου  $u(t)$

**Τα 1, 2, 3, δίνουν Συνδυασμένη Αβεβαιότητα Όγκου  $u(V)$ :** 
$$u(V) = \sqrt{\left(\frac{tol}{\sqrt{3}}\right)^2 + [\mu(R)]^2 + \left(\frac{\Delta V}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Επειδή η συνεισφορά της επαναληψιμότητας όγκου δείγματος έχει συνυπολογισθεί στην επαναληψιμότητα ή/και αναπαραγωγιμότητα μέτρησης, αλλά και στην παρασκευή των διαλυμάτων, δε θα ληφθεί υπόψη στον υπολογισμό της αβεβαιότητας όγκου. Οπότε η σχέση διαμορφώνεται ως εξής:

$$u(V) = \sqrt{\left(\frac{tol}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

**Όμοια, στην αβεβαιότητα τιτλοδότησης συμμετέχουν** η ανοχή (Tolerance) της προχοΐδας και η αβεβαιότητα Διαφοράς θερμοκρασίας βαθμονόμησης της προχοΐδας (20°C) και θερμοκρασίας Εργαστηρίου  $u(t)$  και υπολογίζεται ανάλογα.

## 3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Η μέθοδος κλειστού συστήματος επαναροής (Closed Reflux Method) με ογκομετρικό προσδιορισμό του COD εφαρμόζεται για συγκεντρώσεις 40-400 mg O<sub>2</sub>/L σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο (St. Methods 5220 A, B, C, 21st Ed.2005). Από τα στοιχεία επαλήθευσης της μεθόδου, που πραγματοποίησε το εργαστήριο, η μέθοδος είναι κατάλληλη για μετρήσεις από 20-400 mg O<sub>2</sub>/L.

Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε εξοπλισμός διακριβωμένος κατάλληλα.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα COD, με και χωρίς την παρουσία χλωριόντων, σε συγκεντρώσεις που καλύπτουν όλο το εύρος εφαρμογής από το εργαστήριο της μεθόδου (πίνακας 2). Η επίδραση των χλωριόντων μελετήθηκε με προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων NaCl στο πρότυπα διαλύματα COD.

Ως μετρούμενα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα που παρασκευάστηκαν από το εργαστήριο και υπολογίστηκε η αβεβαιότητα αυτών. Η αβεβαιότητα παρασκευής των προτύπων και των διαλυμάτων αναφοράς υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη την καθαρότητα των αντιδραστηρίων, τη ζύγιση και την αραίωση. Για τη μείωση/έλεγχο των σφαλμάτων, στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα με αβεβαιότητα  $\leq 1-2\%$  (§2 & § 2.1.2.1).

Υπολογίστηκε η ορθότητα και η πιστότητα της μεθόδου για όλα τα παραπάνω επίπεδα συγκεντρώσεων με και χωρίς την παρουσία χλωριόντων (πίνακες 3 & 4).

**Πίνακας 2.** Συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων COD

Συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων mg COD/L	Συγκεντρώσεις χλωριόντων mg Cl/L		
20	1000	2500	3000
40	1000	2500	3000
200	1000	2500	3000
400	2000	2500	3000

Με την ορθότητα εκτιμάται ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ της μέσης τιμής που παίρνεται από μία σειρά μετρήσεων ( $\geq 10$ ) και αποτελεί μέτρο του συστηματικού σφάλματος της μεθόδου. Η πιστότητα εκφράζει τη συμφωνία μιας σειράς μετρήσεων και εκφράζεται με τη σχετική τυπική απόκλιση (RSDr relative standard deviation). Υποσύνολα της πιστότητας είναι η επαναληψιμότητα (repeatability) και η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα (intralaboratory reproducibility). Αν η ορθότητα είναι αποδεκτή, υπολογίζεται η πιστότητα ως RSDr και συγκρίνεται με το RSDmax που δίνεται βιβλιογραφικά, για επίπεδο συγκέντρωσης  $\mu$ . Για να είναι αποδεκτή η πιστότητα πρέπει να ισχύει  $RSDr \leq RSDmax$ .

Υπολογίστηκε η ολική αβεβαιότητα μέτρησης για όλα τα παραπάνω επίπεδα συγκεντρώσεων με και χωρίς την παρουσία χλωριόντων (πίνακες 5 & 6).

Στον πίνακα 5 παρουσιάζεται η ολική αβεβαιότητα με και χωρίς τη συμβολή της ολικής προκατάληψης. Ο υπολογισμός της ολικής προκατάληψης της μεθόδου και του εργαστηρίου (bias) έδειξε ότι η συμβολή της στην ολική αβεβαιότητα της μέτρησης κυμαίνεται από 0,02% έως από 0,45% και θεωρείται αμελητέα.

Οι μετρήσεις του εργαστηρίου έδειξαν ότι η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί με ικανοποιητική ορθότητα/πιστότητα και αβεβαιότητα μέτρησης σε συγκεντρώσεις κάτω από το χαμηλότερο όριο του εύρους εφαρμογής της μεθόδου, οπότε τα όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου διαμορφώθηκαν από το εργαστήριο μεταξύ 20-400 mg COD/L (πίνακες 3&5).

