

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikka

Laura Kaijanen

VOIMALAITOS- JA JÄTEVESITUTKIMUS

Työn tarkastajat: Prof. Heli Sirén, LUT Kemia
Prof. Marjatta Louhi-Kultanen

Työn ohjaajat: Prof. Heli Sirén, LUT Kemia
DI Miia Ora, StoraEnso Oyj, Heinolan Flutingtehdas

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikka

Laura Kaijanen

Voimalaitos- ja jätevesitutkimus

Diplomityö
2010

74 sivua, 21 kuvaa, 23 taulukkoa ja 4 liitettä

Tarkastajat: Professori Heli Sirén
Professori Marjatta Louhi-Kultanen

Hakusanat: liuoskemia, titraus, alkuaineanalyysi, kromatografia, erotus, jätevesi, juomavesi

Keywords: solvent chemistry, titration, element analysis, chromatography, separation, waste water, drinking water

Tässä työssä tutkittiin Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan voimalaitos- ja jätevesien seuranta-analyysimenetelmien kehittämistä. Käytössä olevia menetelmiä vertailtiin vaihtoehtoihin uusiin menetelmiin, jotka perustuvat erotustekniikoihin ja automaatioon. Flutingtehtaalla nykyisin käytössä olevat analyysimenetelmät perustuvat suurelta osin standardimäärytyksiin, joissa käytetään pääasiassa titrausta. Määrytykset vievät paljon aikaa, koska titraukset toteutetaan manuaalisesti. Titrausten päätepisteet tulkitaan esim. indikaattorin värinmuutoksella ja saostamalla, joten määrytysten tarkkuus vaihtelee.

Kokeellisessa osassa Flutingtehtaan puhtaista voimalaitosvesistä yhdistetty sekoitenäyte analysoitiin kahdella ionikromatografilla, liekkiatomiabsorptiospektrometrillä ja kapillaarielektroforesilla. Yksittäisiä näytteitä ei tutkittu. Lisäksi vesilaboratoriossa määritettävistä jätevesistä yhdistettiin sekoitenäyte, joka analysoitiin kapillaarielektroforesilla. Samat sekoitenäytteet analysoitiin myös nykyisillä menetelmillä tehtaan vesilaboratoriossa.

Tulokset osoittivat, että kokeellisessa osassa tutkitut menetelmät soveltuvat sekoitenäytteen perusteella hyvin vesilaboratoriossa käytössä oleviin kuukausianalyysiin. Automaattisella näytteenäytöllä varustettuna kaikki kolme kokeellisessa osassa tutkittua menetelmää ovat yksikertaisia käyttää ja ne nopeuttavat analyysijä. Päivittäisiä titrausanalyysijä voidaan tehostaa ja nopeuttaa automaation avulla. Erotustekniikoilla esimerkiksi typpi voidaan määrittää kokonaistyyppinä, mutta myös komponentteinaan eli ammoniakkinä, nitraattina ja nitriittinä. Lisäksi samalla erotuksella voidaan määrittää useita alkali- ja maa-alkalimetalleja sekä raskasmetalleja toistomittauksilla. Menetelmän käyttöalue on laajempi erotustekniikoilla kuin perinteisillä liuoskemian mittauksilla. Erotustekniikoilla tunnistetaan helposti määrytysten oikeellisuus detektointimahdollisuuksien monipuolisuuden vuoksi.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology
Chemical Technology

Laura Kaijanen

Research on Power Plant and Sewage Waters

Master's thesis
2010

74 pages, 21 pictures, 23 tables and 4 appendices

Examiners: Professor Heli Sirén
Professor Marjatta Louhi-Kultanen

Keywords: solvent chemistry, titration, element analysis, chromatography, separation, waste water, drinking water

In this master's thesis the usability of the screening of clean power plant waters and sewage waters of the Heinola Fluting Mill of Stora Enso Oyj were studied. The current methods were compared to new alternatives. The current determination methods used for analysis of waters in the water laboratory of the Fluting Mill in Heinola are largely based on standards, in which titration is primarily used. The analyses take a lot of time, because the titrations are handled manually. The endpoints of the titrations are interpreted by e.g. colour change of an indicator chemical and precipitation, so analysis repetitions may have large deviations.

In the experimental section several water samples of the clean power plant were combined to form a homogenous mixture. Single samples were not analyzed. The mixture was analyzed by ion chromatography, flame atomic absorption spectroscopy and capillary electrophoresis. In addition, the mixture of the sewage waters was analyzed by capillary electrophoresis. In parallel, for reference the analyses were made by the current methods in the water laboratory of the Fluting Mill.

The obtained results showed that new or updated methodologies that were studied apply well for the current monthly analyses in the water laboratory. With automatic sample injection the three methods are simple to use, and they make the analyses faster. The daily made titration analyses can be enhanced and accelerated by automation. Separation techniques could be used not only for analysis of total nitrogen, but also for determination of ammonium, nitrate and nitrite. In addition, repeated analyses can be used for simultaneous determination of many alkali and earth alkali metals and heavy metals. Usually, the range of method is larger in separation techniques than in traditional solvent methods. It is possible to identify the reliability of the methods by using the versatile detection systems.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan toimeksiantosta. Työn aihe oli erittäin mielenkiintoinen, ja nautin sen tekemisestä. Kiitos Flutingtehtaan vesilaboratorion henkilökunnalle ja ohjaajalleni Miia Oralle.

Työ on tehty Lappeenrannan teknillisen yliopiston Kemian laboratoriossa. Kiitän laborantti Jaana Ruokosta kaikesta avusta, opastuksesta ja neuvoista. Erityisesti haluan kiittää professori Heli Siréniä työni ohjauksesta ja kannustuksesta, joita ilman työni loppuunsaattaminen ei olisi ollut mahdollista. Kiitokset kommenteista molemmille työni tarkastajille.

Kiitän myös äitiäni Eevaa ja isääni Kyöstiä sekä veljiäni heiltä koko opintojeni ajan saamastani tuesta. Lisäksi haluan kiittää ystäviäni sekä aviomiestäni Teroa, jonka tuki ja kannustus ovat olleet korvaamattomia. Suurin kiitos kannustuksesta kuuluu kuitenkin pojilleni Valtterille ja Ilarille, jotka ovat pitäneet huolta siitä, että äiti muistaa työn lomassa myös leikkiä.

Lappeenrannassa, 17.5.2010

Laura Kaijanen

SYMBOLILUETTELO

<i>A</i>	absorbanssi	L/(g m)
<i>a</i>	ionin aktiivisuus näytteessä	-
<i>b</i>	valon kulkema matka näytteessä	m
<i>c</i>	konsentraatio	g/L
<i>E</i>	sähkökenttä	V/m
<i>F</i>	Faradayn vakio	$9,64845 \times 10^4$ C/mol
<i>h</i>	veden kovuus	mg CaCO ₃ /L
<i>i</i>	kalsiumin pitoisuus	mg/L
<i>j</i>	magnesiumin pitoisuus	mg/L
<i>k</i>	olosuhteista riippuva vakio	-
<i>n</i>	mittausten lukumäärä	-
<i>R</i>	kaasuvakio	8,31432 J/(K mol)
<i>RDS</i>	suhteellinen standardihajonta	-
<i>S</i>	atomin valon säteilyprosentti	-
<i>s</i>	hajonta	g/L
<i>T</i>	absoluuttinen lämpötila	K
<i>U</i>	elektrodikohtainen vakio	-
<i>v</i>	ionin nopeus	-
<i>x</i>	mitattu pitoisuus	g/L
\bar{x}	mitattujen pitoisuuksien keskiarvo	g/L
<i>Y</i>	optinen herkkyys	log(100/S)
<i>z</i>	ionin varaus	-
ϵ	molaarinen absorptiokerroin	L/(mol m)
μ_e	elektroforeettinen liikkuvuus	-

SISÄLLYS

1	Johdanto	2
2	Puhtaat vedet	2
3	Laboratorion käytössä olevat puhtasvesianalyysit ja menetelmät	4
3.1	Päiväanalyysit	5
3.2	Kuukausianalyysit	6
3.3	Titraus	7
3.4	Liekkifotometria	8
3.5	UV-Vis-spektrofotometria	9
3.6	Pikamenetelmät	10
4	Nykyisten analyysimenetelmien suoritus	12
4.1	Titraus	13
4.1.1	Alkaliteetti	13
4.1.2	ELIMIN-OX	14
4.1.3	Kaliumpermanganaatti	14
4.1.4	Kloridi	15
4.1.5	Kovuus	15
4.1.6	Kalsium	16
4.1.7	Magnesium	16
4.1.8	Vapaa hiilidioksidi	16
4.2	Liekkimissiospektrometria	17
4.3	UV-Vis-spektrofotometria	17
4.3.1	Alumiini	18
4.3.2	Silikaatti	18
4.3.3	Rauta	19
4.3.4	Fosfaatti	19
4.3.5	Ammoniakki	20
4.3.6	Mangaani	20
4.4	Pikamenetelmät	21
4.4.1	Happi	21
4.4.2	Jäännöskloori	21
4.4.3	Amiinit	22
5	Jätevedet	22
5.1	Fosfori	23
5.2	Typpi	24
6	Erotukseen perustuvat menetelmävaihtoehdot	24
6.1	Ionikromatografia	25
6.2	Liekkiatomiabsorptiospektrometria	28

6.3	Kapillaarielektroforeesi	29
6.4	Induktiivisesti kytketty plasma.....	32
6.5	Ioniselektiiviset elektrodit	34
6.6	Automaattiset titraukset.....	36
6.7	Virtausinjektioanalyysi.....	36
6.8	Pikamenetelmät.....	37
KOKEELLINEN OSA		38
7	Alustava vertailu	38
8	Näytteet ja standardit	41
8.1	Puhtaat vedet.....	42
8.2	Jätevedet	44
9	Laitteet	45
9.1	Ionikromatografit.....	45
9.2	Liekkiatomiabsorptiospektrometri.....	47
9.3	Kapillaarielektroforeesi	48
10	Tulokset ja tulosten tarkastelu	48
11	Virheiden arviointi.....	56
12	Vertailu	57
13	Yhteenveto	60
LÄHTEET		63
LIITTEET		68

1 Johdanto

Tämän työn tavoitteena on arvioida Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan voimalaitosvesien seuranta-analyysimenetelmien käytettävyyttä sekä verrata tehtaassa laboratoriossa nykyisin käytössä olevia menetelmiä uusiin enemmän automaattisiin menetelmiin.

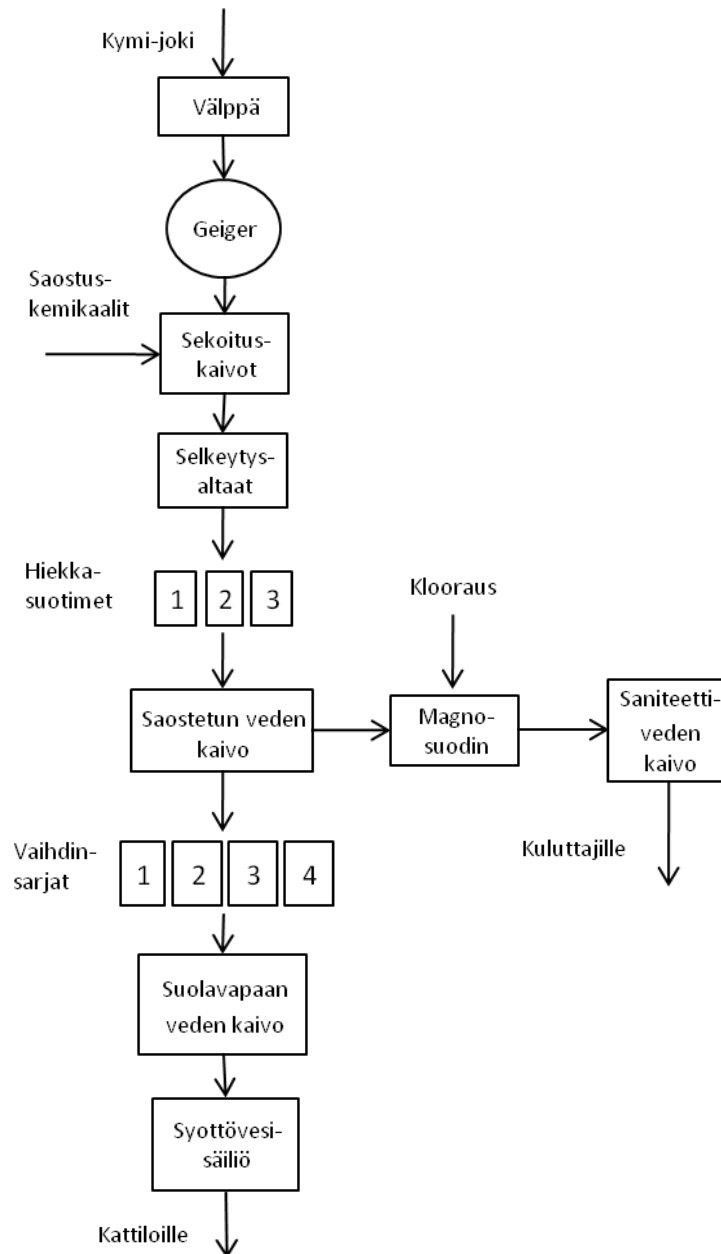
Tehtaalla käytettävät vesianalyysit perustuvat menetelmiin, jotka on laadittu 1960-luvulla ja joista osaa on päivitetty 1980-luvulla^{1,2}. Sitten menetelmiä on fokusoitu ja kehitetty lähinnä laitteistojen kehittymisen myötä. Vesistä tutkitaan alkuaine- ja yhdistepitoisuuksia, koska ne vaikuttavat voimalaitosten ja tuotantolaitosten laitteiden toimintakykyyn sekä huollon tarpeeseen. Voimalaitoksessa kiertävä vesi ei joudu missään vaiheessa kosketuksiin tuotteen kanssa, joten sillä ei ole suoraa vaikutusta tuotteen laatuun.³

Työn kirjallisuusosassa selvitetään uusimpia vesianalyysimenetelmiä, ja tutkitaan niiden käytettävyyttä mahdollisina vaihtoehtoina tehtaassa laboratorion nykyisille menetelmille. Kokeellisessa osassa tutkitaan ja kehitetään alkuainemäärittäyksiä, ionien summamittauksia ja yhdisteiden samanaikaista kvantitointia erotustekniikan menetelmillä. Työn painopiste on puhtaisten voimalaitosvesien tutkimisessa.

