

Tekniikan kandidaatintyö

Metallinpoistopatruunoiden tehokkuus

Lappeenranta 2018

Tara Haikonen

Lut School of Engineering Science

LAPPEENRANTA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma
TEKNIIKAN KANDIDAATINTYÖ

Tara Haikonen

Metallinpoistopatruunoiden tehokkuus

Kandidaatintyö

2018

Työn ohjaajat: TkT Maaret Paakkunainen ja TkT Liisa Puro

Tarkastajat: TkT Maaret Paakkunainen ja TkT Liisa Puro

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Tara Haikonen

Metallinpoistopatruunoiden tehokkuus

Tekniikan kandidaatintyö, kevät 2018

Sivuja 31, kuvia 13, taulukoita 2, liitteet 5

Työn ohjaajat: TkT Maaret Paakkunainen ja TkT Liisa Puro

Työn tarkastajat: TkT Maaret Paakkunainen ja TkT Liisa Puro

Hakusanat: ionikromatografia, IC, metallinpoisto, hartsi, Dionex OnGuard II H

Ionikromatografia on laajalti käytetty analyttinen tutkimusmenetelmä, esimerkiksi vesien tutkimuksessa, näytteen ionien määrän tutkimiseen. Ionikromatografian anionikolonniin ei saa joutua metalleja, sillä ne voivat aiheuttaa tukkeumaa ja vahingoittaa hartsia tai hajottaa koko kolonnin.

Markkinoilla on saatavilla erilaisia metallinpoistoon tarkoitettuja esikäsittelymenetelmiä, kuten hartsipohjaisia suodattimen tapaisia patruunoita, jonka läpi näyte injektoidaan. Tässä työssä käsitellään Dionex OnGuard II H patruunan kykyä poistaa metalleja liuoksesta. Dataa patruunan tehokkuudesta poistaa metalleja ei ole saatavilla.

Tässä työssä tarkasteltiin ionikromatografian toimintaa, ioninvaihdossa käytettäviä hartseja ja patruunan rakennetta sekä ioninvaihtoa yleisesti. Kokeellisessa osassa tutkittiin patruunan kykyä puhdistaa näyte metalleista, jotka tässä työssä olivat rauta, alumiini, nikkeli ja kupari. Tutkimuksissa selvisi patruunan olevan tehokas 10-100 mg/l metalleja sisältäville liuoksille yli 12 suodatusta. Myös 300 mg/l metalleja liuoksessa pystytään poistamaan tehokkaasti noin 10 suodatusta. Työssä tutkitulle suuremmille pitoisuuksille, 600-1000 mg/l metalleja liuoksessa, kyky poistaa metalleja heikkeni nopeasti. Suurempi kuin 2 ml/min virtausnopeus suodatuksessa heikensi myös metallinpoiston tehokkuutta.

Sisällys

TIIVISTELMÄ	2
Symboliluettelo	4
Lyhenneluettelo	4
1. Johdanto.....	5
2. KIRJALLINEN OSA	6
2.1 Ionikromatografia.....	6
2.2 Ioninvaihto ja hartsit	8
2.3 Patruunan rakenne ja toimintaperiaate	11
3. KOKEELLINEN OSA	13
3.1 Käytettävät kemikaalit	13
3.2 Kokeet	13
3.3 Käytetyt yhtälöt.....	15
3.4 Liuosten valmistaminen ja suodatus	16
3.5 Atomiabsorptiospektrometri	17
3.6 Induktiivisesti kytkettyä plasma.....	17
3.7 Tulokset ja niiden tarkastelu	18
3.8 Virhearvio	26
4 Johtopäätökset	27
5 Lähdeluettelo	29
6 Liitteet.....	31

Symboliluettelo

c	konsentraatio	[g/l]
m	massa	[g]
V	tilavuus	[l]
M	moolimassa	[g/mol]

Lyhenneluettelo

μ	Micro	mikro
AAS	Atomic Absorption Spectrometry	atomiabsorptiospektrometria
aq	aqua	vesiliuos
IC	Ion Chromatography	ionikromatografi
ICP	Inductively Coupled Plasma	induktiivisesti kytketty plasma
mg	Milligram	milligramma
min	Minute	minuutti
meq	Milliequivalents	milliekvivalentti
ml	Millilitre	millilitra
ppb	Parts per billion	miljardisosa
s	solid	kiinteä faasi

1. Johdanto

Ionikromatografia on paljon käytetty analyytinen tutkimusmenetelmä. Sitä käytetään näytteen ionien määrän tutkimiseen esimerkiksi vesien tutkimuksessa (Small, 1989). Ionikromatografian kolonnin toiminta perustuu ioninvaihtoon kationeilla tai anioneilla (Johnson and Stevenson, 1978).

Ionikromatografian anionikolonnein ei saa joutua metalleja, sillä ne voivat aiheuttaa tukkeumaa ja siten hajottaa koko kolonnin tai vahingoittaa hartsia. Markkinoilla on saatavilla erilaisia metallinpoistoon tarkoitettuja esikäsitelymenetelmiä, kuten hartsipohjaisia suodattimen tapaisia patruunoita, jonka läpi näyte injektoidaan. Tässä työssä käsitellään Dionex OnGuard II H patruunaa, joka on suunniteltu siirtymämetallien sekä karbonaattien poistoon. Valmistaja ilmoittaa ekvivalenttikonsentraation, joka patruunalla on mahdollista poistaa, mutta muuta dataa patruunan tehokkuudesta ei ole saatavilla. Ekvivalenttikonsentraatio kuvaa yhdisteen kykyä yhdistyä vastakkaismerkkisten ionien kanssa mooleina. Lisäksi patruuna neutraloi näytettä. Neutralointi on tärkeää kolonnin pitkäikäisyyden kannalta. Termofisher ilmoittaa neutraloinnin puhtaana natriumhydroksidi (NaOH) määränä.

Tutkimustuloksia tai statistiikkaa patruunan tehokkuudessa ei ole saatavilla. Laittevalmistajan statistiikka on hyvin rajallista, eikä kerro todellisia arvoja metallien poistoon tai neutralointiin. Kirjallisessa osassa tässä työssä tarkastellaan ionikromatografian toimintaa, ioninvaihdossa käytettäviä hartseja ja patruunan rakennetta sekä ioninvaihtoa yleisesti. Kokeellisessa osassa valmistetaan seitsemän testiliuosta, joista neljässä on vain rautaa ja kolmessa on montaa eri metallia. Patruunoiden (Dionex OnGuard II H) metallinpoistokykyä testataan eri pitoisuuksilla. Lisäksi tutkimuksessa selvitetään, onko virtausnopeudella vaikutusta.

2. KIRJALLINEN OSA

2.1 Ionikromatografia

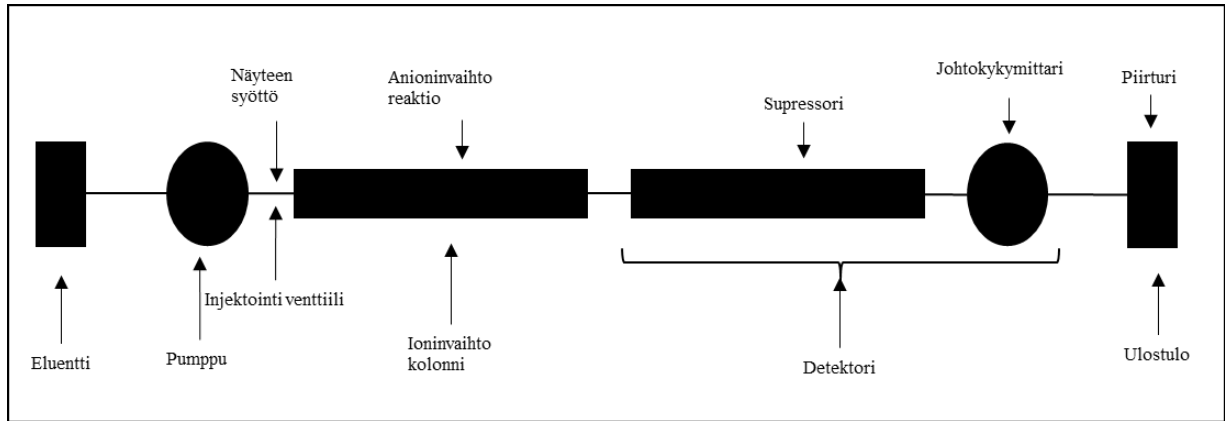
Kromatografia on kehitetty 1903. Nykyisin kromatografia käsittää monia erotustekniikoita, jotka perustuvat liikkuvan faasin eli eluentin, ja paikallaanpysyvään stationäärifaasiin. Kiinnostus kromatografisiin menetelmiin kasvoi ja se alkoi laajemmin kehittyä 1930-luvun lopulta eteenpäin. (Hadden et al., 1971) Ionikromatografian kehitys oli hidasta 1940-luvulla, vaikka sota rajoitti informaation kulkua, sotavuosien seuraus ionikromatografian kehitykseen oli vastakkainen (Small, 1989).

Ionikromatografiaa (IC) voidaan käyttää muun muassa happosateiden, jätevesien, farmakologisten näytteiden tai kasviuutteiden analysointiin (Small, 1989). Ionikromatografiassa voidaan tutkia niin anioneja kuin kationejakin (Johnson & Stevenson, 1978), joista molemmille on omat kolonnit. Tämä työ käsittelee kationien poistoa näytematriisista esikäsittelynä ionikromatografialle, josta anionit halutaan mitata.

Ioninvaihtokromatografia perustuu ionien vaihtamiseen eli adsorptioon liikkuvan nestefaasin ja paikallaan pysyvän kiinteän faasin välillä. Usein ioninvaihtohartsit ovat styreeni-divinyylibentseeni kopolymeerejä, joihin funktionaalinen ryhmä on lisätty. Sulfonihappo tai aminohappo ovat yleisiä sovelluksia. (Johnson & Stevenson, 1978)

Ionikromatografi toimii samalla periaatteella kuin mikä tahansa muu kromatografi. Ionikromatografian pääkomponentit on esitelty kuvassa 1. Ensimmäisenä pääkomponenttina on eluentin eli puskuriliuoksen säiliö. Eluentti kuljetetaan pumpulle, jonka jälkeen näyte syötetään injektoriventtiilillä eluenttivirtaan. Eluentti ja näyte kulkeutuu ioninvaihtokolonneihin, jossa tapahtuu ioninvaihto. Kolonnissa paikallaan pysyvän stationäärifaasiin sitoutuneet ionit sitovat näytematriisiin vastakkaismerkkisiä ioneja. Eluenttivirtaan mukana liikkuvat näytteen määritettävät ionit eroavat toisistaan vyöhykkeiksi (Gjerde & Fritz, 1987). Vyöhykkeet jatkavat matkaansa detektorille. Detektorin toiminta perustuu ionikromatografiassa usein sähkönjohtokyvyn mittaamiseen. Detektori lukee eluenttivirran mukana kolonnista

ulostulleiden vyöhykkeiden signaalit, jotka tunnistetaan ja kvantifioidaan (Gjerde & Fritz, 1987).