Ο υπολογισμός της αβεβαιότητας μέτρησης με τη συμβολή της επαναληψιμότητας και της αναπαραγωγιμότητας δε διαφέρει σημαντικά (πίνακας 6). Μεγάλος αριθμός μετρήσεων έδειξε ότι η συνολική αβεβαιότητα κυβερνάται από την τυπική απόκλιση των τιμών των μετρήσεων των πρότυπων διαλυμάτων κατά τον έλεγχο της ορθότητας-πιστότητας ή από τη συνολική διακύμανση των τιμών των μετρήσεων αυτών κατά τον υπολογισμό της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου (πίνακας 3).

Συγκεντρώσεις ιόντων χλωρίου μεγαλύτερες των 2000 mg Cl/L και έως 3000 mg Cl/L προκαλούν σημαντική επίδραση στη μέτρηση για συγκεντρώσεις 20 και 40 mg COD /L(αύξηση του μέσου όρου), ενώ για συγκεντρώσεις 200 και 400 mg COD/L η επίδραση στη μέτρηση κυμαίνεται στα όρια μιας αποδεκτής αβεβαιότητας (πίνακες 4 & 6).

**Πίνακας 3.** Ορθότητα και πιστότητα των μετρήσεων COD σε τέσσερα επίπεδα συγκέντρωσης, χωρίς την παρουσία χλωριόντων

a/a	Συγκέντρωση COD mg /L	Μέσος όρος μετρήσεων	Τυπική απόκλιση (SD)	Ορθότητα (-20 έως +10%)	Πιστότητα
1	20	21,7000	2,7	8,5%	3,1% (έως 7,5%)
2	40	39,3	4	1,75%	2,65% (έως 7,5%)
3	200	202,25	4,2	1,12%	0,5% (έως 5%)
4	400	393	7,5	-1,85%	1,92% (έως 5%)

**Πίνακας 4.** Ορθότητα και πιστότητα των μετρήσεων COD σε τέσσερα επίπεδα συγκέντρωσης παρουσία χλωριόντων

a/a	Συγκέντρωση COD mg /L	Συγκέντρωση Cl <sup>-</sup> mg /L	Μέσος όρος μετρήσεων	Ορθότητα (-20 έως +10%)	Πιστότητα
1	20 mg COD /L	1000	20,75	3,75	4,1 (έως 7,5%)
		3000	56,39	181,94	4,3 (έως 7,5%)
2	40 mg COD /L	1000	40,26	0,65	3,1(έως 7,5%)
		2500	51,8	29,5	7,8 (έως 7,5%)
		3000	61,07	52,7	3,9 (έως 7,5%)
3	200 mg COD /L	1000	202,02	1,01	1,97 (έως 5%)
		2500	209,96	4,98	4,97 (έως 5%)
		3000	214,64	7,32	4,57 (έως 5%)
4	400 mg COD /L	2000	395,50	-1,125	0,93 (έως 5%)
		2500	399,31	-0,17	1,3 (έως 7,5%)
		3000	399,39	-0,15	0,9 (έως 5%)

**Πίνακας 5.** Αβεβαιότητα των μετρήσεων COD σε τέσσερα επίπεδα συγκέντρωσης, χωρίς την παρουσία χλωριόντων

a/a	Συγκέντρωση COD mg /L	Ολική Αβεβαιότητα (με επαναληψιμότητα)	Ολική Αβεβαιότητα (με αναπαραγωγιμότητα)	Ολική Αβεβαιότητα με bias Εργαστηρίου (bias)	Κύριοι παράγοντες της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας μέτρησης
1	20 L	21,7± 5,4 mg/L	21,5± 6,4 mg/L	21,7± 5,6	Η αβεβαιότητα όγκου δείγματος Η επαναληψιμότητα / αναπαραγωγιμότητα Η αβεβ. τιτλοδότησης
2	40	39,3± 8 mg/L	-	39,3± 8,3	
3	200	202,2± 8,5mg/L	199,3±8,6mg/L	202,25± 8,7	
4	400	393±15,2 mg/L	394,1±18mg /L	393± 15,3	

**Πίνακας 6.** Αβεβαιότητα των μετρήσεων COD σε τέσσερα επίπεδα συγκέντρωσης παρουσία χλωριόντων

a/a	Συγκέντρωση COD mg /L	Συγκέντρωση Cl <sup>-</sup> mg /L	Ολική Αβεβαιότητα (Διευρυμένη)	Κύριοι παράγοντες της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας μέτρησης
1	20	1000	20,75± 6,63 mg/L	Η αβεβαιότητα όγκου δείγματος Η επαναληψιμότητα Η αβεβ. τιτλοδότησης
		3000	56,39± 20,66 mg/L	
2	40	1000	40,26± 7 mg/L	
		2500	51,8± 27,95 mg/L	
		3000	61,07± 20 mg/L	
3	200	1000	201,85±7,52	
		2500	209,96±20,9	
		3000	214,64±20	
4	400	2000	395,50±7,49	
		2500	399,31±10,93	
		3000	399,39±7,64	

### 3.1. Διεργαστηριακές Αναλύσεις

Οι διεργαστηριακές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με το LEAP™ Scheme Chemistry. Τα αποτελέσματα αυτών καθώς και το Z-Score, για τις παραμέτρους που εξετάζονται, παρουσιάζονται στον πίνακα 5. Το Z-Score θεωρείται ικανοποιητικό για τιμές  $|Z| \leq 2$ .