Flutingtehdas tekee aallotuskartonkia pakkausmateriaaliksi pääasiassa (90 %) neitseellisestä kuidusta. Loput käytettävästä raaka-aineesta on CLC:tä (engl. *clean clippings*), joka on aaltopahvitehtaiden leikkuutähdettä. Tuotteen loppukäyttö on pääasiassa elintarvikepakkauksissa.

2 Puhtaat vedet

Tässä yhteydessä puhtailla vesillä tarkoitetaan pääasiassa voimalaitoksen vesiä, joita käytetään ja kierrätetään tehtaassa energiantuotannossa. Puhtaisten vesien pitoisuudet ovat tyypillisesti pieniä, koska vesi käsitellään ennen sen johtamista energiantuotantoprosessiin. Puhtaisten voimalaitosvesien analyysien piiriin kuuluvat raakavesi, hiekkasuotimille menevä vesi, hiekkasuotimilta tuleva vesi, ioninvaihtosarjojen vedet, lisävesi, syöttövesi, kattilavedet, kylläinen ja tulistettu höyry, lauhteet, talousvesi ja kaukolämpöverkon lauhdevesi. Tehtaassa vedenkäsittelyprosessi on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Flutingtehtaan vedenkäsittelyprosessi.⁴

Tehtaan raakavesi otetaan laitoksen viereisestä Kymijoesta. Kiintoainepartikkelien poistamisen jälkeen (välppä ja Geiger-suodatin) puhdistettu vesi lämmitetään lauhteiden avulla noin +20 °C:een. Tämän jälkeen pikasekoitusaltaissa veteen lisätään flokkaus- ja pH- säätökemikaaleja. Flokkauksen jälkeen ylivuotovesi vietään hiekkasuotimille, joista kirkas suodos varastoidaan saostuskaivoon. Kolmesta hiekkasuotimesta käytössä on kerrallaan kaksi. Saostuskaivosta vettä otetaan talousveden valmistukseen, tehdasvedeksi sekä voimalaitoskäyttöön täyssuolan-

poistolaitokselle.³ Mahdolliset flokkijäämät poistetaan verkkosuotimella ennen ioninvaihtimia.

Täyssuolanpoisto tapahtuu neljällä ioninvaihtosarjalla, joista käytössä on kerrallaan yksi. Uusimmassa vaihdinsarjassa (4. vaihdinsarja, kuva 1) on kytketty kationinvaihdin, heikko- ja vahva anioninvaihdin sekä toinen kationinvaihdin edellämaitussa järjestyksessä. Kolme muuta vaihdinsarjaa koostuvat yhdestä kationinvaihtimesta sekä heikosta ja vahvasta anioninvaihtimesta. Puhdistettu vesi varastoidaan lisävesisäiliöön, josta osa siitä pumpataan syöttövesisäiliöön kaasunpoistimen läpi, osa käytetään laboratoriovetenä ja osa kartonkikoneen reunasuuttimissa leikkausvetenä.

Talous- ja juomavesikäyttöön otettuun veteen liuotetaan kalsium- ja magnesiumsuoloja parantamaan veden makua. Suolat myös suojaavat putkistoja korroosiolta. Tämän jälkeen vesi desinfioidaan natriumhypokloriitilla.

Syöttövesisäiliöstä vettä pumpataan kattiloihin. Soodakattilan höyry johdetaan leijupedissä ja primäärikattilassa oleviin tulistimiin. Tulistettu höyry menee turbiiniin, josta väliottohöyryt käytetään tehdasprosessien eri vaiheisiin. Höyryn lauhtuessa muodostuu lauhdevettä, joka kerätään ja käytetään uudelleen syöttövetenä. Lauhteiden palautus on 80-85 % vesikierrosta, joten lisävettä tarvitaan vain 15-20 % muodostuvan höyryn määrästä. Osa höyrystä käytetään ns. suorakäyttönä, jolloin lauhteita ei muodostu. Öljy- ja lipeälämmönvaihtimien lauhteet eivät myöskään palaa voimalaitoskiertoon.³ Pääasiassa käytössä on primäärikattila 2 (kuva 1), joka on uudempi. Primäärikattila 1 toimii varakattilana huoltojen aikana. Pääkattilan mahdollisten toimintahäiriöiden takia primäärikattila 1:ssä pidetään kuitenkin tiettyä peruslämpöä päällä jatkuvasti.

3 Laboratorion käytössä olevat puhdasvesianalyysit ja menetelmät

Puhdasvesianalyysit on jaettu päivä- ja kuukausianalyyseihin. Tehtaan laboratoriossa puhtaiden vesien analysointiin käytetään titrausta, spektro- ja liekkifotometrisiä menetelmiä sekä pikamenetelmiä. Lämpötila mitataan lämpötilamittarilla ja pH sekä sähkönjohtavuus mitataan elektrodeja käyttäen. Taulukossa I on lueteltu

analyysilaitteet, jotka ovat vesilaboratorion käytettävissä. Liekkifotometri sijaitsee kartonkilaboratoriossa, jossa sitä käytetään päivittäin.

Taulukko I Vesilaboratorion analyysilaitteet.

Menetelmä	Laite
titraus	Metrohm 715 Dosimat (byretti)
liekkifotometri	Sherwood M410
UV-Vis-spektrofotometri	Shimadzu UV-1601
ionikromatografia	Dionex ICS-1000
pikamenetelmät	Hach Cl ₂ -taskukalorimetri
	pH: Radiometer PHM 220, Orion SA 520
	johtokyky: WTW inoLab 04050010

3.1 Päiväanalyysit

Päiväanalyysit suoritetaan määrättyinä viikonpäivinä jokaisella viikolla. Erilaisia analyysejä tehdään päivittäin 6-12 kpl, mukaan lukien lämpötila-, johtokyky- ja pH-mittaukset. Päiväanalyysit suoritetaan pistonäytteistä, jotka on kerätty mittausaamuna. Näytteet otetaan voimalaitoksen putkistoista näytteenottoa varten markatuista hanoista. Vesilaboratoriossa viikoittain suoritettavat analyysit on lueteltu taulukossa II.

Analysoitavia näytevesiä on yhteensä 31 kappaletta. Eniten viikoittaisia määrityksiä tehdään primäärilämpötila 2:n ja soodakattilan kattilavesistä (30 määritystä) sekä raakavedestä, syöttövedestä ja lauhdeista. Eniten analysoidaan lämpötilan, pH:n ja sähkönjohtavuuden lisäksi silikaatin (SiO₂), alumiinin (Al) ja raudan (Fe) pitoisuuksia sekä veden kovuutta (Ca+Mg) ja kaliumpermanganaatin kulutusta (KMnO₄). Silikaattipitoisuus määritetään 13 eri näytteestä 1-4 kertaa viikossa. Veden kovuus määritetään 9 näytteestä 2-4 kertaa viikossa.

Taulukko II Voimalaitoksen päiväanalyysit eri näytevesistä.⁵

		Lämpö		Kov.	m-luku	p-luku	joht.	KMnO ₄	Fe	SiO ₂	NH ₂	Al	Cl ₂	O ₂	el-ox	
		OC	pH	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mS/m	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
Raakavesi		4/vko	4/vko	2/vko			4/vko	2/vko	2/vko	4/vko			2/vko			
Hiekkasuotimille		5/vko	5/vko				5/vko									
Hiekka suodatt. jälkeen	1							2/vko	2/vko			4/vko				
	2							2/vko	2/vko			4/vko				
	3							2/vko	2/vko			4/vko				
V a i h d i n s a r j a t	1	K														
		A1														
		A2														
	2	K														
		A1														
		A2														
	3	K														
		A1 A2														
	4	K1														
		A1+A2 K2														
	Lisävesi										1/vko					
	Syöttövesi		4/vko	4/vko	4/vko			4/vko			4/vko	1/vko			1/vko	1/vko
Kattilavesi	Prim. 1	1/vko	1/vko	4/vko	2/vko	2/vko	4/vko	2/vko	1/vko	4/vko	1/vko				1/vko	
	Prim. 2	5/vko	5/vko	4/vko	2/vko	2/vko	4/vko	2/vko	1/vko	4/vko	1/vko				1/vko	
	Soodak.	5/vko	5/vko	4/vko	2/vko	2/vko	4/vko	2/vko	1/vko	4/vko	1/vko				1/vko	
	Jäteläm.k.	2/vko	2/vko	2/vko	1/vko	1/vko	2/vko	1/vko	1/vko	2/vko	1/vko				1/vko	
Kyll. höyry	Prim. 1															
	Prim. 2															
	Soodak.															
Tulist.	Prim. 1															
	Prim. 2															
Lauhteet	Haihdutt.	4/vko	4/vko	4/vko			4/vko			4/vko	1/vko				1/vko	
	Kartonki	4/vko	4/vko	4/vko			4/vko			4/vko	1/vko				1/vko	
	Kokonais	4/vko	4/vko	4/vko			4/vko			4/vko	1/vko				1/vko	
Talousvesi		4/vko	4/vko	2/vko									4/vko	4/vko		
Kaukol.verk.lauhde										1/vko						

3.2 Kuukausianalyysit

Kuukausimääritykset suoritetaan kerran kuukaudessa päivävesistä kerätyistä pistonäytteistä. Kuukausianalyysit suoritetaan päivänäytteiden analysoinnin ohessa. Ammoniakin huonon säilyvyyden takia sen määrittäminen vaatii näytteiden käsittelyä samana päivänä, mutta muut analyysit voidaan tehdä lähipäivien aikana näytteenotosta. Analysointia odottavat näytteet säilytetään keräyskärryissä vesilaboratoriossa. Analyysit tulee suorittaa siten, että tulokset ovat valmiita näytteenotto-kuukauden loppuun mennessä. Tehtaalla suoritettavat kuukausianalyysit on lueteltu taulukossa III.

Kuukausittain analysoitavia vesinäytteitä on yhteensä 20 kappaletta. Eniten kuukausianalyysijä tehdään ioninvaihtimille menevästä vedestä, uusimmasta ioninvaihtosarjasta sekä syöttö- ja talousvesistä. Yleisimmin määritetään natriumin (Na⁺) ja kloridin (Cl⁻) pitoisuuksia sekä kaliumpermanganaatin kulutusta (KMnO₄).