Kuva 1 Ionikromatografian pääkomponentit, lukusuunnassa vasemmalta oikealle. Eluentti kulkeutuu vasemmasta reunasta pumpulle, jonka jälkeen näyte injektoidaan eluenttivirtaan. Tämän jälkeen eluentti ja näyte kulkeutuvat kolonniin, jossa tässä tapauksessa tapahtuu anioninvaihto. Detektori lukee signaalit, jotka tunnistetaan ja kvantifioidaan.

Lappeenrannan teknillisen yliopiston ionikromatografissa on Dionex IonPac™ AS22 kolonni. Kolonni on täytetty huokoisella hartsilla, polyvinyylibentsyyliammonium polymeerillä, joka on ristosilloittunut divinyylibentseenin kanssa. (“Dionex™ IonPac™ AS22 IC Columns,”) Hartsin turpaa liuottimista, mutta ei liukene niihin (Small, 1989).

Ionikromatografian kolonneissa käytetään synteettisiä orgaanisia tai epäorgaanisia hartseja. Näytteen ja hartsin välillä tapahtuu ioninvaihtoa, jolloin tapahtuu kromatografinen erotus. Näytematriisin komponentit, joilla on erilainen affiniteetti, eli taipumus kiinnittyä, hartsiin on mahdollista erottaa toisistaan. Materiaalin, jota käytetään stationääri-faasissa ioninvaihtokolonilla, on oltava ionisia luonnossa ja hyvin näytettä läpäisevää. (Hadden et al., 1971)

Ionikromatografiassa eluentti on neste. Ionit ovat liuenneessa muodossa näytematriisissa, joka ionikromatografiassa on usein vesi. Näyte voi olla liuotettuna myös alkoholiin, mutta siinä tapauksessa näyte on laimennettava runsaalla vedellä, jotta hartsin ei kärsi. Happoon liuenneita

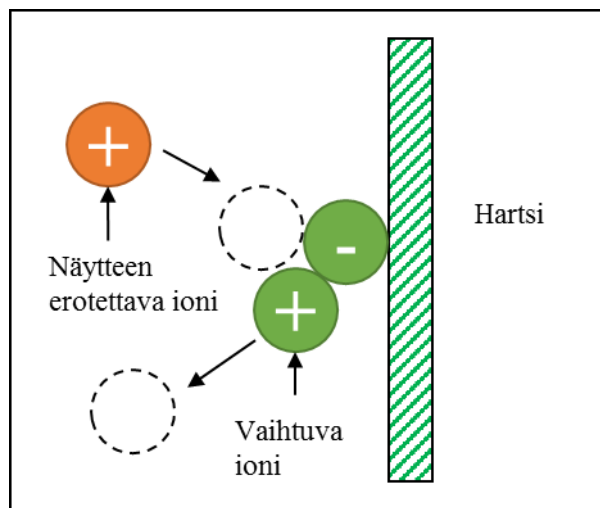
näytteitä on syytä välttää, ellei runsasta vesilaimennosta ole mahdollista tehdä, sillä se voi johtaa kolonnin ylikuormittumiseen. (Gjerde & Fritz, 1987)

Anionien analysointiin käytettävät kolonnit eivät kestä kationeja. Metallit saattavat aiheuttaa ioninvaihtokolonnin kontaminaatiota, joka voi johtaa lyhentyneeseen retentioaikaan anionikolonneilla. (Metrohm) Esimerkiksi näytteessä, joka sisältää suolahappoa ja metallioneja, voi muodostua anionisia komplekseja, jotka vahingoittavat hartsia. (Gjerde & Fritz, 1987)

Näytematriisissa olevat metallit voi jakaa kahden tyyppiin. Ensimmäiseen ryhmään kuuluvat kompleksiset metalliyhdisteet, jotka ylikuormittavat erotuskolonnia. Toiseen ryhmään kuuluvat metallit saostuvat hydroksideiksi. Saostumat tukkivat kolonnia, mikä voi aiheuttaa paineen nousua sekä erotuskolonnissa, että supressioissa. (Gjerde & Fritz, 1987) Hydroksidi saostus on yksinkertainen prosessi. Saostumat ovat liukenemattomia veteen (Fu & Wang, 2011).

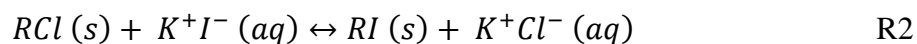
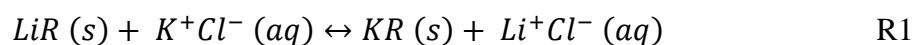
2.2 Ioninvaihto ja hartsit

Ioninvaihtajat, ionikromatografiassa hartsit, ovat määritelmän mukaan liukenemattomia kiinteitä aineita, joilla on varauksellisia keskuksia ja niiden vastaioneja (Unger, 1990). Liikkumattomalla hartsilla on siis varauksellinen funktionaalinen ryhmä. Tyypillisesti hartsin partikkelikoko polystyreenille on 10 μ m. (Johnson & Stevenson, 1978) Kun liuos on kosketuksissa ioninvaihtajan kanssa, kiinteän ioninvaihtajan vastaionit vaihtuvat saman määrän kanssa liuoksen saman varauksellisia ioneja. Eli jos kiinteän ioninvaihtajan vaihtuva vastaioni on kationi, kutsutaan ioninvaihtajaa kationinvaihtajaksi. Vastaavasti anioninvaihtaja on sellainen kiinteä ioninvaihtaja, jossa vaihtuva vastaioni on anioni. (Unger, 1990) Kuvassa 2 on esitelty ioninvaihto periaate kationille. Patruuna toimii kuvan 2 esittämällä tavalla.



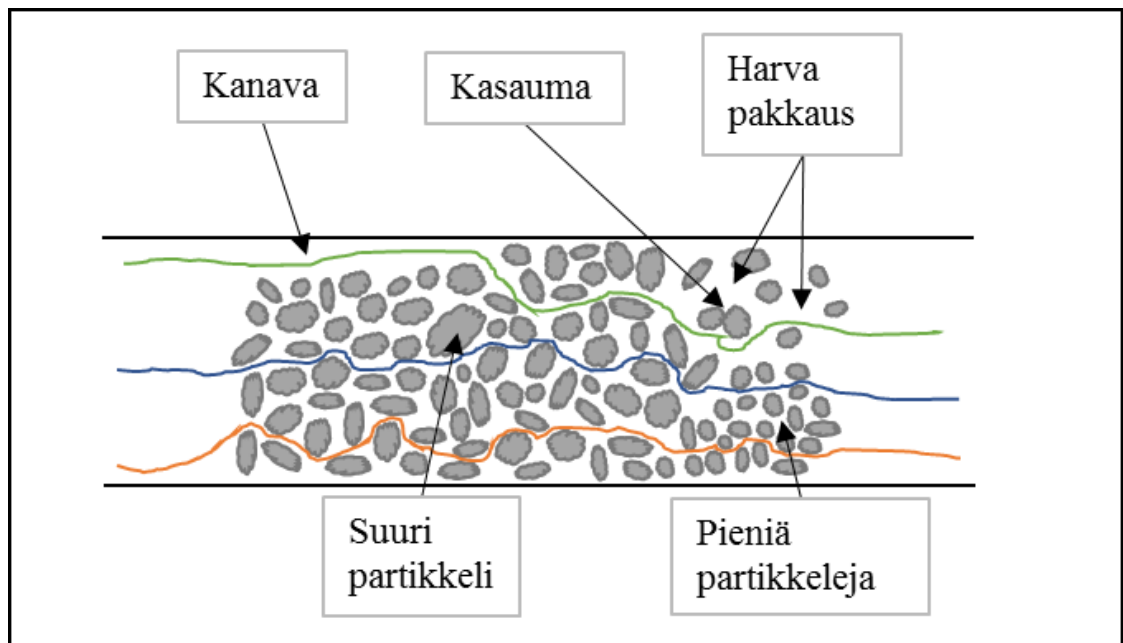
Kuva 2 Kationin ioninvaihdon periaate. Kuva vastaa patruunan toimintaa. Vasemmanpuoleinen plusmerkkinen pallo kuvaa positiivisesti varautunutta näytteessä olevaa ionia. Tämä ioni siirtyy sille nuolella osoitettuun paikkaan lähelle negatiivisesti varautunutta ionia, joka luovuttaa positiivisesti varautuneen vaihtuvan ionin näyteliuokseen.

Seuraavassa on esitelty esimerkit sekä kationin- että anioninvaihto reaktioista. Reaktio 1 kuvaa tyypillistä kationinvaihtoprosessia ja reaktio 2 tyypillistä anioninvaihtoprosessia. Kummassakin reaktiossa ioninvaihto on stoikiometristä. (Unger, 1990)



joissa R ioninvaihtomatriisi
 (aq) vesiliuos
 (s) kiinteä faasi

Kolonnin läpi kulkevan nesteen nopeus ionikromatografiassa riippuu merkittävästi kolonniin pakatun hartsin rakenteesta. Kuvassa 3 on esitelty erilaisia mahdollisia virtauksia sekä hartsin pakkautumista. Esimerkiksi neste virtaa, eli molekyylitkin liikkuvat nopeammin avoimella kanava-alueella ja harvaan pakatulla alueella, joissa vastustuskyky on pienin. Ideaalisesti nesteen tulisi edetä pakatun hartsin läpi kiemurtelematta, pyrkien välttämään kanavia, kasaumia, suuria- sekä pieniä partikkeleja. Keskimääräinen liuoksen nopeus määrittää tällöin retentioajan. Eri suuruiset virtausnopeudet voivat leventää kolonnissa olevia kanavia. (Johnson & Stevenson, 1978) Kuvassa 3 hartsin läpi kulkevat viivat esittävät virtauksia kolonnissa. Keskimääräinen virtausviiva on ideaalisin, lähes suoraan kulkeva. Kuvassa alimpana oleva virtausviiva on melko ideaalinen. Ylimmäinen virtausviiva kulkee alussa pitkään kanava-alueella, jossa virtaus liikkuu nopeasti eikä ole kosketuksessa hartsin kanssa. Ionin vaihtoa ei siis pääse tapahtumaan niin voimakkaasti.



Kuva 3 Eri kokoisten ja muotoisten partikkelien vaikutus virtaukseen kolonnissa. Partikkelit ovat usein pallomaisia. Vasemman yläreunan kanava-alueella ei ole partikkeleja, oikeassa yläreunassa partikkelit ovat harvasti pakattu.

2.3 Patruunan rakenne ja toimintaperiaate

Työssä käsitellään metallinpoistoon käytettäviä patruunoita Dionex OnGuard II H. Thermo Fisher Scientific tarjoaa markkinoille Dionex OnGuard II H:n lisäksi muutamia muita metallinpoistoon tarkoitettuja patruunoita, kuten Dionex OnGuard II M, jonka funktionaalinen ryhmä on iminodiasetaatti. Dionex OnGuard II H funktionaalinen ryhmä on sulfonihappo. Patruuna on 16% ristosilloittunut. Se on styreenipohjaista sulfonihappohartsia vetyionimuodossa. ("Dionex™ OnGuard™ II H Cartridges,") Kuvassa 4 on Dionex OnGuard II H patruunoita.



Kuva 4 Dionex OnGuard II H 1 cc patruunoita pakkauksessaan.