Η συνολική προκατάληψη της μεθόδου και του εργαστηρίου (bias) μπορεί να εκτιμηθεί και με τις διεργαστηριακές αναλύσεις, με σύγκριση με υλικά ή μεθόδους αναφοράς [2,7]. Οι τιμές του Z-Score του πίνακα 7 αποδεικνύουν ότι η συνολική προκατάληψη είναι μικρή, συγκρινόμενη με την αβεβαιότητα του υλικού αναφοράς και την αντικειμενική τυπική απόκλιση αυτού και δεν απαιτείται περαιτέρω προσδιορισμός για τη bias αβεβαιότητα. Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώθηκε και με πλήθος ενδοεργαστηριακών μετρήσεων (πίνακες 3,4,5 & 6).

**Πίνακας 7.** Αποτελέσματα διεργαστηριακών αναλύσεων COD

Ημερομηνία	Τιμή Αναφοράς	Μέτρηση εργαστηρίου	Z-Score	ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ
Ιούνιος – Ιούλιος 2008	96,2	97,2	-0,1	026
Απρίλιος – Μάιος 2009	135	133	-0,4	035
Οκτώβριος – Νοέμβριος 2009	147	141	0,1	063

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Πρότυπα διαλύματα με αβεβαιότητα  $\leq 1-2\%$  οδηγούν σε μείωση /έλεγχο των συστηματικών σφαλμάτων σε όλη τη διαδικασία μέτρησης.
- Η ολική προκατάληψη της μεθόδου και του εργαστηρίου είχε μικρή συμβολή στη συνολική αβεβαιότητα της μέτρησης.
- Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί με ικανοποιητική ορθότητα/πιστότητα και αβεβαιότητα μέτρησης σε συγκεντρώσεις κάτω από το χαμηλότερο όριο του εύρους εφαρμογής της μεθόδου (20 mg COD/L).
- Η συνολική διακύμανση των τιμών των μετρήσεων του δείγματος κατά τον υπολογισμό της επαναληψιμότητας/αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου είχε τη μεγαλύτερη συμβολή στην τιμή της ολικής αβεβαιότητας.
- Συγκεντρώσεις ιόντων χλωρίου μεγαλύτερες των 2000 mg Cl<sup>-</sup>/L και έως 3000 mg Cl<sup>-</sup>/L προκαλούν σημαντική επίδραση στη μέτρηση για συγκεντρώσεις 20 και 40 mg COD /L.
- Τα αποτελέσματα των διεργαστηριακών αναλύσεων επιβεβαίωσαν την ορθότητα των υποθέσεων και του υπολογισμού της συνδυασμένης αβεβαιότητας (για διάστημα εμπιστοσύνης 95%).

#### 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

##### Άρθρα σε Περιοδικά

1. M Thompson and R. Wood, ‘‘Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories’’, Pure & Appl. Chem., vol. 67, pp. 649-666, 1995 IUPAC
2. M. Thompson et al., ‘‘Harmonized guidelines for single – laboratory validation of methods of analysis’’, Pure Appl. Chem., vol. 74, No 5, pp.835-855, JUPAC 2002

##### Πρακτικά Συνεδρίου

3. Αμανατίδου Ε., Τρικοιλίδου Ε., Τσικριτζής Λ., Μούσιου Χ., ‘‘Υπολογισμός της Συνδυασμένης Αβεβαιότητας σε Φασματοφωτομετρικές Μετρήσεις’’, 2ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας που συν-διοργανώνεται από την Ελληνική Ένωση Εργαστηρίων - HellasLab και το Ελληνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας – EIM, Θεσσαλονίκη, Οκτώβριος 2007.

##### Βιβλία:

4. EURACHEM /CITAC GUIDE CG 4, ‘‘Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement’’, 2<sup>nd</sup> Ed., 2000
5. ‘‘Standard Methods for the Examination of Water & WasteWater’’, APHA, 21<sup>st</sup> Ed., 2005



**Πρότυπα:**

6. ISO 5725-1, "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results", part 1, "General principles and definitions" 1<sup>st</sup> Ed., 1994-12-15
7. "Traceability: Volumetric Apparatus", UKAS Publication Ref.:LAB 15, Ed. 1<sup>st</sup>, March 2002
8. R. Lawn, E. Prichard, "Training Guide –Measurement of Volume", LGC/VAM/2000/108, November 2000
9. ISO-IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO, Geneva (1999)