Taulukko III Tehtaan kuukausanalyysit spesieksittäin eri näytevesistä.⁵

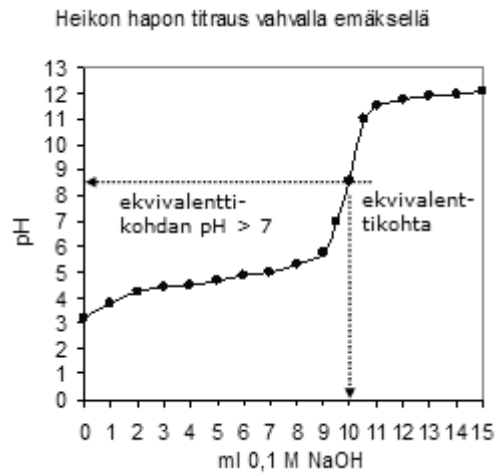
		Kov.	m-luku	p-luku	joht.	KMnO	Fe	SiO ₂	Al	O ₂	CO ₂	PO ₄	Cl ⁻	Na	K	Ca	Mg	Mn	NH ₃	
		pH	mmol/	mmol/	mmol/	mS/m	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
Raakavesi			xx	xx								xx	xx	xx		xx	xx		xx	
Hiekkasuotimille																				
Hiekka suodatt. jälkeen	1	xx	xx	xx	xx	xx							xx	xx		xx	xx			
	2	xx	xx	xx	xx	xx							xx	xx		xx	xx			
	3	xx	xx	xx	xx	xx							xx	xx		xx	xx			
Vaihtimille		xx	xx	xx	xx	xx	xx		xx				xx	xx		xx	xx			
Vaihtimien sarjat	K																			
	1	A1																		
		A2																		
	2	K																		
		A1																		
	3	K																		
		A1																		
	4	K1						xx	xx		xx			xx	xx		xx	xx		
		A1+A2	xx	xx	xx		xx	xx	xx	xx		xx		xx	xx		xx	xx		
		K2	xx	xx	xx		xx	xx	xx	xx		xx		xx	xx		xx	xx		
	Lisävesi																			
	Syöttövesi			xx	xx		xx	xx		xx		xx		xx	xx	xx				xx
Kattilavesi	Prim. 1								xx	xx			xx	xx	xx			xx	xx	
	Prim. 2								xx	xx			xx	xx	xx			xx	xx	
	Soodak.								xx	xx			xx	xx	xx			xx	xx	
	Jäteläm.k.								xx	xx			xx	xx	xx			xx	xx	
Kyll. höyry	Prim. 1																			
	Prim. 2	xx	xx			xx	xx							xx	xx					
	Soodak.	xx	xx			xx	xx							xx	xx					
Tulist.	Prim. 1																			
	Prim. 2	xx	xx			xx	xx							xx						
Lauhteet	Häihdutt.			xx	xx		xx	xx			xx			xx					xx	
	Kartonki			xx	xx		xx	xx			xx			xx					xx	
	Kokonais			xx	xx		xx	xx			xx			xx					xx	
Talousvesi						xx	xx	xx				xx	xx	xx		xx	xx	xx	xx	
Kaukolämpö verkko		xx	xx			xx	xx				xx		xx						xx	
Kaukolämpö verkko lauhde																			xx	

3.3 Titraus

Titraus on nopea ja tarkka sekä laajasti käytetty menetelmä, jolla määritetään tutkittavan yhdisteen pitoisuus liuoksessa. Titraus suoritetaan lisäämällä näytteeseen tietty määrä standardikemikaalia, joka reagoi tutkittavan aineen kanssa, jonka pitoisuutta ei tunneta. Titraus voi perustua tutkittavan yhdisteen kemiallisesta luonteesta riippuen saostukseen, happo-emäs-pitoisuuteen, kompleksin muodostumiseen tai hapetus-pelkistys-reaktioon. Reaktion päätepiste havaitaan esimerkiksi värinmuutoksena liuoksessa. Haluttu pitoisuus voidaan laskea standardin kulutuksen perusteella. ⁶ Kuvassa 2 on esimerkki käyrästä, joka on saatu titraamalla heikko happo vahvalla emäksellä. Titrauksen tarkkuus riippuu siitä, miten lähelle ekvivalenttikohdtaa titrauksen päätepiste sijoittuu.

Titrausta käytetään yleisesti rutiinimaisesti puhdasvesinäytteiden analysointiin, koska eri titrausmäärittysten stökiometriat ovat hyvin tunnettuja. Mahdolliset virheet titraustuloksissa johtuvat yleensä päätepuolteen määrittämisen epätarkkuudesta. Päätepiste voidaan todeta värinmuutoksen lisäksi myös potentiometrisesti, amperometrisesti tai fotometrisesti. Systemaattiset virheet titrauksille ovat tavallisesti

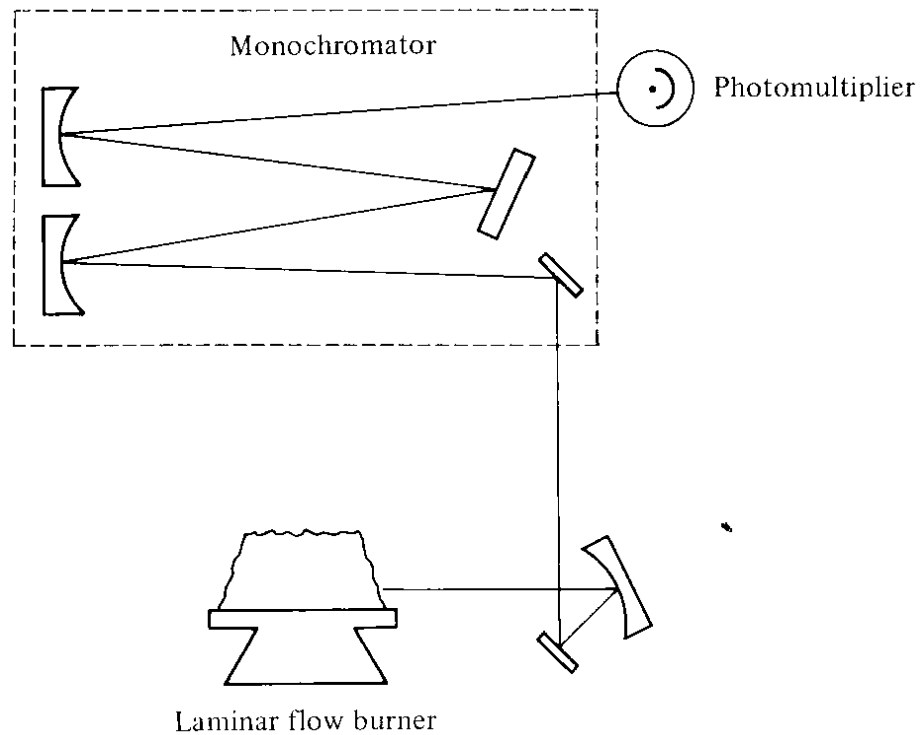
0,5-5 % riippuen määritettävästä parametristä, ja tarkempiin tuloksiin päästään yleensä laitekohtaisilla säädöillä sekä menetelmän optimoinnilla.⁶



Kuva 2. Esimerkki titrauskäyrästä. Heikon hapon titraus vahvalla emäksellä.⁷

3.4 Liekkifotometria

Liekkifotometria eli liekkiemissiospektrometria (FES) perustuu kunkin alkuaineen karakteristiseen säteilyyn sekä säteilyn intensiteetin ja konsentraation suhteeseen. Analysoitava näyte suihkutetaan liekkiin valvotuissa olosuhteissa. Liekin termisen energian vaikutuksesta atomit ja molekyylit virittyvät tasolle, jolla ne säteilevät alkuaineelle ominaisella aallonpituudella. Jotta spektrin osa erottuu, liekin valo kulkee joko suoraan tai epäsuorasti monokromaattoriin. Säteilyn intensiteetti mitataan fotosensitiivisellä detektorilla, joka on yhdistetty mittariin ja vahvistimeen.⁷ Liekkifotometrin käyttö edellyttää huolellista kalibrointia. Näytteiden alkuainepitoisuudet voidaan määrittää spektrejä vertaamalla⁸. Liekkiemissiospektrometrin kaaviokuva on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Liekkiemissiospektrometrin kaaviokuva.⁹

3.5 UV-Vis-spektrofotometria

UV-Vis-spektrofotometria perustuu kunkin molekyylin kykyyn absorboida valoa tietyllä aallonpituudella ultraviolett- ja näkyvän valon alueella.⁹ Mittaus perustuu Lambert-Beerin lakiin (yhtälö 1).

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

jossa	A	absorbanssi
	ϵ	molaarinen absorptiokerroin
	b	valon kulkema matka näytteessä
	c	konsentraatio

Spektrofotometrissä valonlähteenä käytetään deuteriumlamppua aallonpituusalueella 190-325 nm tai volframilamppua aallonpituusalueella 325-900 nm.⁷

Spektrofotometri erottaa valoaloista sopivan aallonpituuden, joka johdetaan näyteliuksen läpi. Osa säteilyenergiasta absorboituu liuoksessa olevaan yhdisteeseen ja osa menee näytteen läpi. Aineen absorboiman valon määrä tietyllä aallonpituudella on verrannollinen aineen konsentraatioon näytteessä. Spektrofotometri so-

veltuu mittalaitteeksi analyyseissä, joissa näytteiden alkuainepitoisuudet ovat pieniä.¹⁰ Mitattavissa olevan pitoisuuden raja on muutaman milligramman luokkaa per litra näytettä. Mittauksen toistettavuus on yleisesti hyvä, koska suhteellinen hajonta on muutaman prosenttiyksikön luokkaa. Näytekonsentraatioiden kalibroitinkäyriä voidaan käyttää useita viikkoja.⁷

3.6 Pikamenetelmät

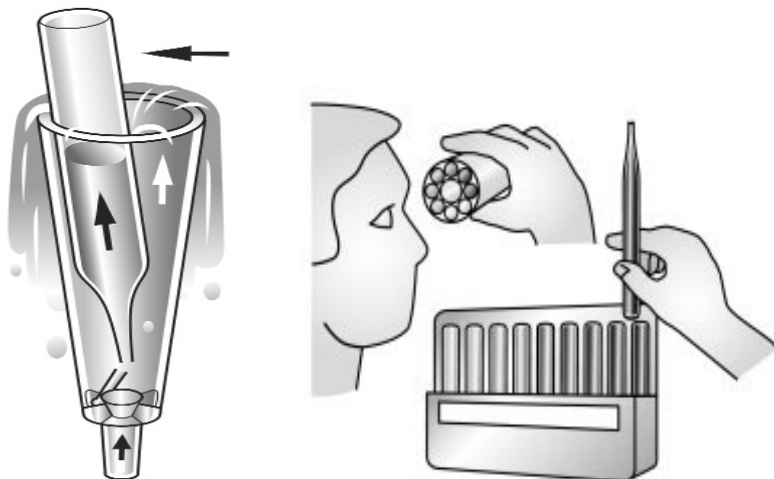
Pikamenetelmät ovat usein riittävän tarkkoja tiettyjen raja-arvojen määrittämiseen juoma-, pinta-, teollisuus- ja jätevesistä. Ne ovat myös luotettavia ja yksinkertaisia käyttää. Niihin luetaan myös yksinkertaiset semi-kvantitatiiviset testiliuskat ja kvantitatiiviset fotometriset pikamenetelmät. Pikamenetelmät mahdollistavat sekä nopeat määritykset näytteenottopaikalla että karkean jaottelun suurelle näytemäärälle. Karkean jaottelun perusteella voidaan valita näytteet, jotka vaativat tarkempia määrityksiä.¹¹

Kaupallisesti on saatavana monentyypisiä pikatestimenetelmiä. Testiliuskoilla voidaan määrittää nopeasti näytteitä, joissa tutkittavan yhdisteen pitoisuus on yli 1 mg/L. Titrauspakkaukset sisältävät tippapulloja, tarkkuustiputuslaseja tai pipettejä. Kalorimetriset testit suoritetaan värikarttojen tai testiputkiloiden kanssa. Semi-kvantitatiivisissa putkimenetelmissä näytettä verrataan liukuvan väriskaalan omaavaan vertaimeen.¹⁰ Kuvassa 4 on esimerkkejä erilaisista pikatestimenetelmistä.

Ampullimenetelmällä on mahdollista määrittää tietyn alkuaineen tai yhdisteen pitoisuus 1-2 minuutissa. Menetelmä perustuu ampullissa valmiina olevaan reagenssiin, joka aiheuttaa näytteessä värimuutoksen. Ampulliin saadaan tarkka määrä näytettä tyhjiön avulla. Ampullissa olevaa liuosta verrataan värikarttaan, jossa ovat väri vahvuuksien ja pitoisuuksien vastaavuudet tunnetaan (kuva 5).¹⁴



Kuva 4. Esimerkkejä veden pikatestimenetelmistä. Tippatesti, värilaatikko, värikiikko, testiliuskat ja digitaalinen titraattori.¹²



Kuva 5. Ampullimenetelmän periaate (liuennun hapen määrittäminen). Vasemmalla suppilo ja tyhjiöampulli sekä vertainputki ja –tasku.¹⁴

Taskukalorimetri (kuva 6) on pieni ohjelmoitava mittauslaite, josta mittaustulos voidaan lukea suoraan näytöltä. Taskukalorimetri voidaan ohjelmoida mittaamaan yhtä pitoisuutta kerrallaan. Laitteen käyttö perustuu määritettävän aineen tai sen yhdisteen kykyyn absorboida tietyn aallonpituuden energiaa.¹⁵



Kuva 6. Taskukalorimetri.¹⁶

4 Nykyisten analyysimenetelmien suoritus

Vesilaboratoriossa käytössä olevat menetelmät painottuvat titrauksiin sekä UV-Vis-spektrofotometriin mittauksiin. Nykyiset menetelmät ovat olleet käytössä vuosia.