Synteettiset hartsit sopivat hyvin kationivaihtoon. Ne ovat paljon käytettyjä, sillä ne ovat edullisia ja tehokkaita. (Alyüz & Veli, 2009)

Metallinpoistopatruuna toimii hyvin samantyyllisesti kuin ioninvaihtokolonni. Patruunalla voidaan erottaa tehokkaasti kationeja, kuten kalsiumia, hartsin korkean selektiivisyyden ansiosta. Patruuna on suunniteltu eritoten poistamaan karbonaatteja, suuria pitoisuuksia maa-alkaalimetalleja ja siirtymämetalleja näytematriisista sekä neutraloimaan korkean tai matalan pH:n näytteitä. (“Dionex™ OnGuard™ II H Cartridges,”)

Patruunanvalmistaja ilmoittaa kationien poiston kapasiteetiksi 2-2.2 milliekvivalenttia (meq) 1 cm³ patruunalla, kun huuhteluaineena on ionivaihdettu vesi. Lisäksi 1.0 cm³ patruunalla voi neutraloida 10 ml 0.2 molaarista NaOH liuosta. Hartsi on stabiili pH:n alueella 0-14. Maksimivirtausnopeudeksi on annettu 2 ml/min ja näytteen suodoksesta 3 ml on hylättävä ennen 2 ml näytteen ottoa. Dionex OnGuard II H patruunan metallien erotus perustuu ioninvaihtoon. Patruunalla voidaan valmistajan mukaan esikäsitellä maksimissaan 12 rinnakkaista näytettä. (“Dionex™ OnGuard™ II H Cartridges,”)

Ekvivalenttikonsentraatio kuvaa sitä, kuinka monta moolia yhdistettä voidaan yhdistää yhden moolin vastakkaisvarauksellisia ioneja kanssa. Milliekvivalenttikonsentraatio on siis tuhannesosa tästä. Esimerkiksi ioni, jonka varaus on +3 tai -3, on kolmiarvoinen ioni. Tämä tarkoittaa sitä, että 1 ekvivalentti on 0.33 moolia kyseistä ionia. Näin siis esimerkiksi yhden moolin rauta(III)-ioneja ekvivalenttikonsentraatio on $\frac{1}{3}$ eq. (Banas, 2018)

Patruunan toiminta perustuu sulfonihapon ja metallien väliseen reaktioon. Sulfonihappo adsorptoi metalleja ja sillä on suuri adsorptiokyky. Näytematriisin pH vaikuttaa adsorption voimakkuuteen, varsinkin maksimikapasiteetin saavuttamisen jälkeen. (Qu et al., 2012)

Kationinvaihtajat toimivat paremmin korkean varauksen ja pienikokoisilla ioneilla (Järvinen, 2017). Pienikokoiset ionit eivät muodosta kanavia hartsiin, kuten suurikokoiset ionit tekevät (kuva 3).

3. KOKEELLINEN OSA

3.1 Käytettävät kemikaalit

Työssä valmistettiin testiliuoksia, jotta patruunan kykyä poistaa metalleja voidaan tutkia. Näytteiden, joissa on useaa metallia, metallit on valittu vastaamaan kaivoksien jätevedestä löytyviä metalleja (Mamelkina et al., 2017). Kokeissa liuosten valmistamiseen käytettiin rautakloridia ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), alumiininitraattia ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), kuparisulfaattia ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) ja nikkelinitraattia ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Lisäksi ICP-MS mitattaviin liuoksiin tarvittiin typpihappoa (HNO_3).

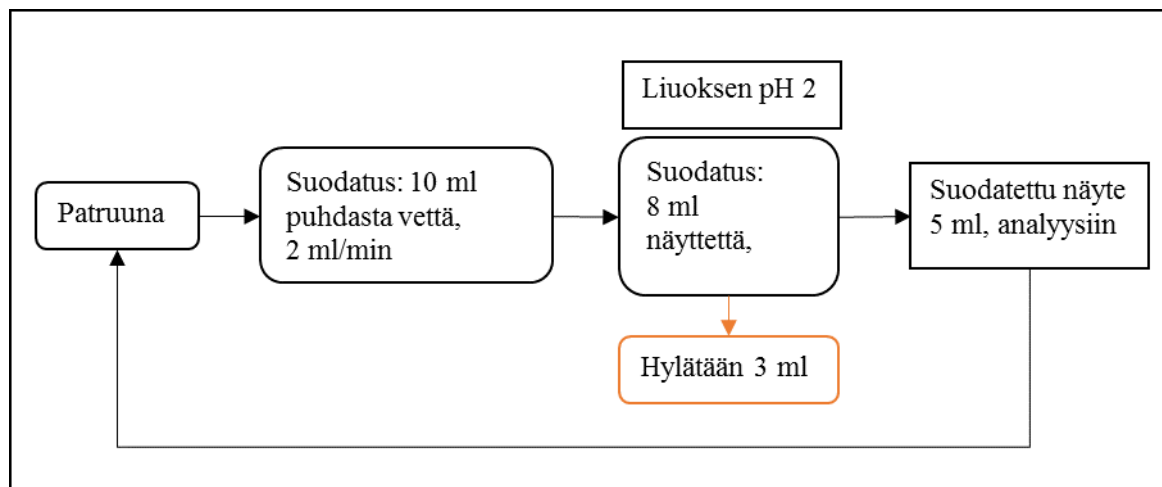
3.2 Kokeet

Testiliuoksissa 1-4 on kolme eri konsentraatiota rautaa. Pitoisuudet liuoksissa olivat 10 mg/l, 100 mg/l ja 1000 mg/l. Pitoisuudelle 10 mg/l tehtiin rinnakkaisnäyte. Testiliuokset 5-7 ovat metalliseosnäytteitä. Metallit liuoksissa olivat rauta, alumiini, kupari ja nikkeli. Pitoisuudet metalleille ovat erilaiset näytteissä 5-7. Muuttamalla raudan ja alumiinin suhdetta näytteissä 5 ja 6, pyritään ottamaan kantaa patruunan selektiivisyyteen näiden kahden metallin osalta. Metallien suhde näytteessä 7 on sama kuin näytteessä 5, mutta testiliuoksessa 7 on kaksinkertainen määrä metalleja. Tällä tutkittiin, onko konsentraatiolla vaikutusta suodatustehokkuuteen. Testiliuokset 1-7 on esitelty taulukossa I.

Taulukko I Metallien pitoisuudet liuoksissa.

	Pitoisuus, mg/l
Testiliuos 1, Fe³⁺	10
Testiliuos 2, Fe³⁺	10
Testiliuos 3, Fe³⁺	100
Testiliuos 4, Fe³⁺	1000
Testiliuos 5	yhteensä 300
Fe ³⁺	100
Al ³⁺	75
Cu ²⁺	75
Ni ²⁺	50
Testiliuos 6	yhteensä 300
Fe ³⁺	75
Al ³⁺	100
Cu ²⁺	75
Ni ²⁺	50
Testiliuos 7	yhteensä 600
Fe ³⁺	200
Al ³⁺	150
Cu ²⁺	150
Ni ²⁺	100

Kaikki testiliuokset käsiteltiin samalla tavalla. Suodatusprosessi Dionex OnGuard II H 1 cc metallinpoistopatruunalla on esitelty kuvassa 5. Ennen jokaista suodatusta, patruuna huuhdeltiin 10 ml ionivaihdettua vettä, virtausnopeudella 2 ml/min. Kutakin näytettä suodatettiin metallinpoistopatruunan läpi 15 kertaa 8 ml, nopeudella 2 ml/min. Jokaisesta 8 ml näytteestä hylättiin suodatuksen alusta 3 ml patruunan käytön ohjeistuksen mukaan, jolloin näytettä saatiin 5 ml.



Kuva 5 Dionex OnGuard II H 1 cc metallinpoistopatruunan suodatusprosessi.

Testiliuoksesta 3, jossa raudan pitoisuus 100 mg/l, tehtiin lisäksi yksi suodatussarja niin, että näyte suodatettiin nopeasti ottamalla aika, joka kului koko sarjan, 15 näytettä, suodattamiseen. Tällä pyritään selvittämään, onko suodatusnopeudella vaikutusta metallinpoiston tehokkuuden kannalta. Metallien pitoisuus kussakin suodattamattomassa ja suodatetussa näytteessä mitattiin AAS:lla ja ICP-MS:lla.

3.3 Käytetyt yhtälöt

Kokeiden tuloksista laskettiin patruunan metallin läpäisevyysprosentteina kaavan 1 mukaan. Läpäisevyysprosentit on esitelty liitteessä I.

$$R\% = \frac{c_{suod}}{c_{alkup}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Jossa $R\%$ läpäisyprosentti
 c_{suod} suodatetun näytteen konsentraatio [mg/l]
 c_{alkup} suodattamattoman näytteen konsentraatio [mg/l]

Liitteessä I on esitelty lisäksi taulukon I laskuissa käytetyt yhtälöt ja esimerkkisijoitus.

3.4 Liuosten valmistaminen ja suodatus

Liuokset valmistettiin kaksivaiheisesti, ensin dekanterilasiin pienemmällä tilavuudella kuin lopputilavuus, jotta liuottaminen olisi helpompaa, sitten mittapulloon kunkin liuoksen lopputilavuuden mukaan. Valmis liuos kaadettiin muoviseen kannelliseen litran astiaan. Astia suljettiin huolellisesti ja laitettiin jääkaappiin odottamaan suodatusta.

Rautakloridi on väriltään oranssia ja värjäsikin liuoksen voimakkaan keltaiseksi. Pieni pitoisuus, 10mg/l rautakloridia, ei ollut lopputilavuudessaan värillistä, mutta Fe 1000 mg/l oli voimakkaan keltaista. Tästä voidaan päätellä, että liuoksen väri kertoo raudan pitoisuudesta liuoksessa.

Testiliuokset 5 ja 6 olivat lähes värittömiä. Testiliuos 7 oli vihertävää, johtuen rautakloridin keltaisuudesta, kuparisulfaatin sinisestä väristä ja nikkelinitraatin vihreästä väristä.

Suodatukset tehtiin 5 ml ruiskulla Dionex OnGuard II H patruunan läpi (kuva 6). Jääkaapissa ollut näyte otettiin huoneenlämpöön ja lämpötilan annettiin tasaantua ennen suodatusta. Nesteen lämpötilalla on merkittävä vaikutus ioninvaihdossa (Johnson and Stevenson, 1978). Jokainen suodatus siis tehtiin liuoksen ollessa huoneenlämmössä. Suodatus aloitettiin suodattamalla uuden patruunan läpi 10 ml puhdasta vettä nopeudella 2 ml/min. Aikaa otettiin sekuntikellolla. Tämän jälkeen näyte sekoitettiin hyvin, siitä otettiin ruiskuun ruiskun mitta-asteikolla 3 ml ja se suodatettiin patruunan läpi jätteeksi nopeudella 2 ml/min. Näyte sekoitettiin uudelleen hyvin, siitä otettiin ruiskuun 5ml ja näyte suodatettiin puhtaaseen muoviseen 10 ml näyteputkeen nopeudella 2ml/min. Näyteputki suljettiin korkilla. Tämän jälkeen patruunan läpi suodatettiin uudelleen 10 ml puhdasta vettä jätteeksi, sekoitettua näytettä 3 ml jätteeksi ja sekoitettua näytettä 5 ml näyteputkeen. Tätä toistettiin, kunnes näyteputkia oli yhteensä 15 kappaletta. Näyteputket laitettiin telineessä jääkaappiin odottamaan analysointia. Ennen analysointia suodatetuista testiliuoksista 1-4 mitattiin pH. pH:t on esitelty liitteessä II.