Analysoitavia näytteitä on päivittäin 8-25 kappaletta. Päivänäytteiden keräämiseen näytteiden ottopaikoilta kuluu noin 15 minuuttia, ja kuukausinäytteiden keräämiseen noin 30 minuuttia. Päivittäin suoritettavat analyysit on mahdollista tehdä kuuden tunnin aikana. Analyysien suoritusjärjestyksellä ei ole tulosten raportoinnin kannalta merkitystä, vaan ne voi suorittaa kukin laborantti hyväksi katsomassaan järjestyksessä työpäivän aikana. Analyyseissä käytettäviä perusluokkia valmistetaan kerralla noin vuoden tarpeeseen. Niiden laatua seurataan nollänäytteiden mittaustuloksiin vertaamalla.

Kuukausianalyysinäytteet kerätään samassa yhteydessä samoista näytteenottopaikoista kuin päivänäytteetkin. Kuukausianalyysit tehdään päiväanalyysien ohella muutaman päivän aikana, koska sekä määritettäviä aineita että näytteitä on paljon. Kuukausianalyyseistä ammoniakkin määrittäminen on tehtävä samana päivänä kuin näytteet on kerätty. Muut kuukausianalyysit tehdään seuraavien päivien aikana päiväanalyysien ohella. Ammoniakkipitoisuuden määrittämisen lisäksi samana päivänä näytteistä mitataan myös pH ja johtokyky. Kovuus, alkaliteetti ja kaliumperman-ganaatin kulutus sekä alumiinipitoisuus määritetään mahdollisimman pian seura-

vien päivien aikana. Loput analyyseistä voidaan tehdä myöhemmin. Analysointia odottavat näytteet säilytetään huoneenlämmössä.

4.1 Titrtaus

Tehtaan laboratoriossa tällä hetkellä käytössä olevista analyysimenetelmistä eniten aikaa vievät titraukset. Titrtaus on hidaskäyttöinen menetelmä ja vaatii usein näytteen huolellisen esikäsittelyn. Titrauksissa käytetään digitaaliburetteja. Värimuutos havaitaan silmämääräisellä arvioinnilla. Lopputulos ja tarkkuus ovat riippuvaisia tekijän kokemuksesta.

Titrausta käytetään veden kovuuden, alkaliteetin, kaliumpermanganaatin kulutuksen ja hapenpoistokemikaalin (ELIMIN-OX) pitoisuuksien analysointiin päivänäytteistä sekä vapaan hiilidioksidin, kloridin, kalsiumin ja magnesiumin pitoisuuksien määrittämiseen kuukausinäytteistä.

4.1.1 Alkaliteetti

Alkaliteetti koostuu p- ja m-luvuista. p-alkaliteetti (fenoliftaleiini-alkaliteetti) on niiden alkalien määrä vedessä, jotka muodostavat hydroksyyli-ionin (OH⁻). m-alkaliteetti (metyylioranssi-alkaliteetti) on niiden alkalien määrä vedessä, jotka kuluttavat vetykloridihappoa (OH⁻-ionit ja muut emäkset) myös neutraalipisteen alapuolelle pH 4,3 asti.¹⁷

Alkaliteetti kuvaa puskuriominaisuutta, jolla vesi reagoi hapon aiheuttamaa pH:n alenemaa vastaan. Jos p- tai m-luvut eivät ole ohjearvojen mukaiset, saattaa kemikaalien jälkiannostus olla virheellinen. Syynä voi olla myös se, että joko lisäveden tai lauhteen puhdistus ei toimi kunnolla.³ Vesilaboratoriossa p-luvun päivänälyysien raja-arvona pidetään 0,5 mmol/L.

p-luvun määrittämiseksi vesinäytteeseen lisätään fenoliftaleiinia, ja titrataan sitten 0,01 M vetykloridihapolla. Luku saadaan lisäämällä näytteeseen Cooperin seosindikaattoria, ja jatkamalla titrausta niin, että liuoksen väri muuttuu vihreästä punaiseksi. Analyysien suorittamista hidastaa se, että värimuutokset ovat hankalia tulkita silmämääräisesti. Näytteet ovat lähtötilanteessa erivärisiä ennen titrausta, mistä johtuu, että titrattujen näytteiden vertailu keskenään saattaa olla hankalaa.

Titrausten päätepisteiden tulkinnanvaraisuus lisää tulosten vaihtelua eri laboranttien tekemien mittausten välillä. Analyysin määrittäjä on 0,01 mmol/L.

4.1.2 ELIMIN-OX

ELIMIN-OX on kokonaan haihtuva hapenpoistaja, ja sillä on myös metalleja passivoiva vaikutus. Sen vaikuttava aine on karbohydraatti, joka reagoi suoraan hapen kanssa. Sekä ELIMIN-OX:n pää- että sivutuotteet ovat tehokkaita hapenpoistossa ja metallien passivoinnissa.¹⁸

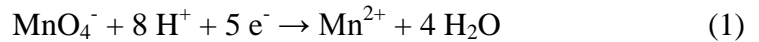
ELIMIN-OX analysoidaan mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen tai näyte stabiloidaan vetykloridihapolla. Stabiloinnin tarkoitus on säilyttää tutkittavan yhdisteen pitoisuus muuttumattomana. Titrauksen värinmuutos tapahtuu vaaleanpunaisesta värittömäksi. Titrauksen päätepiste on vaikea tulkita värin vaaleuden takia. Titrauksessa käytettävä reagenssiseos valmistetaan jokaisella analyysikerralla, koska sen säilyvyys on vain yksi vuorokausi. Reagenssiseoksen käytettävistä liuoksista toinen (liuos 191¹⁹) sisältää kaliumbromidia (KBr). Toinen liuoksista (liuos 192¹⁹) saadaan valmiina toimittajalta. Ongelmana on, että liuoksen 192 valmistus kaupalliseksi tuotteeksi on lopetettu. Reagenssiseos sisältää liuoksia 191 (40 mL) ja 192 (0,2 mL). Liuos 192 sisältää kaliumbromaattia (KBrO₃), joka on syöpävaarallinen kemikaali.¹⁹

4.1.3 Kaliumpermanganaatti

Kaliumpermanganaatin (KMnO₄) kulutus on yleisesti käytössä oleva määrittämissä parametri, joka kuvaa vesinäytteessä olevia permanganaatin avulla hapettuvia orgaanisia ja epäorgaanisia aineita.²⁰ Vesilaboratoriossa pitoisuuden raja-arvona pidetään hiekkasuodattimien jälkeisille vesille 5,0-15 mg/L. Kattilavesille ja talousvedelle raja-arvo on 15 mg/L.

Näytteet esikäsitellään 1:4- vesirikkihapposeoksella (v/v) ja 0,02 M KMnO₄-liuoksella sekä keitetään 10 minuuttia. Näytteistä titrataan vain ne, joissa keittämisen jälkeen havaitaan punaista väriä.

Analyysimenetelmässä 20 mL KMnO₄-liuosta lisätään kiehuvaan, happamaan näytteeseen. Näytettä keitetäessä KMnO₄ pelkistyy yhtälön 1 mukaisesti.



Ylimäärä permanganaatista kulutetaan 0,005 M oksaalihapolla. Keitossa hapetukseen kulunut KMnO_4 määritetään titraamalla.²¹

4.1.4 Kloridi

Voimalaitoksen veteen lisätään klooria veden puhdistamiseksi. Ylimäärä klooria on haitallista, koska ylimääräinen pitoisuus edesauttaa korroosiota putkistoissa ja laitteistoissa.²² Suomessa vesijohtomateriaalien syöpymisen ehkäisemiseksi kloridipitoisuuden tulisi olla alle 25 mg/L.²³

Kloridipitoisuuden määrittämissä elohopeaioni muodostaa kloridi-ionin kanssa niukkaliukoisesta yhdisteen yhtälön 2 mukaisesti.



Elohopeaionien ylimäärä reagoi heikosti happamassa liuoksessa difenyylikarbonin kanssa ja muodostaa intensiivisen violetin kompleksin, jonka avulla titrauksen päätepiste voidaan havaita. Määrittästä häiritsevät ammoniumsuolojen, hiilihapon, karbonaattien ja nitriitin suuret pitoisuudet. Kattilavedet ja kaupungin kaukolämpövesi ovat niin emäksisiä ja kationivedet niin happamia, että ne on neutraloitava ennen titrausta.² Analyysin määrittäysraja on 0,4 mg Cl^- /L.

Kloridipitoisuuden määrittäksessä käytetään elohopeanitraattiliuosta, joka aiheuttaa, että käsitellyt näytteet kerätään erilliseen jäteastiaan ja toimitetaan jätteenkäsittelylaitokselle.

4.1.5 Kovuus

Veden kokonaiskovuus määritellään kovuudenaiheuttajien (Ca, Mg, Ba, Sr) summana. Kovuuden määrittäys keskittyy kalsiumiin ja magnesiumiin, koska yleisesti alumiinia, bariumia, rautaa, mangaania ja strontiumia esiintyy vesissä vain pieniä määriä.²⁰

Veden kokonaiskovuuden määrittämissä kovuuden muodostajat, kalsium ja magnesium, titraataan EDTA:lla pH:ssa 10. Indikaattorina käytetään eriokromimusta-metyylioranssia. Kalsium ja magnesium muodostavat EDTA:n kanssa

kompleksin tässä pH:ssa, jolloin loppupiste todetaan värin muutoksesta. Määrittystä häiritsevät voimakkaasti mm. rauta ja mangaani, joiden indikaattoria tuhoava vaikutus estetään lisäämällä näytteeseen pieni määrä askorbiinihappoa. Lisäksi pienet määrät rautaa voidaan peittää Na_2S -lisäyksellä.²⁴ Titrauksen värinmuutos punaisesta vihreään on selkeä. Analyysin määrittysraja on 0,002 mmol/L. Vesilaboratoriossa määrittymisen raja-arvo on myös 0,002 mmol/L.

4.1.6 Kalsium

Pienet määrät kalsiumkarbonaattia suojaavat metalliputkistoja korroosiolta muodostamalla suojaavan päällysteen. Suuret määrät kalsiumia aiheuttavat kattilakiveä, joka haittaa lämmön siirtymistä.²²

Kalsiumin pitoisuus määritetään titraamalla näyte EDTA:lla pH:n ollessa 12-14, jolloin magnesium saostuu hydroksidina eikä häiritse titrausta. Titrauksessa käytetään Cal-red-indikaattoria. Suurehkot humusmäärät vaikuttavat tulokseen, mutta ne voidaan poistaa aktiivihieilen ja suodatuksen avulla. Myös sinkki sekä suurehkot määrät rautaa, alumiinia ja titaania häiritsevät määrittystä.²⁵ Titrauksen värinmuutos on jyrkkä. Kalsiumpitoisuuden määrittysraja on 0,8 mg/L.

4.1.7 Magnesium

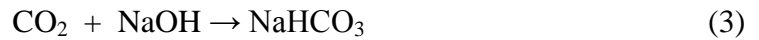
Magnesiumin suolat hajoavat lämmitettäessä, ja muodostavat kattilakiveä metallipinnoille.²²

Magnesiumpitoisuudet saadaan määritettyä kokonaiskovuuden avulla. Kalsiumin määrittymisen jälkeen samoista näytteistä jatketaan kalsiumin ja magnesiumin summan titraamisella. Kalsiumin ja magnesiumin summa titrataan EDTA:lla pH:ssa 10. Indikaattorina käytetään Eriokromimusta T:tä. Magnesiumin määrittystä häiritsevät samat tekijät kuin kalsiumin määrittystä.²⁶ Kokonaiskovuudesta vähennetään kalsiumin osuus, jotta saadaan magnesiumin pitoisuus. Magnesiumpitoisuuden määrittysraja on 0,5 mg/L.

4.1.8 Vapaa hiilidioksidi

Veden vapaa hiilidioksidi lisää korroosiota laitteistossa.²² Vapaalla hiilidioksidilla tarkoitetaan dissosioitumatonta hiilihappoa ja liuennutta hiilidioksidia. Analyysis-

sä vapaa hiilidioksidi (CO₂) titrataan natriumhydroksidilla täydellisesti vetykarbonaatiksi (HCO₃⁻) yhtälön 3 mukaisesti.



Tarkkojen tulosten aikaansaamiseksi määrittäminen tulee suorittaa näytteenottoaikaan. Menetelmä sopii vain neutraaleille vesille.²⁷ Näytteenottoaikaan näytteeseen lisätään fenoliftaleiinia, ja mikäli vaaleanpunainen väri ei synny niin titrausta jatketaan laboratoriossa. Vapaan hiilidioksidipitoisuuden määrittämissä on 0,40 mg/L.

4.2 Liekkiemissiospektrometria

Liekkiemissiospektrometriaa käytetään tehtaalla natriumin ja kaliumin pitoisuuksien määrittämiseen kuukausinäytteistä. Natriumia ja kaliumia esiintyy vesissä luonnostaan, mutta niitä myös lisätään tehtaalla vedenkäsittelyprosessiin erilaisissa kemikaaleissa. Näytteiden esikäsittely koostuu näytteiden annostelemisesta näytepulloihin (50 mL). Laite kalibroidaan standardiliuosten avulla jokaisen analyysisarjan yhteydessä, ja kalibrointi tarkastetaan muutaman näytteen välein sarjan aikana.

Natriumin määrittämisessä käytetään kolmea standardia, joiden pitoisuudet ovat 1, 5 ja 10 mg Na /L. Kaliumin määrittämisessä käytetään standardeja, joiden pitoisuudet ovat 1 ja 10 mg K /L. Määrittämissä tarvittava laite sijaitsee tehtaalla eri laboratoriossa kuin muut puhtaiden vesien analysoinnissa käytetyt laitteet, ja mittaukset suorittaa ko. laboratorion henkilökunta. Natriumpitoisuuden määrittämissä on 0,01 mg/L.

4.3 UV-Vis-spektrofotometria

UV-Vis-spektrofotometriä käytetään vesilaboratoriossa raudan, silikaatin ja alumiinin pitoisuuksien määrittämiseen päivä- ja kuukausinäytteistä. Spektrofotometrillä analysoidaan myös fosfaatin, mangaanin ja ammoniakkin pitoisuudet kuukausinäytteistä. Puhdasvesinäytteiden alkuainepitoisuudet ovat pääosin alle 0,2 mg/L ja suurimmatkin pitoisuudet ovat alle 1,0 mg/L.

Näytteiden preparointiin käytettävät perusliuokset valmistetaan kerralla noin vuoden tarpeisiin. Jokaisesta uudesta perusliuoksesta määritetään uudet kalibrointi-

käyrät spektrometrille. Kalibrointikäyrät saadaan mittaamalla absorbanssit tunnetuille pitoisuuksille, ja ne ovat käyttökelpoisia niin kauan kuin samaa perusliuosta riittää standardien valmistamiseen. Jokaisen mittauksen yhteydessä mitataan yksi nollanäyte ja yksi standardi.

Näytteiden valmistelemiseen kuluu suhteessa enemmän aikaa kuin itse pitoisuuksien mittaamiseen spektrofotometrillä, sillä mittausaika on muutamien kymmenien sekuntien luokkaa.

4.3.1 Alumiini

Alumiinia saattaa esiintyä käsitellyissä vesissä jäänäteenä koaguloinnista alumiinipitoisten materiaalien kanssa.²²

Puskuroituna pH 6:een laimea alumiiniliuos muodostaa Erikromisyaniini R:n kanssa punertavan kompleksiyhdisteen. Raudasta ja mangaanista aiheutuvat häiriöt poistetaan lisäämällä näytteeseen askorbiinihappoa. Absorbanssi mitataan aallonpituudella 535 nm 5-15 minuutin kuluttua hapon lisäyksestä. Analyysin määrittäminen on 0,01-0,3 mg/L. Osa näytteistä pitää laimentaa ennen mittausta. Laimennuksen tarve arvioidaan edellisten päivien alumiinipitoisuuksien perusteella. Analyysissä käytettävä askorbiinihappoliuos valmistetaan samana päivänä kuin määrittäminen tehdään. Analyysi vaatii erityistä tarkkuutta ja välineiden puhtautta, esimerkiksi lasiset mittapullot happopestään ennen analyysijä, koska alumiini kertyy helposti lasipinnoille.²⁸ Alumiinipitoisuuden raja-arvona pidetään hiekkasuodattimien jälkeisille vesille 0,1 mg/L ja talousvedelle 0,2 mg/L.

4.3.2 Silikaatti

Silikaatit ovat piihappojen suoloja, jotka esiintyvät vedessä liuenneina tai kolloidisessa muodossa. Silikaatit muodostavat rauta-, alumiini- ja kovuussuolojen kanssa esimerkiksi kattiloiden lämpöpinnoille huonosti lämpöä johtavia kerrostumia, jotka ovat vaikeita poistaa.³

Ammoniummolybdaatti muodostaa liukoisin (molybdeeniaktiivisen) silikaatin kanssa pH:ssa 1,2 silikaattimolybdeenihapon, joka pelkistetään aminohappoliuoksella (1-amino-2-naftoli-4-sulfonihappo, Na₂SO₃ ja Na₂S₂O₅ veteen liuotettuna) siniseksi. Fosfaatti muodostaa vastaavan yhdisteen ammoniummolybdaatin kanssa,

minkä vuoksi sen häiriö poistetaan oksaalihappolisäyksellä. Absorbanssi mitataan 10 minuutin kuluttua reaktion alusta aallonpituudella 720 nm. Analyysin määrittäminen on 0,010-5,0 mg/L. Menetelmä ilmoittaa vain ionimuodossa olevan silikaatin.²⁹ Silikaattipitoisuuden raja-arvoina pidetään kattilavesille 1,0 mg/L, höyryille 0,05 mg/L, kaukolämpöverkon lauhteelle 0,03 mg/L ja muille vesille 0,01 mg/L.

4.3.3 Rauta

Rauta on korroosiotuote vesi-höyrykierroissa. Rautaa on sekä liuenneena että sakamuotoisena kattilavesisysteemeissä ja höyry-lauhdekierroissa. Raudan liukeneamiseen vaikuttavat veden pH ja happipitoisuus.³

Rauta(II)-ioni muodostaa tioglykolihapon kanssa punavärisen kompleksin. Lisäksi tioglykolihappo pelkistää kaiken 3-arvoisen raudan 2-arvoiseksi. Vaikealiukoiset kolloidiset rautayhdisteet hajoavat noin 80-prosenttisesti tioglykolihapon vaikutuksesta kuumennettaessa näytettä vesihauteessa 30 minuuttia. Absorbanssi mitataan aallonpituudella 530 nm ja määrittäminen on 0,01-0,2 mg/L. Värillisistä vesistä veden väri mitataan ionivaihdettua vettä vastaan ja saatu tulos vähennetään käsitellyn näytteen mittaustuloksista. Vertailuveteen ei lisätä reagensseja.³⁰ Rautapitoisuuden raja-arvona pidetään 0,02 mg/L syöttövedelle ja lauhteille. Talousveden ja hiekkasuodattimien jälkeisille vesille raja-arvo on 0,2 mg/L.

4.3.4 Fosfaatti

Fosfaattia lisätään suuria määriä lämmityskattilavesiin.²²

Ammoniummolybdaatti muodostaa liukoisen fosfaatin kanssa fosforimolybdeenihapon, joka pelkistetään aminohappoliuoksella (1-amino-2-naftoli-4-sulfonihappo, Na₂SO₃ ja Na₂S₂O₅ liuotettuna veteen) siniseksi. Suurehkot (3-4 mg/L) silikaattipitoisuudet häiritsevät määrittäystä, joten tämä estetään tekemällä analysoitava näyte voimakkaasti happamaksi. Absorbanssi mitataan 30 minuutin kuluttua reaktion aloituksesta aallonpituudella 720 nm. Aminohappoliuos säilytetään jääkaapissa ja suodatetaan ennen käyttöönottoa.³¹ Analyysin määrittämiss raja on 0,10 mg/L. Määrittämiss raja on mittauksen raja-arvo vesilaboratoriossa.

4.3.5 Ammoniakki

Pinta- ja jätevesissä on luonnostaan ammoniakkia. Ammoniakkia on pohjavesissä pieninä pitoisuuksina, koska se adsorboituu maa-ainekseen. Ammoniakkia muodostuu tyypeä sisältävistä orgaanisista yhdisteistä. Ammoniakkia voidaan myös lisätä veteen, jos vedestä halutaan poistaa klooria.²² Ammoniakin pitoisuus vedessä riippuu lämpötilasta ja pH:sta.³²

Ammoniakki muodostaa Nesslerin reagenssin kanssa alkalisessa liuoksessa vaikealiukoisen kellanruskean aminoelohopeajodidin. Yhdisteen värivoimakkuus on verrannollinen ammoniakkipitoisuuteen. Analyysia häiritsevät hydratsiini, sulfiitti ja yhdisteet, joissa on amiiniryhmä. Absorbanssi mitataan aallonpituudella 436 nm. Analyysin määrittäysraja on 0,1 mg/L.³³ Määrittäysraja on ammoniakkipitoisuuden raja-arvo vesilaboratoriossa.

Määrittäyksessä käytettävä reagenssi sisältää elohopea(II)kloridia, joka on ongelmajätettä. Käsitellyt näytteet kerätään erilliseen astiaan ja toimitetaan jätteidenkäsittelyyn. Yhden näytteen tilavuus reagenssineen on 51,05 mL, josta Nesslerin reagenssia on 1,05 mL. Nesslerin reagenssi sisältää 2 % elohopea(II)kloridia, joten jokaisessa jätteiden käsittelyyn menevässä 51,05 mL:n näytteessä sitä on 0,021 mL.

4.3.6 Mangaani

Suurina pitoisuuksina mangaani likaa ja värjää putkistojen pintoja. Poistuessaan pinnoilta mangaani näkyy tummina hiutaleina vedessä.²²

Mangaani hapetetaan persulfaatilla permanganaatti-ioniksi (MnO_4^-). Liuennut mangaani voi hapettua ja saostua näyteastian seinämille näytteiden seistessä pidemmän aikaa. Absorbanssi mitataan aallonpituudella 525 nm ja analyysin määrittäysraja on 0,05 mg/L.³⁴ Määrittäysrajaa pidetään myös mangaanipitoisuuden raja-arvona vesilaboratoriossa.

Mangaanin määrittäyksessä käytetään ns. erikoisliuosta, joka sisältää elohopeasulfaattia ja hopeanitraattia, jotka ovat ongelmajätteitä. Käsitellyt näytteet kerätään jäteastioihin toimitettavaksi jätteidenkäsittelyyn. Erikoisliuoksen (1 L) valmistukseen käytetään 75 g elohopeasulfaattia ja 0,035 g hopeanitraattia. Jokaisen näyt-

teen käsittelyyn tarvitaan 5 mL erikoisliuosta, joten jokaisessa jätteiden käsittelyyn menevässä 100 mL:n näytteessä on yhteensä 0,25 g elohopeaa ja hopeaa.

4.4 Pikamenetelmät

Hapen, jäännöskloorin ja kalvoa muodostavien amiinien pitoisuuksien määrittämiseen käytetään pikamenetelmiä. Ne ovat käteviä, koska näytteitä on vähän. Liuenneen hapen pitoisuus määritetään kerran viikossa neljästä näytteestä. Jäännöskloorin pitoisuus määritetään talousvedestä neljänä päivänä viikossa ja raakavedestä kahtena päivänä viikossa. Amiinipitoisuudet määritetään seitsemästä näytteestä kerran viikossa.

4.4.1 Happi

Liuenneen hapen määrä kertoo fysikaalisista, kemiallisista ja biokemiallisista reaktioista vedessä, joten se on tärkeä mittari veden likaantumisen suhteen.²²

Happipitoisuus määritetään ampullin avulla suoraan näytteenotto paikalla. Tehtaan vesilaboratoriossa on käytössä Oxygen CheMETS-ampullimenetelmä. Ampulli asetetaan näytevirtaan asetettuun suppiloon. Ampullin kärki katkaistaan suppilon pohjaan, jolloin näyte pääsee sekoittumaan ampullissa olevaan reagenssiin (Rhodazine D). Määrittäminen suoritetaan välittömästi vertaamalla ampullissa olevaa näytettä vertainputken värimalleihin. Menetelmän kriittisin osa on näytteenotto. Näytevirran täytyy olla täysin vuodoton. Yhden määrittäksen kesto kokonaisuudessaan on noin 20 sekuntia. Analyysin määrittäsalue on 0,005-0,100 mg/L, ja laboratoriossa raja-arvona pidetään 0,010 mg/L.