Kuva 6 Dionex OnGuard II H 1cc patruuna ja viiden millilitran näyteruisku.

3.5 Atomiabsorptiospektrometri

AAS, Atomic Absorption Spectrometry, eli atomiabsorptiospektrometrialla mitataan näytematriisissa olevien atomien määrää valon absorptioilla. Työssä käytettävän AAS laitteen valonlähde on onttokatodilamppu. Liuoksessa oleva näyte syötetään kuumaan liekkiin, jossa näytteen yhdisteet atomisoituvat (Amos et al., 1975). Tässä työssä metallinpoistopatruunan läpi suodatettujen näytteiden metallipitoisuus sekä alkuperäisen suodattamattoman näytteen metallipitoisuus analysoidaan AAS:lla, näytteistä, joissa on vain rautaa. Rautaa mitattaessa liekkityyppi on ilma-asetyleeni seos. Maksimilämpötila raudan määrää tutkittaessa on noin 2300 °C. (Amos et al., 1975) Tulokset AAS mittauksille on esitelty liitteessä III.

3.6 Induktiivisesti kytkettyä plasma

ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, eli induktiivisesti kytkettyä plasma on herkempi laite mittaamaan metallien pitoisuutta näytteessä kuin AAS (Yang et al., 2002). ICP-MS analyysissä nestemäistä näytettä suihkutetaan aerosolina plamasoihdusta läpi. Näyte höyrystyy, kuivuu, atomisoituu ja ionisoituu plamasoihdusta. Vapaat ionit ohjataan detektorille analyysiä varten. (Hou & Jones, 2000) Tässä työssä ICP-MS käytetään testiliuosten 5-7

analysoimiseen. ICP-MS sovellus on suosittu, sillä jo pieniä pitoisuuksia pystytään mittaamaan (Vanhaecke, 2002) (Lo Dico et al., 2018). ICP-MS on lisäksi nopea menetelmä (Lo Dico et al., 2018). Tässä työssä analyyseihin käytetään ICP-MS laitetta. ICP-MS tulokset on esitelty liitteessä IV.

3.7 Tulokset ja niiden tarkastelu

ICP tuloksista pienimmät hyväksyttävät pitoisuudet kalibroinnin mukaan ovat kaikkien metallien, alumiinin, raudan, nikkelin ja kuparin, kohdalla 2 ppb eli 0.002 mg/l. AAS pienin hyväksyttävä pitoisuus raudalle on 0.1 mg/l.

Taulukossa II on esiteltyinä liuosnäytteiden halutut pitoisuudet sekä valmistettujen suodattamattomien liuosten mitatut pitoisuudet.

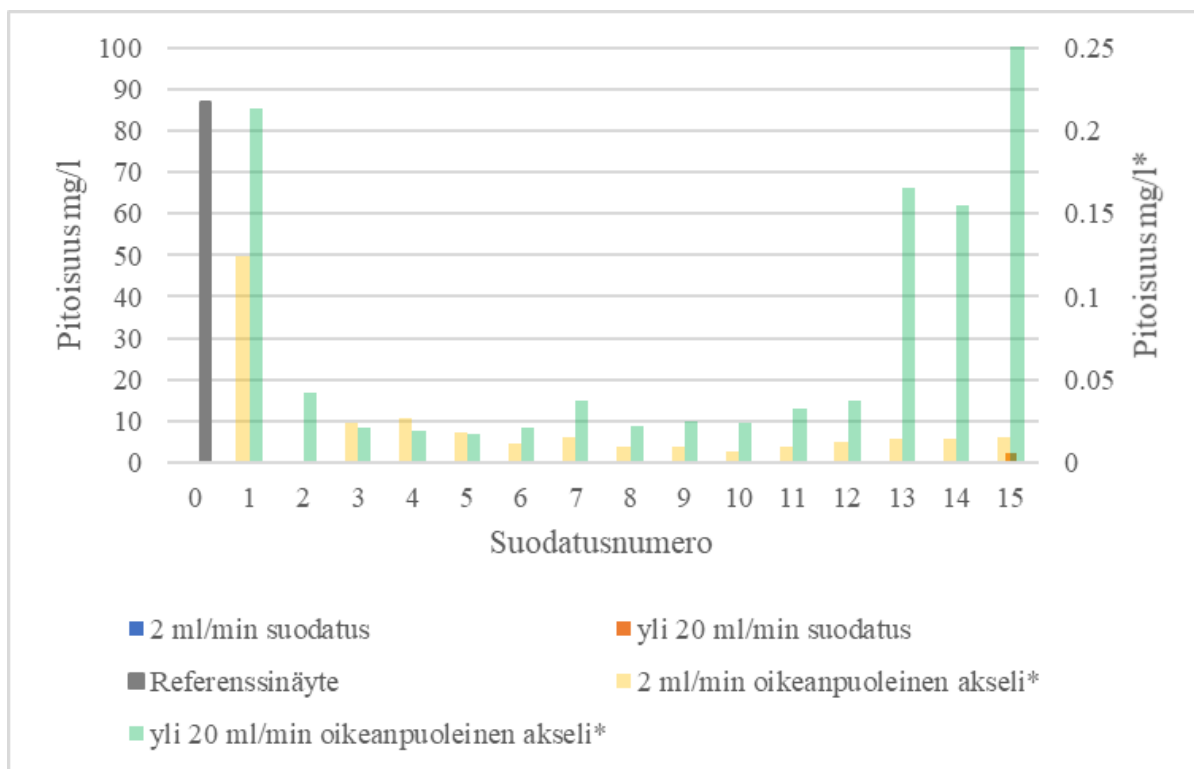
Taulukko II Testiliuosten halutut ja mitatut pitoisuudet. Käytetyt kemikaalit: $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

	Haluttu pitoisuus, mg/l	Mitattu pitoisuus, mg/l
Testiliuos 1, Fe³⁺	10	8.6
Testiliuos 2, Fe³⁺	10	9.1
Testiliuos 3, Fe³⁺	100	87
Testiliuos 4, Fe³⁺	1000	927
Testiliuos 5	yhteensä 300	yhteensä 289
Fe ³⁺	100	96
Al ³⁺	75	71
Cu ²⁺	75	76
Ni ²⁺	50	46
Testiliuos 6	yhteensä 300	yhteensä 296
Fe ³⁺	75	74
Al ³⁺	100	97
Cu ²⁺	75	76
Ni ²⁺	50	49
Testiliuos 7	yhteensä 600	yhteensä 590
Fe ³⁺	200	182
Al ³⁺	150	140

Cu ²⁺	150	176
Ni ²⁺	100	91

Testiliuokselle 1 tehtiin rinnakkaisnäyte ja suodatussarja, testiliuos 2. Tuloksista (liitteessä IV) voidaan havaita patruunan puhdistavan näytettä hyvin, kun metallia on pieniä pitoisuuksia.

Kuvassa 7 on esitelty testiliuoksen 3 suodatussarjojen tulokset. Liuoksesta tehtiin kaksi suodatussarjaa: toinen valmistajan suosittelemalla 2 ml/min ja toinen nopeasti suodattamalla. Suodatusnopeus oli enemmän kuin 20 ml/min eli yli kymmenkertainen verrattuna muiden näytteiden suodatusnopeuteen. Tulokuvissa referenssi tarkoittaa suodattamatonta liuosta.

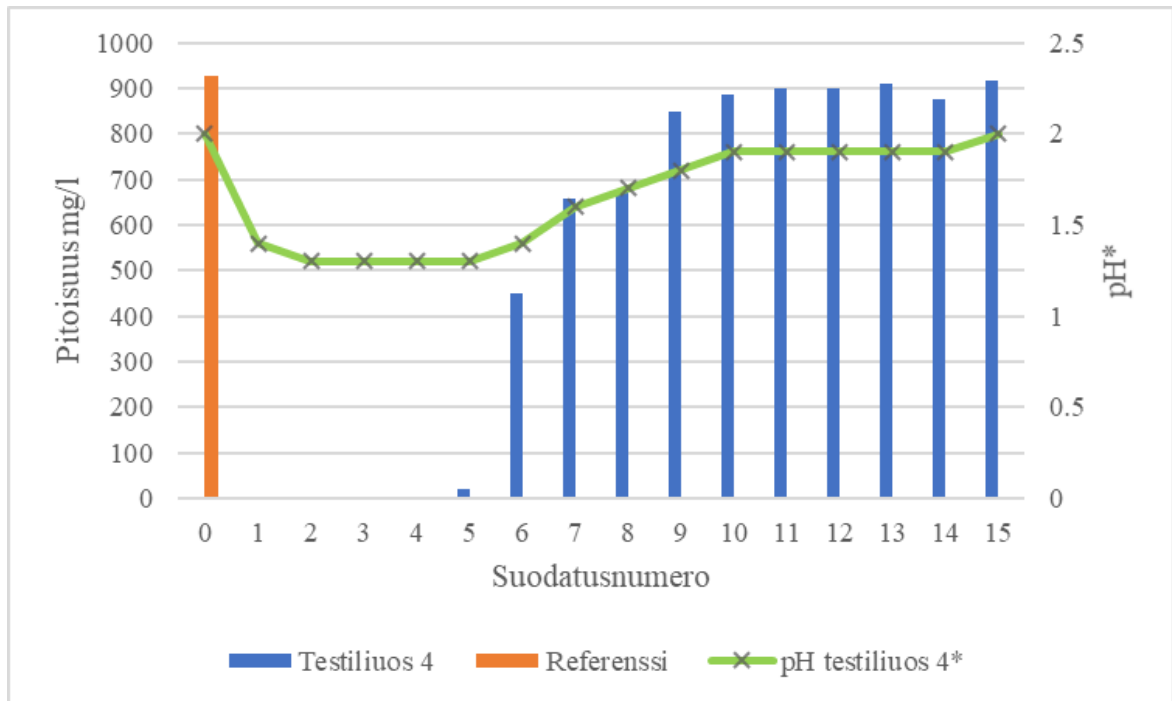


Kuva 7 Nopeuden vaikutus metallinpoistoon, 87 mg/l rautaa (testiliuos 3).

Liuos molemmissa, sekä 2 ml/min että yli 20 ml/min, suodatuksissa oli testiliuos 3. Kuvasta 7 voidaan havaita, että liuokset puhdistuvat raudasta hyvin, riippumatta suodatuksen nopeudesta. Tuloksista huomataan nopean suodatuksen päästävän metallia patruunan läpi enemmän kuin hitaalla suodatuksella. Kuvassa näkyvä korkeampi pitoisuus johtunee hartsin kuivuudesta. Hartsin kosteus vaikuttaa patruunan metallinpoisto kykyyn (“DionexTM OnGuardTM II H

Cartridges,”). Siksi on suositeltavaa suodattaa puhdasta vettä vähintään 30 ml kokeen alussa. Näin voidaan todeta, että patruuna on tehokas, kun rautaa on liuoksessa 100 mg/l. Patruunan teho laskee kuitenkin 12. suodatuksen jälkeen, erityisesti nopeassa suodatuksessa.