4.4.2 Jäännöskloori

Klooria lisätään vesiin pääasiassa sen takia, että siten saadaan tuhottua tauteja aiheuttavia mikro-organismeja. Kloori vaikuttaa myös karsinogeenisten orgaanisten klooriyhdisteiden muodostumiseen.²²

Vesinäyte preparoidaan annospussissa jauheena olevan reagenssin avulla ennen mittausta. Kloori muodostaa reagenssin kanssa punaisen kompleksiyhdisteen. Muodostunut punaväri on verrannollinen näytteen vapaan- tai kokonaiskloorin pitoisuuteen. Taskukalorimetri mittaa vesinäytteessä olevat pitoisuudet vapaalle ja

kokonaiskloorille. Menetelmä on nopea tehdä yksittäiselle näytteelle. Analyysillä voidaan määrittää pitoisuuksia alueelta 0,02-2 mg/L. Laboratoriossa tavoitepitoisuudet ovat raakaveden vapaalle kloorille 0,3-0,5 mg/L sekä saniteettiveden vapaalle kloorille 0,1-0,5 mg/L ja kokonaiskloorille 0,25-1,0 mg/L.³⁵

4.4.3 Amiinit

Amiinien tehtävänä on muodostaa vettä hylkivä kerros höyry- ja lauhdeputkiston pinnalle ja suojata sitä korroosiolta.³⁶ Voimalaitosveteen lisätään kalvoa muodostavaa kemikaalia (Amercor 853 S).

Kalvoa muodostavien amiinien pitoisuus määritetään pikatestillä, joka perustuu titraukseen. Amiinit uutetaan ensin dikloorimetaaniin ravistelemalla näytettä näytetullossa. Dikloorimetaani on vettä raskaampaa ja siihen liukenematonta. Ravistelun jälkeen faasien annetaan erottua. Amiinit reagoivat indikaattorin kanssa muodostaen sinisen dikloorimetaaniin liukenevan suolan. Näytteessä ei ole amiinia, jos alin kerros on väritön. Kun sitä esiintyy, liuoksen väri muuttuu joko punertavaksi tai sinertäväksi. Titrauksessa käytetään anionista titrausliuosta, joka vapauttaa indikaattorin ja aiheuttaa liuoksen vaalenemisen. Testillä voidaan todeta amiinipitoisuudet, jotka ovat alle 120 mg/L.³⁷ Dikloorimetaani on mahdollisesti syöpää aiheuttava kemikaali, ja se luokitellaan pitoisuuden perusteella joko jätteeksi tai ongelmajätteeksi.³⁸ Käsitellyt näytteet kerätään erilliseen jäteastiaan. Tavallisesti vesilaboratorion pitoisuudet ovat 1 mg/L.

5 Jätevedet

Osa jätevesimäärittämisistä suoritetaan vesilaboratoriossa. Erilaisia jätevesimäärittämisä on vain muutama, mutta ne vaativat paljon aikaa. Jätevesinäytteet edellyttävät enemmän esikäsittelyä kuin puhtaat vedet. Jätevesinäytteet esikäsitellään tarvittaessa suodattamalla ja stabiloimalla.

Vesilaboratoriossa jätevesistä määritetään liukoinen tyyppi sekä kokonais- että ammoniumtyyppi Kjeldahl-menetelmällä. Määrittäminen on hidasta, mutta viranomaisnäytteet on tarkoitus jatkokäsitellä ko. menetelmällä. Vaihtoehtoisia menetelmiä tutkitaan, mutta niitä voidaan käyttää ainoastaan tehtaan sisäisissä käytöntarkkailuanalyysissä. Lisäksi jätevesistä tutkitaan kokonais- ja fosfaattifosfori herkällä määritysmenetelmällä, joka perustuu SFS-EN-standardiin 1189 (Veden

fosfaatin määrittäminen, 1997). Viranomaisnäytteet analysoidaan kokonaisfosforin osalta kahtena päivänä viikossa. Pakastettavat näytteet kerätään kahtena päivänä viikossa, ja niistä kootaan kuukausinäyte ja analysoidaan kokonaistyyppi kuukauden lopussa. Taulukossa IV on lueteltu vesilaboratoriossa jätevesistä suoritettavat analyysit.

Taulukko IV Vesilaboratoriossa tutkittavien jätevesien viikko- ja kuukausianalyysit.

Näyte	Kok. fosfori	Liuk. fosfori	Fosfaattifosfori	Kok. typpi	Liuk. typpi	Ammoniumtyppi
Ilmastusallas	2/vko	2/vko	5/vko	1/vko	2/vko	2/vko
Jälkiselkeyttimen kirkaste	2/vko	2/vko				
Flotaation kirkaste	2/vko	2/vko				
Puhdasvesikanaali	2/vko					
Yhteiskanaali	2/vko					
Jäähdytysvedet	1/kk					
Tasaussäiliö			5/vko			
MBP-reaktori			5/vko			

5.1 Fosfori

Fosfori esiintyy vesissä lähes aina fosfaatteina. Fosfori on oleellisen tärkeää organismien kasvulle, joten se lisää vesistön rehevöitymistä.²² Kokonaisfosfori määritetään spektrofotometrisesti. Epäorgaaniset fosfaattikompleksiyhdisteet ja orgaanisesti sitoutunut fosfori muutetaan ortofosfaatiksi peroksidisulfaattihajotuksella happamissa olosuhteissa. Hajotus tapahtuu suljetussa astiassa paineen alaisena. Liuoksessa, joka on rikkihapon suhteen n. 0,2 mol/L ortofosfaatti muodostaa molybdaatin ja kolmiarvoisen antimoinin kanssa antimoni-12-fosforimolybdeenihappoa. Askorbiinihappo pelkistää sen siniseksi kollodiseksi kompleksiyhdisteeksi. Kompleksiyhdisteen absorbanssi, joka mitataan joko 880 tai 700 nm aallonpituudella, on verrannollinen ortofosfaattipitoisuuteen. Pienin määritettävissä oleva fosforipitoisuus on 2 µg /L.³⁹

Fosfaattifosfori määritetään samalla tavalla kuin kokonaisfosfori. Näytteen epäorgaanisia fosfaattikompleksiyhdisteitä tai orgaanista fosforia ei kuitenkaan hajoteta paineen alaisena. Pienin määritettävissä oleva fosfaattifosforipitoisuus on 2 µg/L. Fosfaattipitoisuus lasketaan fosforina.³⁹

5.2 Typpi

Typpi esiintyy luonnon- ja jätevesissä useina eri yhdisteinä, joista veden käytön kannalta tärkeimpiä ovat nitraatti, nitriitti, ammoniakki ja orgaaninen typpi. Edellä mainitut yhdisteet sekä kaasumainen typpi (N₂) eivät muunnu toisiksi biokemiallisesti.²²

Kokonaistyppi määritetään modifioidulla Kjeldahl-menetelmällä. Tämän menetelmän mukaan tyypellä tarkoitetaan ammoniakkin, ammoniumionin, nitraatin ja nitriitin sekä orgaanisesti sitoutuneen typen summaa. Nitraatti ja nitriitti pelkistetään Devardan seoksella ja orgaaninen aine hajotetaan rikkihappopoltossa kuparikatalyytin läsnä ollessa. Poltossa muodostuneesta ammoniumsulfaatista vapautetaan ammoniakki lisäämällä natriumhydroksidia ja ammoniakki tislataan boorihappoliuoksella. Ammonium määritetään tisleestä titraamalla rikkihapolla. Pienin määritettävissä oleva tyypipitoisuus on 1mg/L.⁴⁰

Ammoniumtyppi määritetään typpianalysaattorilla (Kjeltec 2300). Määrittäminen perustuu ammoniumiin sitoutuneen typen vapauttamiseen ammoniakkinä natriumhydroksidilisäyksellä. Pienin määritettävä ammoniumtyppipitoisuus on 1 mg/L.

6 Erotukseen perustuvat menetelmävaihtoehdot

Työssä kartoitetaan uusia vaihtoehtoisia erotukseen perustuvia analyysimenetelmiä tehtaan vesilaboratoriossa käytössä oleville menetelmille. Menetelmän luotettavuuden ja ajankäytön lisäksi vertailussa huomioidaan menetelmän helppous ja yksinkertaisuus, tarvittavien laitteiden hankinta- ja käyttökustannukset sekä laitteiston vaatima huolto. Lisäksi tarkastellaan menetelmien käyttöturvallisuutta sekä analyysistä syntyvien jätteiden määrää ja käsittelyn tarvetta.

Mahdollisina vaihtoehtoina nykyisin käytössä oleville menetelmille tarkastellaan kapillaarielektroforeesia, ionikromatografiaa, ioniselektiivisiä elektrodeja, erilaisia pikamenetelmiä sekä liekkiatomiabsorptiospektrometria ja induktiivisesti kytket-

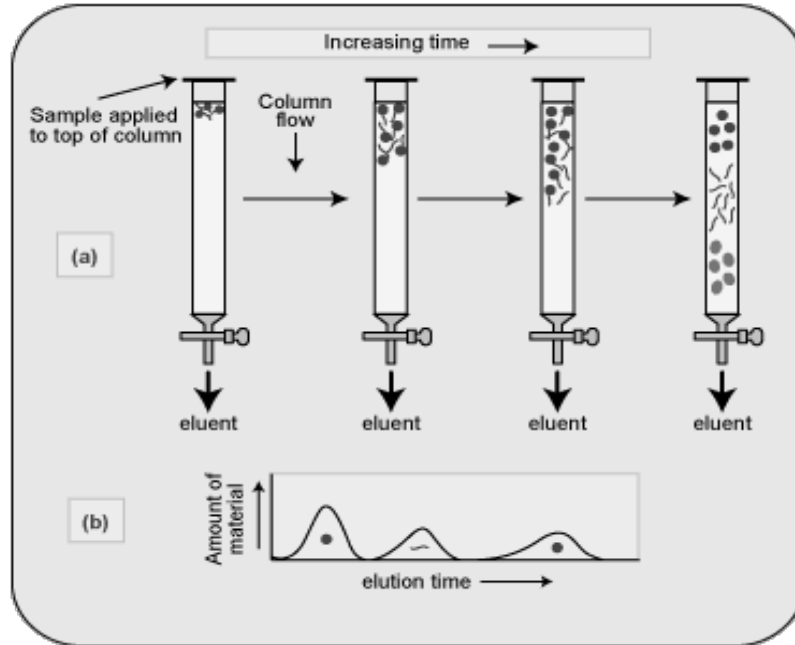
tyä plasmaemissiolaitetta. Tarkastelussa vertaillaan myös titrausten automatisointia ja virtausinjektioanalyysiä.

6.1 Ionikromatografia

Ionikromatografia (IC, engl. *ion chromatography*) perustuu ioninvaihtoon näytettä kantavan eluentin ja stationäärifaasin välillä.⁴¹ Ionikromatografia on eräs nestekromatografian tekniikka. Nestekromatografiassa liikkuva faasi on nesteenä ja stationäärifaasi on suljetussa tilassa kuten esimerkiksi kolonnissa tai kapillaarissa. Nestekromatografissa kolonni on täytetty hienojakoisella kiintoaineella tai geelillä. Eniten käytettyjä stationäärifaaseja ovat ioninvaihtimet. Kalvosuodattimet pitävät ioninvaihtimet kolonnissa. Ioninvaihtimessa oleva tyhjä tila täytetään liikkuvalla faasilla, jota pumpataan jatkuvasti kolonnin läpi. Hyvä ioninvaihdin vaihtaa ioneja nopeasti, kestää hyvin erilaisissa pH-olosuhteissa ja on mekaanisesti vahva. Eluentista erottuneet spesiekt detektoidaan niiden tultua ulos kolonnista.⁴² Kromatografisen erotuksen periaate on esitetty kuvassa 7.

Ionikromatografilaitteiston pääosat ovat näytteen ja eluentin syöttömoduulit, erotuskolonni ja detektori. Ionikromatografian kaaviokuva on esitetty kuvassa 8.

Supressorikolonnin tarkoitus on alentaa eluentin korkeaa sähkönjohtokykyä erotuskolonnin ja detektorin välillä paremman detektoinnin aikaansaamiseksi. Eluenttina anionikromatografiassa käytetään tavallisesti karbonaatin ja bikarbonaatin sekoitusta, joka sopii useaan menetelmään riippuen komponenttien sekoitussuhteesta. Ko. eluentin aineet ovat halpoja eivätkä ne ole myrkyllisiä. Supressoinnin tuloksena syntyy hiilihappo, jonka sähkönjohtokyky on heikko. Supressoimattomassa systeemissä eluentin tulee olla erotusprosessin suhteen tehokas ja sähkönjohtokyvyltään alhainen, jotta konduktometrinen detektointi onnistuu.



Kuva 7. Kromatografinen erotuksen periaate pakatussa kolonnissa (a) sekä erotuksen kromatogrammi (b).⁴³

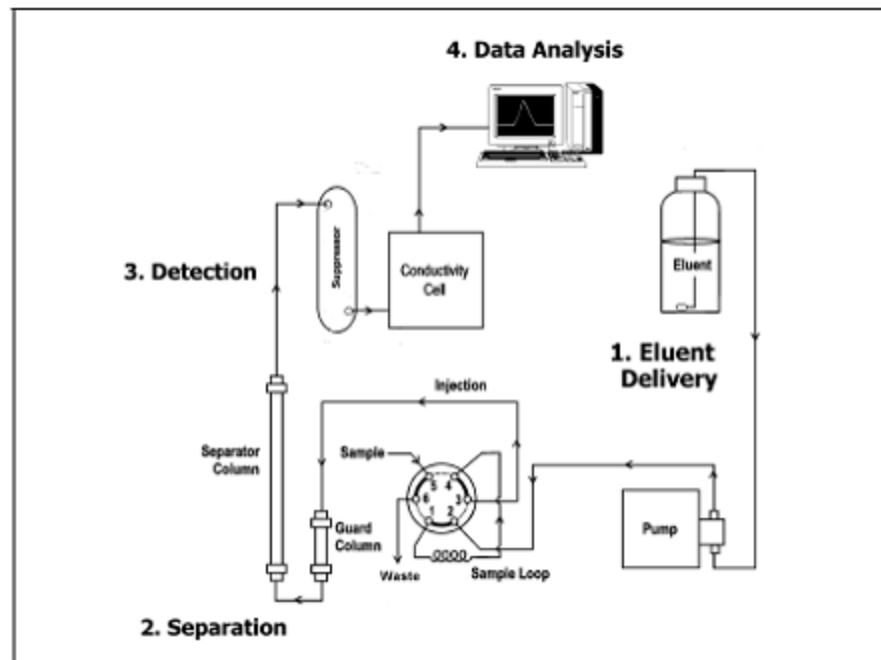


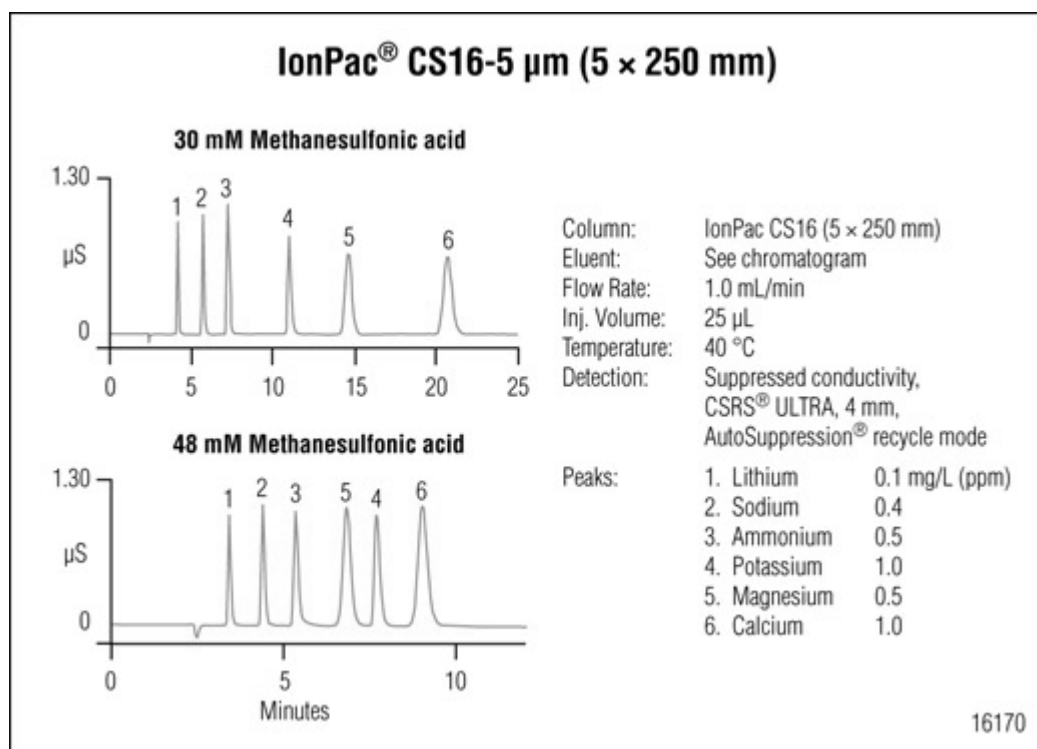
Figure 1-1. Ion Analysis Process

Kuva 8. Kaaviokuva ionikromatografilaitteistosta⁴⁴.

Sähkönjohtokykyyn perustuva detektointi on yleisin menetelmä. Muita detektointimenetelmiä ovat mm. UV-Vis-spektrometria ja amperometria.

Hyvä erotuskyky edellyttää kolonnin stationäärifaasilta alhaista ionikapasiteettia, etenkin suppressoimattomissa menetelmissä. Supressoiduissa systeemeissä erotus-

kolonnit ovat tavallisesti 60-500 mm pitkiä ja sisähalkaisijaltaan 3-6 mm. Supressorikolonnin pituus on 60-250 mm ja sisähalkaisija 6-9 mm. Suppressoimattomissa systeemeissä erotuskolonnit ovat tyypillisesti 250 mm pitkiä ja 5 mm sisähalkaisijaltaan. Monet ionikromatografiset määrytykset voidaan suorittaa ilman erityistä lämpötilan kontrollointia erotus- tai supressorikolonnissa.⁵ Kuvassa 9 on esimerkki ionikromatografisen erotuksen kromatogrammista. Jokainen piikki kuvaa erottunutta kationia. Piikin pinta-ala ja korkeus ovat verrattavissa näytteen kationipitoisuuteen.



Kuva 9. Kationien ionikromatografisen erotuksen kromatogrammi.⁴⁵

Kalibrointi tapahtuu määrittämällä kalibrointisuora piikin pinta-alan tai korkeuden perusteella. Kalibrointisuora saadaan mittaamalla tunnetut pitoisuudet määritettäviä aineita sisältävät standardit samalla tavalla kuin varsinaiset näytteet.⁶ Kalibrointi tulee suorittaa jokaisen näytesarjan analysoinnin yhteydessä, koska retentioajat ja virtausnopeudet voivat muuttua mittauskertojen välillä.

Ionikromatografia on käytössä epäorgaanisten anionien määrittämiseen juoma-, pinta- ja jätevesistä⁴⁶.

6.2 Liekkiatomiabsorptiospektrometria

Liekkiatomiabsorptiospektrometria (F-AAS, engl. *flame atomic absorption spectrophotometry*) perustuu kaasumaisten atomien kykyyn absorboida ultravioletti- tai näkyvän valon säteilyenergiaa tietyllä aallonpituudella. Atomiemissiospektri syntyy, kun atomit viritetään liekin avulla. Valonlähteenä käytetään onttokatodilamppua, joka sisältää määritettävää alkuainetta. Tietyn alkuaineen aallonpituusalue on kapea, joten muiden alkuaineiden häiriöt ovat pieniä.⁴⁷

F-AAS:lla mitataan säteilyn absorptiota. Energianlähteenä käytettävän liekin lämpötila on 1700-3200 °C. Laajimmin F-AAS:a käytetään metallien analysointiin.⁶

Absorption suuruus kasvaa atomien määrän kasvaessa. Lamppu valitaan siten, että se emittoi ainoastaan valitun alkuaineen atomispektriä. Kukin lamppu pystyy määrittämään tavallisesti yhden tai kaksi alkuainetta. Tavallisesti käytetään ilma-asetyleeniliekkiiä tai typpioksiduuli(ilokaasu)-asetyleeniliekkiiä, analysoitavasta alkuaineesta riippuen. Liekin säteily ei häiritse määrittystä, koska detektorin elektroniikka on säädetty vastaamaan ainoastaan taajuutta, jolle valonlähde on moduloitu.⁶

Mittaukset perustuvat yhtälöön 4.

$$Y = kc \tag{4}$$

jossa	Y	optinen herkkyys, $\log(100/S)$
	k	vakio, riippuu määritettävästä aineesta ja olosuhteista
	c	määritettävän aineen konsentraatio
	S	atomin valon säteilyprosentti

Vakio k riippuu monista seikoista, joten kalibrointikäyrät on määritettävä jokaisella analyysikerralla.⁶

Tarkkuus on erittäin hyvä jopa suurella näytemäärällä paitsi silloin kun pitoisuudet ovat lähellä määrittäysrajoja. Suhteellinen hajonta on prosentin luokkaa tai parempi. Häiriöitä aiheuttavat viskositeetista ja pintajännityksestä aiheutuva näytteiden imunopeuden vaihtelu, kuumuutta kestävien yhdisteiden muodostumisesta johtuva alenema sekä ionisaatio (etenkin alkali- ja maa-alkalimetalleilla). Selekti-

tiivisyys on erittäin hyvä, mutta eri laitteiden välillä on häiriötekijöiden suhteen eroja.⁶

Laitteiden käyttö vaatii suhteellisen vähän taitoja tai kokemusta, mutta kaasujen takia ilmanvaihdosta on huolehdittava hyvin. Saatavilla on monia hyväksi todettuja menetelmiä vesianalyysien tekemiseen. Rajoittavana tekijänä menetelmässä on se, että useita alkuaineita ei voida määrittää samanaikaisesti.⁶

6.3 Kapillaarielektroforeesi

Kapillaarielektroforeesi (CE, engl. *capillary electrophoresis*) perustuu elektroforeettiseen erotukseen ohuessa (sisähalkaisija 25-75 µm) kapillaarissa. Elektroforeettinen erotus johtuu liuenneiden ionien, molekyylien ja yhdisteiden erilaisesta liikkeestä sähkökentässä yhtälön 5 mukaisesti.⁴⁸

$$v = \mu_e E \quad (5)$$

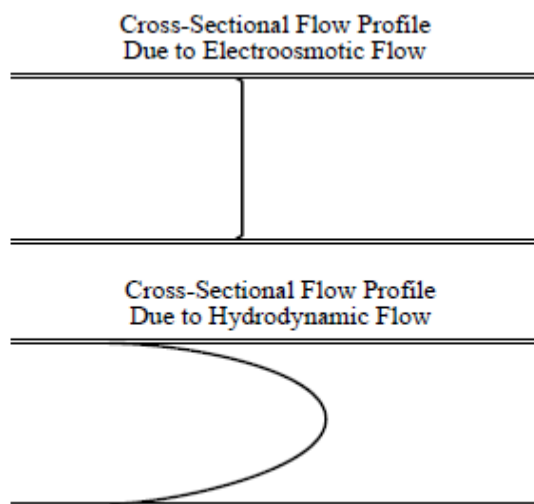
jossa	v	ionin nopeus
	μ_e	elektroforeettinen liikkuvuus
	E	sähkökenttä

Sähkökentän voimakkuus riippuu jännitteestä ja kapillaarin pituudesta. Ionin liikkuvuus nesteessä on vakio, joka riippuu molekyyliin kohdistuvasta sähkövoimasta ja aineen aiheuttamasta kitkasta. Pienillä komponenteilla, joilla on suuri varaus, on suuri liikkuvuus. Suurilla pienivarauksisilla komponenteilla on pieni liikkuvuus.⁴⁸

Kapillaarielektroforeettiseen erotukseen vaikuttaa elektro-osmoottinen virtaus (EOF, engl. *electro osmotic flow*) (kuva 10). EOF kuvaa nesteen bulkkivirtausta, joka johtuu kapillaarin sisäseinämän pintavarauksesta ja sähkökentän vaikutuksesta liuoksen kaksoiskerrokseen seinämän lähellä. Eniten käytetty detektointitapa on UV-Vis-spektrofotometria sen laajan käyttöalueen takia. Detektointi tapahtuu suoraan kapillaarista kapean detektointi-ikkunan läpi.⁴⁸