Kuvassa 8 on esitelty testiliuoksen 4 suodatuskertojen vaikutukset pH arvoon (oikeanpuoleisella akselilla).



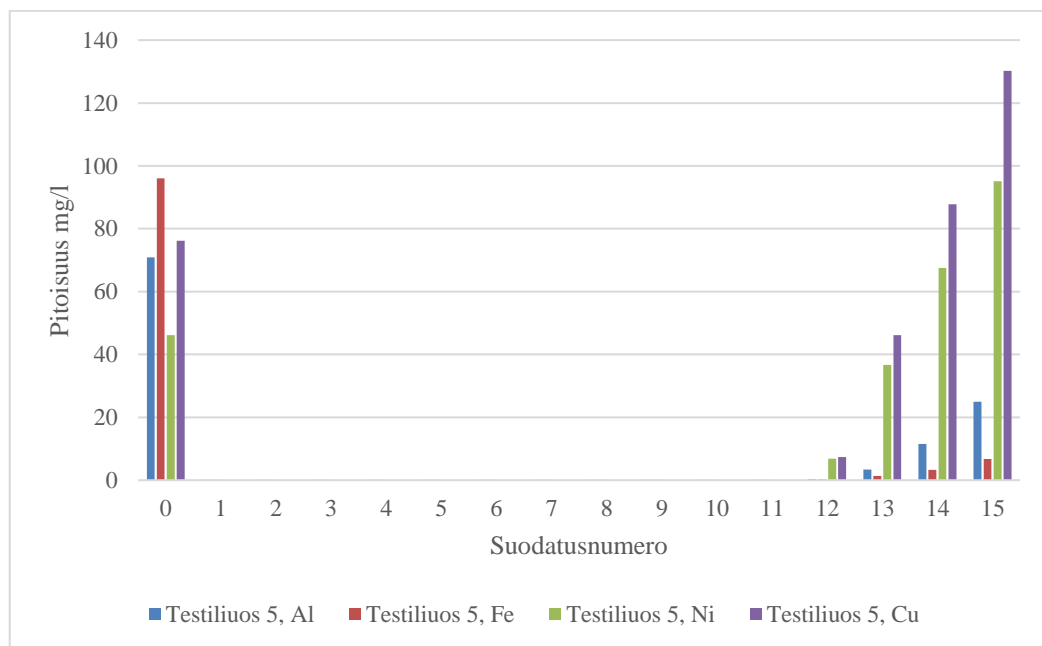
Kuva 8 Tulokset testiliuokselle 4, rautaa 927 mg/l. Oikeanpuoleisella akselilla liuosten pH.

Hartsin ei ehkä ole kastunut riittävästi ennen ensimmäistä suodatusta, mikä havaitaan siitä, että testiliuoksen 4 ensimmäisen suodatuksen pH:n oli korkeampi kuin toisen (kuva 8). Hartsin kuivuus kokeen alussa havaittiin tulosten tarkastelussa myös testiliuoksella 3. pH laskee huomattavasti ensimmäisen suodatuksen jälkeen ja hiukan vielä toisen suodatuksen jälkeen. Suodatussarjan lopussa pH kohoaa jo lähelle alkuperäisen liuoksen pH:ta. Raudan läpitulo patruunasta voidaan havaita myös patruunan läpitulleen liuoksen värin muuttumisena kellertävämmäksi.

Suodattamattoman testiliuoksen 4 pitoisuudeksi saatiin 927 mg/l rautaa. Kuvasta 8 huomattiin pH:n ensin tippuvan ja sitten lähtevän nousuun. pH:n nousu tässä tapauksessa todella ennakoi heikentynyttä metallinpoistokykyä. Näytteissä S1-S4 määrittäysraja ei ylittynyt. Suodatuksen 6 pitoisuus nousi räjähdysmäisesti verrattuna suodatukseen 5. Suodatuksen 15 pitoisuus oli jo lähellä alkuperäisen testiliuoksen pitoisuutta.

Näiden tulosten perusteella voidaan todeta Dionex OnGuard II H patruunan puhdistavan testiliuosta 4 viidellä ensimmäisellä suodatuskerralla. Näiden jälkeen patruunan kyky poistaa metalleja heikkenee voimakkaasti. Nämä tulokset vahvistavat myös päätelmää siitä, että pH:n nousu suodatetuissa näytteissä ennakoi myös rautapitoisuuden nousua.

Kuvassa 9 on esiteltyä testiliuoksen 5 tulokset milligrammoina litrassa. Liuoksessa metallien kokonaiskuorma oli 289 mg/l.

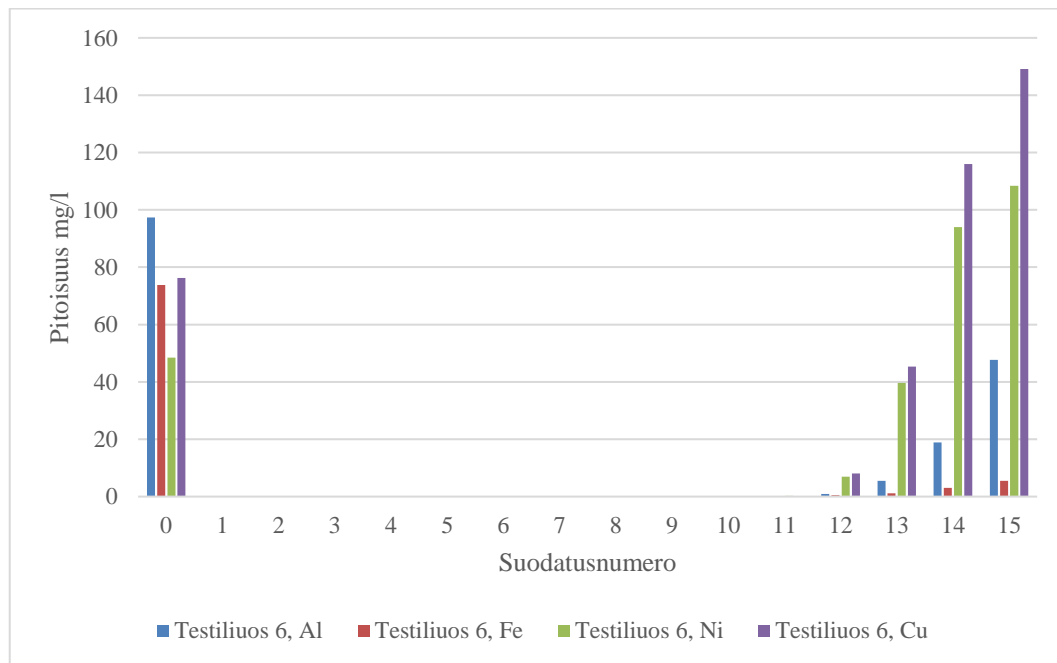


Kuva 9 Testiliuoksen 5 tulokset, kun rautaa testiliuoksessa oli 96 mg/l, alumiinia 71 mg/l, kuparia 76 mg/l ja nikkeliä 46 mg/l.

Testiliuos 5 sisältää tuloksien mukaan suodattamattomassa näytteessä rautaa 96 mg/l, alumiinia 71 mg/l, kuparia 76 mg/l ja nikkeliä 46 mg/l. Tuloksia tarkastelemalla, huomataan patruunan puhdistavan metalleja hyvin ensimmäiset kymmenen suodatusta, sillä niissä ei ylitetä

määritysrajaa. Suodatusnäyte 11 ylittää määritysrajan ja jo 12. näyte on metallien pitoisuudeltaan niin suuri, että patruunaa ei voi suositella käytettäväksi niin montaa kertaa tämän tyyppiselle näytteelle. Tuloksien mukaan suodatusnäyte 15 sisältää 130 mg/l kuparia ja 95 mg/l nikkeliä, joka on enemmän kuin alkuperäisessä näytteessä. Nämä arvot johtunevat liian suuresta pitoisuudesta metalleja patruunassa, joten metalleja saattaa irrota patruunasta suodatusnäytteeseen. Voidaankin siis todeta kaiken nikkelin ja kuparin tulevan patruunan läpi 13. suodatuksen jälkeen. Myös rauta ja alumiini tulevat patruunan läpi 10. suodatuksen jälkeen, mutta eivät niin suurissa määrissä kuin nikkeli ja kupari. Pitoisuudet näissä ovat hyvin pieniä, suodatuksissa 11 ja 12 molemmilla alle 0.3 mg/l ja suodatuksissa 13-15 rautaa on alle 7 mg/l. Alumiinia tulee suodatuksissa 13-15 läpi patruunasta jo enemmän, suodatuksessa 13 3 mg/l, suodatuksessa 14 12 mg/l ja suodatuksessa 15 25 mg/l.

Kuvassa 10 on esiteltyä testiliuoksen 6 tulokset milligrammoina litrassa. Testiliuoksen 6 metallien kokonaiskuorma oli 296 mg/l.

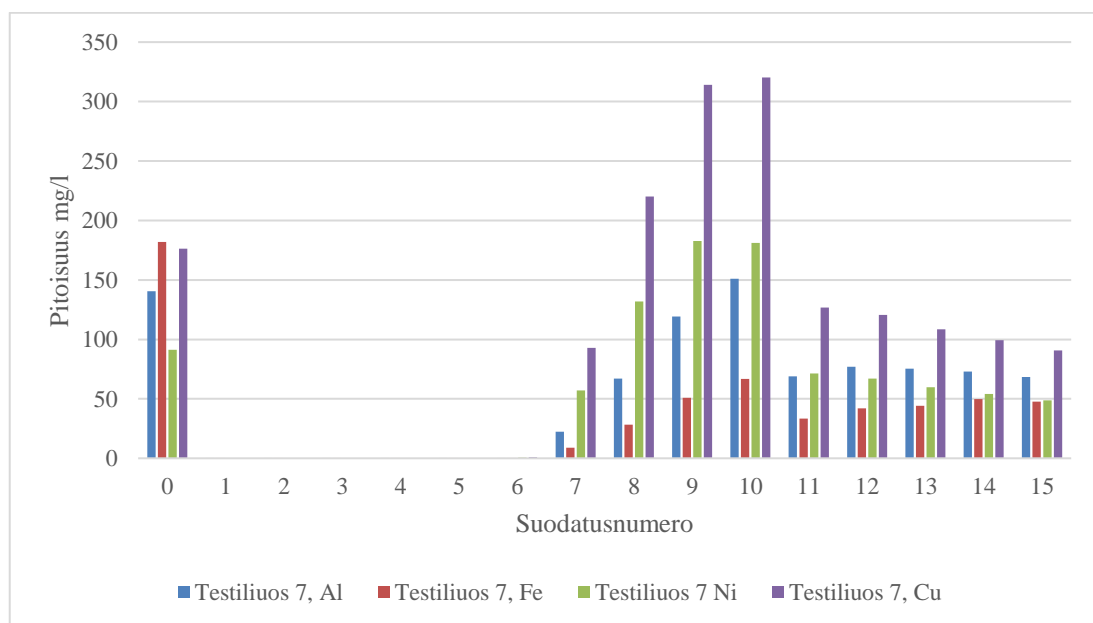


Kuva 10 Testiliuos 6 tulokset, kun rautaa on 74 mg/l, alumiinia 97 mg/l, kuparia 76 mg/l ja nikkeliä 49 mg/l.

Testiliuos 6 on tuloksiltaan (kuva10) hyvin saman kaltainen kuin testiliuos 5. Tulosten mukaan ensimmäisissä kymmenessä suodatusnäytteessä ei ole merkittäviä pitoisuuksia metalleja. Alumiinia on enemmän testiliuoksessa 6 (97 mg/l) kun testiliuoksessa 5 (71 mg/l). Alumiinin määrittäysraja ylittyy testiliuoksella 6 suodatuksen 9 jälkeen ja pitoisuuksien havaitaan nousevan tasaisesti, aina 48 mg/l. Raudan pitoisuus pysyy alle 6 mg/l koko suodatusnäytesarjan ajan. Nikkeli ja kupari tulevat patruunan läpi testiliuoksen 5 tapaan suodatusnäytteestä 11 alkaen. Myös tässä patruunan kapasiteetti on täyttynyt ja nikkeliä sekä kuparia alkaa irrota patruunasta näytteeseen. Patruunaa ei voida suositella käytettäväksi enempää kuin yhdeksän kertaa tämän liuoksen kaltaisilla pitoisuuksilla.

Kuvista 9 ja 10 voidaan nähdä, että patruuna pystyy puhdistamaan näytteen paremmin raudasta kuin alumiinista. Testiliuoksessa 5 rauta oli 96 mg/l, suurimmillaan patruunan läpi tuli vain alle 7 mg/l ja alumiinia 71 mg/l, suurimmillaan läpi tuli 25 mg/l. Vastaavasti testiliuoksessa 6 rautaa oli 74 mg/l, suurimmillaan patruunan läpi tuli alle 6 mg/l ja alumiinia 97 mg/l, suurimmillaan läpi tuli lähes 48 mg/l.

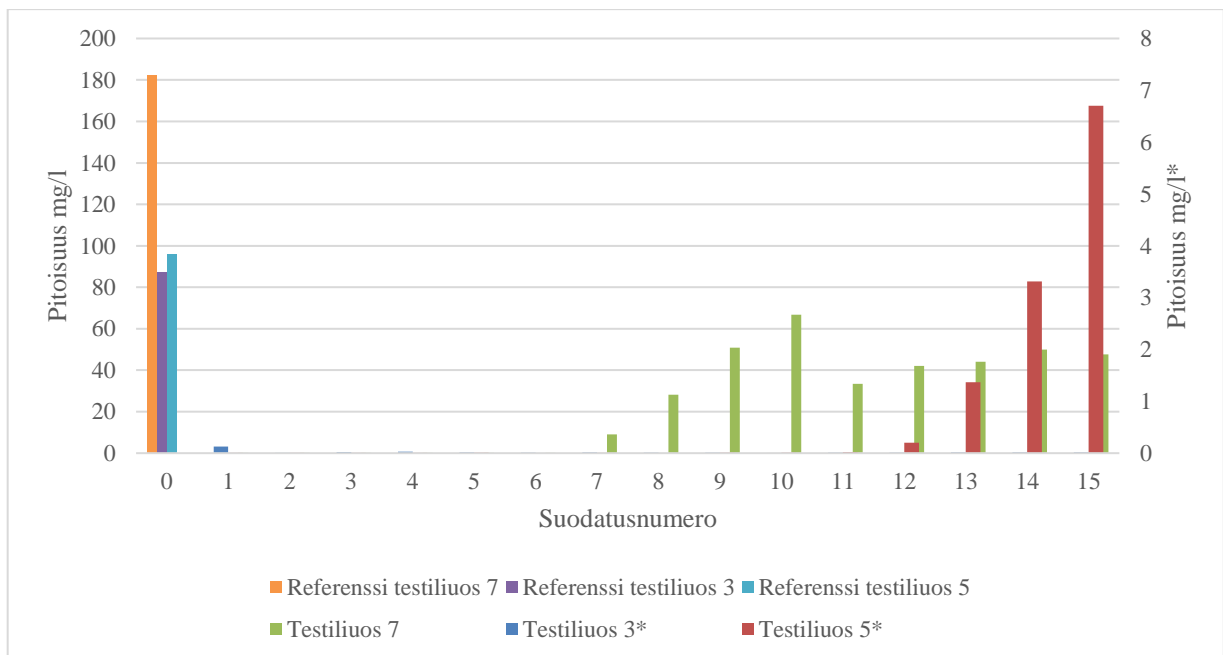
Kuvassa 11 on esiteltyä testiliuoksen 7 tulokset milligrammoina litrassa. Testiliuoksessa 7 on metalleja yhteensä 590 mg/l.



Kuva 11 Testiliuos 7 tulokset kun rautaa 182 mg/l, alumiinia 140 mg/l, kuparia 176 mg/l ja nikkeliä 91 mg/l.

Kuvasta 11 on testiliuoksen 7 tulokset. Kuvasta huomataan, että pitoisuudet ylittävät määrittäysrajat nopeasti, jo suodatusnäytteessä 7. Myöhemmissä suodatuksissa on jälleen nikkeliä ja kuparia enemmän kuin mitä alkuperäisessä liuoksessa on ollut. Saman metallien irtoamisen patruunasta uskotaan tapahtuvan täällä, kuten testiliuosten 5 ja 6 suodatuksissakin tapahtui. Patruuna laskee metallit läpi, mutta alkaa jälleen puhdistaa metallia hieman paremmin tämän jälkeen (kuva 11 suodatukset 7-15). Tuloksista voidaan päätellä, että patruuna pystyy puhdistamaan näytteen metalleista, kun metallien kokonaiskuorma on noin 600 mg/l, vain kuudella ensimmäisellä suodatuksella.

Kuvassa 12 on vertailtu raudan läpäisevyyttä testiliuoksilla 3, 5 ja 7. Rautaa testiliuoksessa 3 oli 87 mg/l, testiliuoksessa 5 (montaa metallia, kokonaiskuorma 296 mg/l) rautaa oli 96 mg/l ja testiliuoksessa 7 (montaa metallia, kokonaiskuorma 590 mg/l) rautaa oli 182 mg/l.

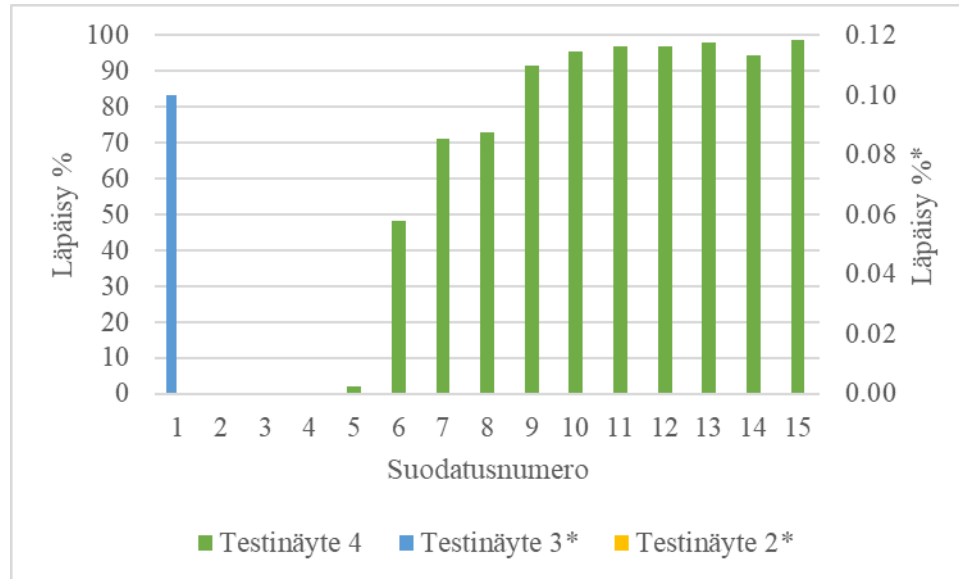


Kuva 12 Patruunan raudan pitoisuudet testinäytteille 3, 5 ja 7.

Patruunan metallin läpäisevyys riippuu vahvasti metallien kokonaismäärästä. Raudan määrä on testiliuoksilla 3 ja 5 sama. Testiliuoksessa 5 on muitakin metalleja, jossa metallien kokonaispitoisuus oli 296 mg/l. Kun liuoksessa on suurempi kuorma metallia, patruuna läpäisee

metallit nopeammin. Testiliuoksessa 7 on kaksinkertainen määrä kaikkia metalleja verraten testiliuokseen 5. Kuvassa 12 nähdään raudan läpäisevän patruuna testiliuoksella 7 jo seitsemännellä suodatuksella kun testiliuoksen 5 läpäisy tapahtuu vasta 12. suodatuksella.

Kuvassa 13 on vastaavasti esitetty testiliuosten 2, 3 ja 4 patruunoiden raudan läpäisyprosentit.



Kuva 13 Patruunan raudan läpäisyprosentti testinäytteille 2 (10 mg/l rautaa), 3 (100 mg/l rautaa) ja 4 (1000 mg/l rautaa). Testinäytteiden 2 ja 3 tulokset ovat oikeanpuoleisella akselilla.

Kuvasta 13 huomataan selkeästi, ettei testiliuosten 2 (rautaa 10 mg/l) ja 3 (rautaa 100 mg/l) suodatuksissa tule metallia patruunasta läpi käytännössä ollenkaan (oikeanpuoleinen akseli). Testiliuos 4 (rautaa 1000 mg/l) läpäisee patruunan jo viidennessä suodatuksessa, jossa läpäisyprosentti on 2%. Läpäisevyys nousee nopeasti yli 90 %.

Jokaisen kokeen metallien läpäisevyysprosentit on laskettu liitteessä I esitellyn yhtälön mukaan. Lasketut tulokset esitellään liitteessä V.

Testiliuoksen 3 (rautaa 100 mg/l) tulosten perusteella patruunaa voidaan käyttää laitevalmistajan suosittelemat 12 kertaa, kun metallien kokonaiskuorma on alle 200 mg/l. Testiliuosten 5 (metalliseos, jossa kokonaiskuorma 300 mg/l) ja 6 (metalliseos, jossa kokonaiskuorma 300 mg/l) kaltaisilla liuoksilla, joissa metallien kokonaiskuorma on alle 400

mg/l, patruunaa ei tulosten mukaan voida suositella käytettäväksi kuin kymmenen (10) kertaa. Kun metallien kokonaiskuorma on suuri (600-1000 mg/l) patruunaa ei testiliuosten 4 ja 7 tulosten mukaan voida suositella käytettäväksi kuin viisi (5) kertaa.

3.8 Virhearvio

Suodatukset suoritettiin manuaalisesti 2 ml/min vauhdilla 5 ml ruiskulla. Ruiskun mitta-asteikko ei välttämättä ole täysin tarkka, jolloin suodatusmäärä on saattanut olla hiukan vaihteleva. Lisäksi manuaalisen ajan katsomisen takia 2 ml/min suodatusvauhti on saattanut paikoin olla epätarkka. Näiden ei kuitenkaan uskota muodostaneen suurta virhettä lopullisissa tuloksissa.

Kaikki suodatetut näytteet olivat suodatusastioissaan kahdesta päivästä viikkoon ennen analysointia. Tämä johtui suodatusten kestosta ja tietyistä päivistä, jolloin laitteet olivat käytettävissä. Näytteitä ei ollut mahdollista suodattaa kaikkia samana päivänä ja analysoida, sillä yksi suodatussarja tekeminen kesti noin kaksi ja puoli tuntia.

Virheet ICP-MS:n tuloksissa testiliuoksissa 5-7 uskotaan johtuneen patruunan ylittyneestä metallinpoistokapasiteetista. Kun patruunan läpi oli mennyt paljon metalleja, patruunasta alkoi irrota niitä.

4 Johtopäätökset

Tämän työn tarkoituksena oli esitellä ioninvaihtoa ja Dionex OnGuard II H toimintaa. Kokeellisessa osassa tarkoituksena oli tutkia metallinpoiston tehokkuutta Dionex OnGuard II H patruunalla.

Ionikromatografia on paljon käytetty menetelmä, esimerkiksi jätevesien tutkimisessa. Ionikromatografian anionikolonne ei kestä metalleja, ne voivat aiheuttaa esimerkiksi kompleksisia ioneja ja näin vahingoittaa kolonnia. Metallien poisto on siksi tärkeää ja markkinoilta löytyy metallinpoistoon erilaisia sovellutuksia, kuten Dionex OnGuard II H patruuna. Patruunan tehokkuudesta on kuitenkin hyvin vähän tietoa.

Tulokset kokeista ovat selviä: patruuna on tehokas pienillä (kokonaiskuorma alle 300 mg/l) pitoisuuksilla ja suodatusnopeudella 2 ml/min, kuten laitevalmistajan tiedotkin kertovat. Kokeista, joissa metalleja on suuremmat pitoisuudet, huomaa selkeästi kohdan, jossa ioninvaihtoa ei enää tapahdu tehokkaasti patruunan ja testiliuoksen välillä. Tämä havaitaan esimerkiksi testiliuoksen 7 tuloksista. Testituloksessa 7 metallien mitattu kokonaiskuorma näytteessä oli 590 mg/l, josta rautaa oli 182 mg/l, alumiinia 140 mg/l, kuparia 176 mg/l ja nikkeliä 91 mg/l. Suodatuksessa 6 yhteensä alle 1 % kustakin metallista oli läpäissyt patruunan. Suodatuksessa 7 metallien läpäisyprosentit kasvoivat merkittävästi ja olivat raudalle 5 %, alumiinille 16 %, kuparille 53 % ja nikkeliä 65 %. Näin siis 6. suodatuksen jälkeen ioninvaihto ei ole enää tehokasta

Metallien kokonaiskuorma vaikuttaa metallinpoiston tehokkuuteen. Kun testiliuoksessa 3 oli 100 mg/l rautaa, näyte puhdistui hyvin. Testiliuos 5, jossa oli rautaa 100 mg/l ja metallien kokonaiskuorma 300 mg/l, päästää rautaa läpi 11. suodatuksen jälkeen. Testiliuos 7, jossa oli rautaa 200 mg/l ja metallien kokonaiskuorma 600 mg/l, rautaa tuli läpi jo 7. suodatuksella.

Pienet pitoisuudet metalleja eivät heikennä patruunan tehoa ennen 12. suodatusta, joka on laitevalmistajan ilmoittaman maksimi suodatusten määrälle. Pieninä pitoisuuksina voidaan pitää kokeiden perusteella liuosta, jossa on alle 300 mg/l metalleja. Näytteille, joissa uskotaan olevan suuria pitoisuuksia metalleja, patruunaa ei voida suositella käytettäväksi useampaa kuin viisi (5) kertaa. Korkeiksi pitoisuuksiksi ei voida näin suppeilla testinäytteillä antaa tarkkaa rajaa.

Testiliuoksessa 7 metallien kokonaiskuorma oli 600 mg/l ja patruunan teho heikentyi selkeästi 6. suodatuksen jälkeen. Testiliuokset 5 ja 6 (molemmissa metallien kokonaiskuorma 300 mg/l) osoittivat patruunan olevan selektiivisempi raudalle kuin alumiinille.

Tässä työssä tehtyjen kokeiden perusteella virtausnopeudella (2 ml/min) ei ollut vaikutusta patruunan selektiivisyyteen. Suodatusnopeus on kuitenkin syytä pitää laitevalmistajan suosittelemassa 2 ml/min. Tämä havaittiin raudan testiliuoksen 3 suodatusnopeudella (yli 20 ml/min), jonka lopussa rautaa pääsi patruunan läpi jo 2%, kun hitaammalla suodatusnopeudella luku oli nollassa. Tässä kokeessa eroa ei ilmene ennen 13. suodatusta, joten nopeus ei vaikuta niihin. Tulosten perusteella voidaan kuitenkin olettaa, että suuremmilla pitoisuuksilla nopeus heikentää patruunan tehokkuutta radikaalisti, päästäten lisäksi metalleja nopeammin patruunan läpi.

Tehdyt testinäytteet ja testit olivat suppeita. Vaikka kokeiden tulokset olivat selkeät, kokeita on syytä jatkaa tarkempien tulosten saamiseksi. Lisäksi tulevaisuudessa kokeissa olisi syytä tehdä rinnakkaisia näytteitä enemmän, jotta tulokset olisivat laajempia. Myös suodatusnopeuden vaikutusta suurissa pitoisuuksissa on syytä tarkastella.

Näiden tulosten nojalla voidaan antaa yleiseksi ohjeeksi patruunan käytölle seuraavaa. Patruuna tulee kastella huolellisesti ennen ensimmäistä näytteen suodatusta, vähintään 30 ml puhdasta vettä. Mikäli suodatettavassa näytteessä uskotaan olevan pieniä pitoisuuksia (alle 300 mg/l) metalleja, patruunaa voidaan käyttää 12 kertaa. Jos näytteen uskotaan sisältävän suuria pitoisuuksia (600-1000 mg/l) metalleja, patruunaa voidaan käyttää viisi (5) kertaa. Suodatukset on syytä tehdä laitevalmistajan suosittelemalla nopeudella 2 ml/min, jotta näyte olisi mahdollisimman puhdas metalleista.

5 Lähdeluettelo

Alyüz, B., Veli, S., 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* 167, 482–488. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.006> (luettu 8.2.2018)

Amos, M.D., Bennett, P.A., Matousek, J.P., Parker, C.R., Rothery, E., Rowe, C.J., Sanders, J.B., 1975. *Basic Atomic Absorption Spectroscopy*.

Banas, T., 2018. How to Calculate a Milliequivalent [www dokumetti]. Saatavilla: <https://sciencing.com/calculate-milliequivalent-5009675.html> (luettu 6.3.18).

Dionex™ IonPac™ AS22 IC Columns [www dokumentti], Saatavilla: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/064137> (luettu 15.3.2018)

Dionex™ OnGuard™ II H Cartridges [www dokumentti] Saatavilla: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/057086> (luettu 16.1.2018)

Gjerde, D.T., Fritz, J.S., 1987. *Ion Chromatography*, 2. painos

Hadden, N., Baumann, F., MacDonald, F., Munk, M., Stevenson, R., Gere, D., Zamaroni, F., Majors, R., 1971. *Basic Liquid Chromatography*.

Hou, X., Jones, B.T., 2000. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry [www dokumentti]. Saatavilla: https://www.unil.ch/idyst/files/live/sites/idyst/files/shared/Labos/Hou%26Jones_2000.pdf (luettu 1.4.2018)

Järvinen, J., 2017. Elektroniikkajätteen typpihappoliuotus ja metallien talteenotto [www dokumentti]. Saatavilla: <https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/55194/URN%3ANBN%3Afi%3Aju-201708283584.pdf?sequence=1> (luettu 8.2.18)

Johnson, E.L., Stevenson, R., 1978. *Basic Liquid Chromatography*.

Labana, S., 1986. Wiley-Interscience, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering pp. 350-395, 4. painos

Lo Dico, G.M., Galvano, F., Dugo, G., D'ascenzi, C., Macaluso, A., Vella, A., Giangrosso, G., Cammilleri, G., Ferrantelli, V., 2018. Toxic metal levels in cocoa powder and chocolate by ICP-MS method after microwave-assisted digestion. Food Chem. 245, 1163–1168. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.052> (luettu 3.4.2018)

Mamelkina, M.A., Cotillas, S., Lacasa, E., Sáez, C., Tuunila, R., Sillanpää, M., Häkkinen, A., Rodrigo, M.A., 2017. Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation. Sep. Purif. Technol. 182, 87–93. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.044> (luettu 15.3.2018)

Metrohm, The column program [www dokumentti]. Saatavilla: https://www.metrohm.com/en-us/products-overview/ion_chromatography/ic-columns/ (luettu 27.1.18).

Qu, Q., Gu, Q., Gu, Z., Shen, Y., Wang, C., Hu, X., 2012. Efficient removal of heavy metal from aqueous solution by sulfonic acid functionalized nonporous silica microspheres. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 415, 41–46. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.059> (luettu 16.1.2018)

Small, H., 1989. Ion Chromatography.

Unger, K.K., 1990. Packings and Stationary Phases in Chromatographic Techniques pp. 585-720, 10th ed.

Vanhaecke, F., 2002. ICP-MS. Anal. Bioanal. Chem. 372, 20–21. Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s00216-001-1147-0> (luettu 3.4.2018)

Yang, Z., Hou, X., Jones, B.T., Sane, D.C., Thomas, M.J., Schwenke, D.C., 2002. Determination of calcium, iron and magnesium in rabbit arteries by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Microchem. J. 72, 49–54. Saatavilla: [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(01\)00155-2](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(01)00155-2) (luettu 1.4.2018)

6 Liitteet

LIITE I Esimerkkisijoitukset s.1-2

LIITE II pH rautaliuoksissa suodatuksen jälkeen s. 3

LIITE III AAS tulokset s. 4-5

LIITE IV ICP tulokset s. 6-7

LIITE V Lämpäisyprosentit s. 8

Kokeiden liuosten valmistamiseksi on laskettava massat, mitä liuoksiin on punnittava, jotta saadaan tietyt pitoisuudet. Lasketaan massat kaavalla 2. Kun liuoksen tilavuus on 1 litra, pitoisuudeksi halutaan 10 mg/l, rautakloridin moolimassa $M(\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 270.30 \text{ g/mol}$ ja raudan moolimassa $M(\text{Fe}^{3+}) = 55.85 \text{ g/mol}$, saadaan punnittavaksi massaksi 0.0484 g.

$$m(\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = V \cdot c \cdot \frac{M(\text{Fe}^{3+})}{M(\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})} \quad (2)$$

Jossa	m	massa [g]
	V	tilavuus [l]
	c	haluttu liuoksen konsentraatio [mg/l]
	M	moolimassa [g/mol]

Kaavaa 2 käyttämällä on laskettu kuhunkin liuokseen punnittavan kiinteän aineen määrä. Määrät on esitelty taulukossa III.

Kokeissa oli lisäksi tarvetta laimentaa liuoksia. Laimennokset tehtiin kaavan 3 mukaan.

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad (3)$$

Jossa	c_1	liuoksen 1 konsentraatio
	V_1	liuoksen 1 tilavuus
	c_2	liuoksen 2 konsentraatio (haluttu konsentraatio)
	V_2	liuoksen 2 tilavuus (mitattava tilavuus)

Kaavan 1 esimerkkisijoitus. Lasketaan läpäisyprosentti Fe 1000 mg/l S14, kun AAS mitatun näytteen pitoisuus on 4.3788 mg/l, sen laimennuskerroin 200, alkuperäisen näytteen AAS mitattu pitoisuus 1.8529 ja sen laimennuskerroin 500. Tämän näytteen metallin läpäisyprosentiksi saatiin 94.5 %.

$$R\% = \frac{c_{suod}}{c_{alkup}} \cdot 100\% = \frac{4.3788 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \cdot 200}{1.8529 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \cdot 500} \cdot 100\% = 94.5\% \quad (1)$$

Jossa	$R\%$	läpäisyprosentti
	c_{suod}	suodatetun näytteen konsentraatio [mg/l]
	c_{alkup}	suodattamattoman näytteen konsentraatio [mg/l]

LIITE I Esimerkkisijoitukset ja läpäisyprosentit, s. 2(8)

Kaavaan 2 esimerkkisijoitus, kun liuoksen tilavuus on 1 litra, pitoisuudeksi halutaan 10 mg/l rautakloridin moolimassa $M(\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 270.30 \text{ g/mol}$ ja raudan moolimassa $M(\text{Fe}^{+3}) = 55.85 \text{ g/mol}$.

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}) = [l] \cdot \frac{[g]}{[l]} \cdot \frac{\left[\frac{g}{\text{mol}}\right]}{\left[\frac{g}{\text{mol}}\right]} = 1 \text{ l} \cdot \frac{0.01 \text{ g}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{270.30 \frac{g}{\text{mol}}}{55.85 \frac{g}{\text{mol}}} = 0.0484 \text{ g}$$

Kaavan 3 esimerkkisijoitus, kun alkuliuoksen pitoisuus on $c_1 = 1000 \text{ mg/l}$, haluttu pitoisuus $c_2 = 5 \text{ mg/l}$ ja liuoksen lopputilavuus $V_2 = 100 \text{ ml}$.

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} \Rightarrow V_1 = \frac{5 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * 100 \text{ ml}}{1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}}} = 0.5 \text{ ml} = 500 \mu\text{l}$$

LIITE II pH rautaliuoksissa suodatuksen jälkeen, s. 3(8)

Taulukko I pH rautaliuoksissa suodatuksen jälkeen, R = rinnakkainen, N = nopea suodatus

Suodatus	pH				
	Testiliuos 1	Testiliuos 2	Testiliuos 3, 2 ml/min	Testiliuos 3, yli 20 ml/min	Testiliuos 4
0	2	2	2	2	2
1	2.10	2.10	1.90	1.90	1.40
2	2.10	2.10	1.90	1.90	1.30
3	2.10	2.10	1.90	1.90	1.30
4	2.10	2.10	1.90	1.90	1.30
5	2.10	2.10	1.90	1.90	1.30
6	2.10	2.10	1.90	1.90	1.40
7	2.10	2.10	1.90	1.90	1.60
8	2.10	2.10	1.90	1.90	1.70
9	2.10	2.10	1.90	1.90	1.80
10	2.10	2.10	1.90	1.90	1.90
11	2.10	2.10	1.90	1.90	1.90
12	2.10	2.10	1.80	1.90	1.90
13	2.10	2.10	1.90	1.90	1.90
14	2.10	2.10	1.90	2.00	1.90
15	2.10	2.10	1.90	1.90	2.00

SAMPLE ID selvennökset:

0	Suodattamaton näyte
Ap.	Suodattamaton Fe 10 mg/l näyte
N	nopea suodatus (yht. suodatus aika 16:04)
R	Suodattamaton näyte
ri	rinnakkainen näyte
S(nro.)	suodatus (kuinka mones suodatus patruunan läpi)

Taulukko I AAS tulokset, testiliuos 3

SAMPLE ID	Pitoisuus
	mg/l
100, S1	0.02
100, S2	0.00
100, S3	0.00
100, S4	0.00
100, S5	0.00
100, S6	0.00
100, S7	0.00
100, S8	0.00
100, S9	0.00
100, S10	0.00
100, S11	0.00
100, S12	0.00
100, S13	0.00
100, S14	0.00
100, S15	0.00
100, N, S1	0.16
100, N, S2	0.00
100, N, S3	0.00
100, N, S4	0.00
100, N, S5	0.00
100, N, S6	0.00
100, N, S7	0.00
100, N, S8	0.00
100, N, S9	0.00
100, N, S10	0.00
100, N, S11	0.00
100, N, S12	0.00
100, N, 13	0.11
100, N, S14	0.10
100, N, S15	2.32
100, R	102.6
100, R, ri	102.3

Taulukko II AAS tulokset, testiliuos 4

SAMPLE ID	Pitoisuus
	mg/l
1000, S1	0.00
1000, S2	0.00
1000, S3	0.00
1000, S4	0.00
1000, S5	19.3
1000, S6	448.2
1000, S1, R	0.00
1000, S2	0.00
1000, S3	0.00
1000, S4	0.00
1000, S7	659.2
1000, S8	674.2
1000, S9	849.4
1000, S10	885.6
1000, S11	898.8
1000, S12	898.7
1000, S13	909.1
1000, S14	875.8
1000, S15	916.6
1000, S0	926.5

Liite IV ICP tulokset s.6 (8)

SAMPLE NAME/ID selvennökset:

k(nro.) Testinäyte (1=5, 2=6, 3=7)

(nro.) Kuinka mones suodatus

Taulukko I ICP tulokset, testiliuos 5

Näyte ID	Pitoisuus Al, mg/l	Pitoisuus Fe, mg/l	Pitoisuus Ni, mg/l	Pitoisuus Cu, mg/l
k1 0	70.87	96.06	46.12	76.15
k1 1	0.004	0.005	0	0
k1 2	0.004	0.005	0	0
k1 3	0.004	0.005	0	0
k1 4	0.004	0.006	0	0
k1 5	0.006	0.011	0	0
k1 6	0.006	0.007	0	0
k1 7	0.008	0.006	0	0
k1 8	0.011	0.006	0	0
k1 9	0.021	0.008	0	0
k1 10	0.035	0.008	0	0
k1 11	0.094	0.025	0	0
k1 12	0.327	0.200	6.811	7.314
k1 13	3.433	1.369	36.70	46.14
k1 14	11.55	3.311	67.48	87.83
k1 15	24.93	6.705	95.08	130.2

Taulukko II ICP tulokset, testiliuos 6

Näyte ID	Pitoisuus Al, mg/l	Pitoisuus Fe, mg/l	Pitoisuus Ni, mg/l	Pitoisuus Cu, mg/l
k2 0	97.36	73.83	48.52	76.31
k2 1	0.012	0.001	0	0
k2 2	0.004	0.024	0	0
k2 3	0.023	0.024	0	0
k2 4	0.002	0.002	0	0
k2 5	0.003	0.003	0	0
k2 6	0.008	0.003	0	0
k2 7	0.007	0.004	0	0
k2 8	0.016	0.005	0	0
k2 9	0.014	0.005	0	0
k2 10	0.038	0.005	0	0
k2 11	0.058	0.005	0.207	0
k2 12	0.956	0.483	6.954	8.058
k2 13	5.504	1.100	39.70	45.36
k2 14	18.84	3.026	94.00	116.0
k2 15	47.66	5.442	108.4	149.2

Taulukko III ICP tulokset, testiliuos 7

Näyte ID	Pitoisuus Al, mg/l	Pitoisuus Fe, mg/l	Pitoisuus Ni, mg/l	Pitoisuus Cu, mg/l
k3 0	140.4	182.0	91.27	176.3
k3 1	0.005	0.001	0	0
k3 2	0.002	0.002	0	0
k3 3	0.019	0.042	0	0
k3 4	0.029	0.004	0	0
k3 5	0.022	0.003	0	0
k3 6	0.166	0.075	0.533	0.750
k3 7	22.37	9.032	57.04	92.95
k3 8	67.00	28.17	132.0	220.2
k3 9	119.1	50.87	182.8	314.0
k3 10	150.9	66.70	181.3	320.3
k3 11	69.03	33.37	71.28	126.7
k3 12	77.11	42.14	67.06	120.6
k3 13	75.40	44.04	59.72	108.5
k3 14	72.89	49.89	54.02	99.36
k3 15	68.50	47.69	48.64	90.81

Taulukko IV ICP tulokset, testiliuokset 1 ja 2

Näyte ID	Pitoisuus Fe, mg/l	Näyte ID	Pitoisuus Fe, mg/l
Fe10 R	8.6	Fe10 R ri	9.1
Fe s1	0.00	Fe ri s1	0.00
Fe s2	0.00	Fe ri s2	0.00
Fe s3	0.02	Fe ri s3	0.00
Fe s4	0.01	Fe ri s4	0.00
Fe s5	0.01	Fe ri s5	0.00
Fe s6	0.01	Fe ri s6	0.00
Fe s7	0.01	Fe ri s7	0.00
Fe s8	0.02	Fe ri s8	0.00
Fe s9	0.02	Fe ri s9	0.00
Fe s10	0.02	Fe ri s10	0.00
Fe s11	0.01	Fe ri s11	0.00
Fe s12	0.01	Fe ri s12	0.00
Fe s13	0.02	Fe ri s13	0.00
Fe s14	0.01	Fe ri s14	0.00
Fe s15	0.02	Fe ri s15	0.00

LIITE V Patruunan läpäisyprosentit s. 8 (8)

Taulukko I Seosnäytteiden 1-3 patruunan läpäisyprosentit

Suodatus	Läpäisyprosentti %										
	Testiliuos 5				Testiliuos 6				Testiliuos 7		
	Testiliuos 5, Al	Testiliuos 5, Fe	Testiliuos 5, Ni	Testiliuos 5, Cu	Testiliuos 6, Al	Testiliuos 6, Fe	Testiliuos 6, Ni	Testiliuos 6, Cu	Testiliuos 7, Al	Testiliuos 7, Fe	Testiliuos 7, Ni
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0.6
7	0	0	0	0	0	0	0	0	15.9	5.0	62.5
8	0	0	0	0	0	0	0	0	47.7	15.5	144.6
9	0	0	0	0	0	0	0	0	84.8	27.9	200.3
10	0	0	0	0	0	0	0	0	107.5	36.6	198.6
11	0.1	0	0	0	0.1	0	0.4	0	49.2	18.3	78.1
12	0.5	0.2	14.8	9.6	1.0	0.7	14.3	10.6	54.9	23.1	73.5
13	4.8	1.4	79.6	60.6	5.7	1.5	81.8	59.4	53.7	24.2	65.4
14	16.3	3.4	146.3	115.3	19.4	4.1	193.8	152	51.9	27.4	59.2
15	35.2	7.0	206.1	171	49.0	7.4	223.5	195.5	48.8	26.2	53.3

Taulukko II Rauta liuosten patruunan läpäisyprosentti

Suodatus	Läpäisyprosentti, %			
	Testiliuos 2	Testiliuos 3, 2 ml/min suodatus	Testiliuos 3, yli 20 ml/min suodatus	Testiliuos 4
1	0	0.1	0.2	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	0	0	0	2.1
6	0	0	0	48
7	0	0	0	71
8	0	0	0	73
9	0	0	0	92
10	0	0	0	96
11	0	0	0	97
12	0	0	0	97
13	0	0	0.2	98
14	0	0	0.2	95
15	0	0	2.5	99