Kapillaarielektroforeesi toteutetaan ohuissa silikakapillaareissa, joiden sisähalkaisija on yleensä 25-75 µm, pituus 25-75 cm ja jotka on tavallisesti täytetty puskuriliuoksella. Kapillaarilla on korkea sähköresistanssi, joka mahdollistaa erittäin

vahvan sähkökentän (100-500 V/cm) käytön ilman, että syntyy paljon lämpöä. Kapillaarin pinta-alan ja tilavuuden suhde on suuri, joten syntyvä lämpö haihtuu tehokkaasti. Vahvojen sähkökenttien käytön ansiosta analyysit ovat tehokkaita ja resoluutiot korkeita. Piikin tarkkuus johtuu osin elektro-osmoottisen virtauksen leikkauspinta-alan profiilista (kuva 10).⁴⁹

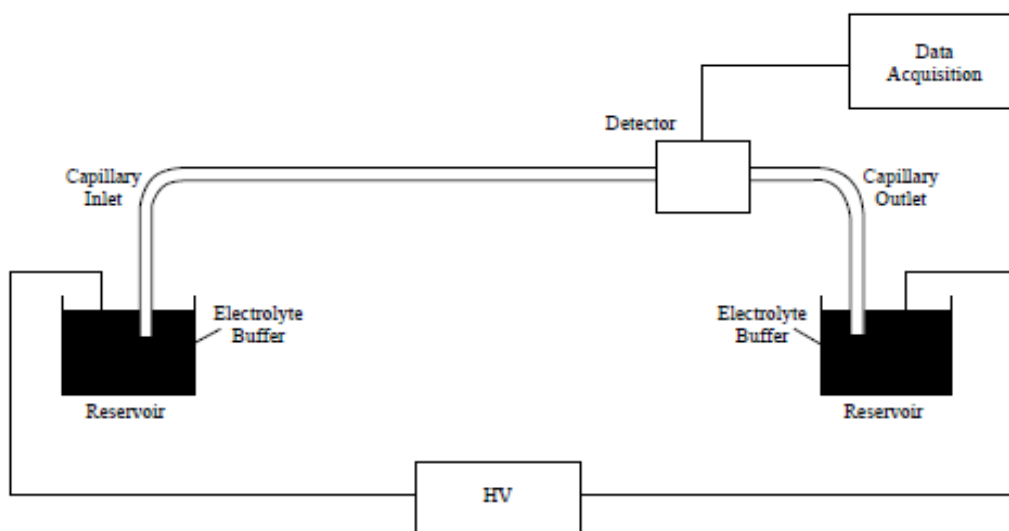


Kuva 10. Virtauksen poikkipinta-ala elektro-osmoottisessa virtauksessa ja hydrodynaamisessa virtauksessa.⁴⁹

Analyysiajat ovat lyhyitä ja elektro-osmoottinen virtaus mahdollistaa kaikkien liuenneiden aineiden analysoinnin samanaikaisesti varauksesta riippumatta. Lisäksi kapillaarielektroforeesin etuja ovat myös kvantitatiivisen analyysin ja automaation mahdollisuudet sekä käytettävissä olevien erilaisten erotusmekanismien ja selektiivisyyksien suuri määrä, pieni näytemäärä (1-10 nL) ja suoraan kapillaarista tapahtuva detektointi. Kapillaarielektroforeesilaitteisto on yksinkertainen (kuva 11). Puskuriliuoksella täytetty ohut kapillaariputki asetetaan molemmista päistä puskuriliuosastioihin. Astioissa on myös elektrodit, joilla sähkö johdetaan jännitelähteestä kapillaariin.⁴⁸

Analyysi alkaa puskuriastiolla (*inlet*), jonka tilalle viedään näyteastia. Analyysin muut vaiheet ovat näytteen lataaminen kapillaariin paineen tai sähkövirran avulla, syöttöpuskuriaastian takaisin vieminen, erotussähkövirran kytkeminen ja analyysi. Komponentit detektoidaan optisen ikkunan läpi.⁴⁸

Kapillaariin voidaan syöttää vain pieniä määriä näytettä kerrallaan, jotta analyysi säilyttää tehokkuutensa. Näytteen määrää mitataan yleensä näyteenpituudella, joka on tavallisesti alle yhdestä kahteen prosenttia koko kapillaarin pituudesta. Tämä vastaa enimmillään 500 μL näytetilavuutta riippuen kapillaarin pituudesta ja sisähalkaisijasta.⁴⁸



Kuva 11. Kaaviokuva kapillaarielektroforeesilaitteistosta. HV: jännitelähde.⁴⁹

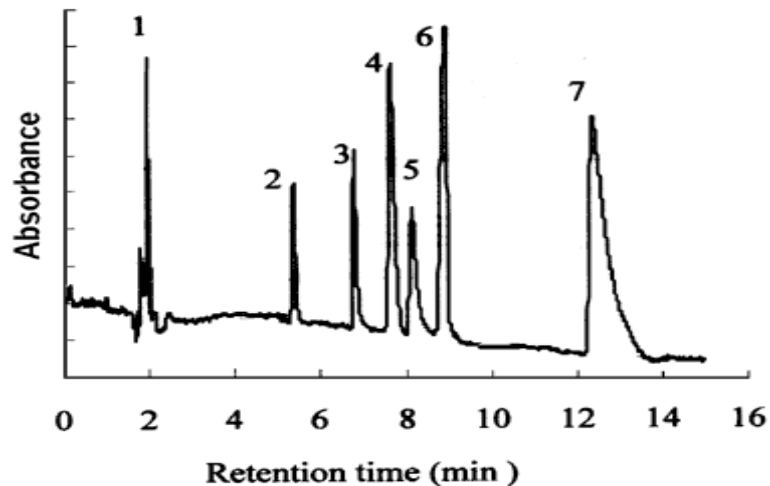
Komponenttien erotus tapahtuu kapillaarissa. Kapillaarimateriaalin tulee olla inertti sekä kemiallisesti että sähkön suhteen. Lisäksi sen tulee olla läpinäkyvä UV- ja näkyvän valon alueella, joustava ja kestävä sekä edullinen. Kapillaariputket on päällystetty polyimidillä, jotta niitä on helpompi käsitellä. Detektointiikkuna saadaan polttamalla päällyste pieneltä osalta pois. Kapillaarin sisäpinta pidetään kunnossa pesemällä kapillaari säännöllisesti. Tyypillinen pesu suoritetaan siten, että uusi kapillaari huuhdellaan ennen ensimmäistä analyysiä 1 M NaOH:lla, vedellä ja vielä puskuriliuoksella. Ennen jokaista määrittystä kapillaari on hyvä huuhdella 0,1 M NaOH:lla ja puskurilla.⁴⁸

Kapillaarin lämmön säätely on tärkeää mittausten toistettavuuden kannalta, koska näytteen syöttö ja kulkeutumisaika riippuvat viskositeetista. Yleensä riittävän tehokas tapa säädellä kapillaarin lämpötilaa on kontrolloida sitä ilmavirtauksella tai nestejäähdytyksellä.⁴⁷

Virtalähteenä käytetään DC-virtaa, jolla saadaan tehoksi jopa 30 kV ja virraksi 2-200 μA . Jos elektro-osmoottista virtausta halutaan pienentää tai sen suuntaa muut-

taa, useat analyysit saadaan nopeammiksi kääntämällä elektrodien polaarisuutta. Polaarisuuden vaihtomahdollisuus tulee olla virtalähteessä, koska kapillaarin syöttö- ja ulostulopäät ovat määritetty detektorin perusteella.⁴⁸

Kapillaarielektroforeesi tulostaa mittauksen elektroferogrammina, josta esimerkki on kuvassa 12.

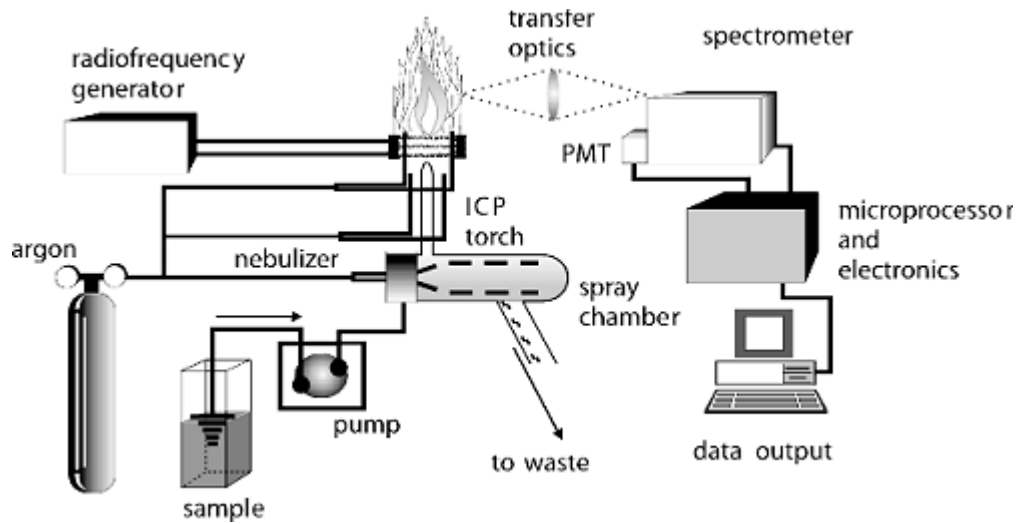


Kuva 12. Kapillaarielektroforeesin elektroferogrammi. Piikit 1-7 kuvaavat analysoidun näytteen sisältämiä alkuaineita tai yhdisteitä.⁵⁰

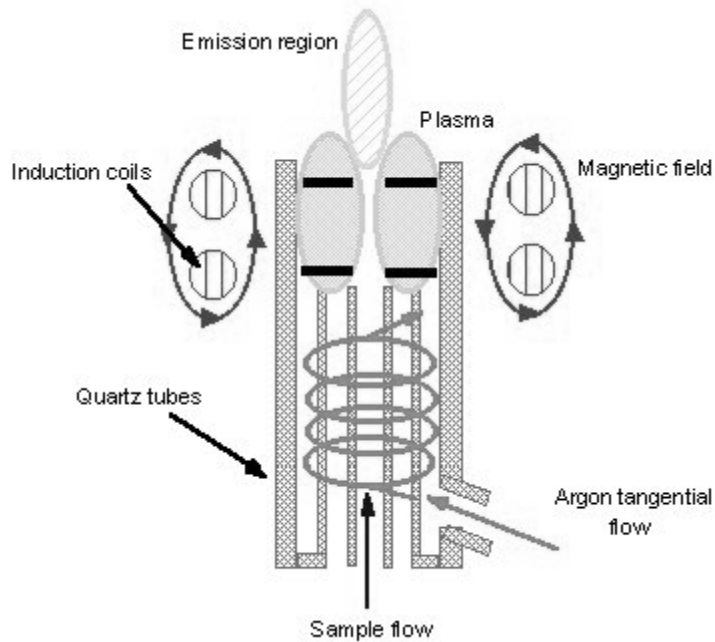
6.4 Induktiivisesti kytketty plasma

Induktiivisesti kytketty plasma (ICP, engl. *inductively coupled plasma*) perustuu atomiemissioon, ja mitattava suure on säteilyn intensiteetti. ICP:n energianlähteenä on argonplasma, joka tuotetaan suuri taajuuksisesta magneettikentästä induktion avulla. Plasman lämpötila on 6000-8500 °C.⁸ ICP-laitteisto on esitetty kuvassa 13.

Plasma on kaasun luminesoiva alue, jossa suuri osa atomeista ionisoituu. Plasma ylläpidetään sähkön avulla, kun taas liekki pidetään palamassa reaktioissa vapautuvan energian avulla. ICP:ssä näyte johdetaan energialähteeseen, joka aiheuttaa määritettävän aineen virittymisen. Virittynyt atomi emittoi säteilyä, jonka intensiteetti on verrannollinen alkuaineen konsentraatioon.⁶ Plasmasoihtu on esitetty kuvassa 14.



Kuva 13. ICP-laitteiston kaaviokuva.⁵¹



Kuva 14. ICP-plasman kaaviokuva.⁵²

ICP-laitteistossa on automaattinen näytteensyöttö. Kalibroinnin pysyvyys ja lineaarisuus mahdollistavat yleisten kalibrointikäyrien käytön ja päivittäin kalibrointiin riittää kaksi standardia. Määritysrajat vaihtelevat alkuaineesta riippuen muutamasta mikrogrammasta muutamaan kymmeneen mikrogrammaan per litra.⁶

6.5 Ioniselektiiviset elektrodit

Ioniselektiiviset elektrodit (ISE, engl. *ion selective electrode*) ovat sähkökemiallisia sensoreita, jotka mahdollistavat tiettyjen ionien aktiivisuuden määrittämisen potentiometrisesti muiden ionien läsnä ollessa.⁴⁷

Sähköpotentiaali noudattaa Nernstin yhtälöä (yhtälö 6).⁷

$$U = U^0 + \left(2,303 \frac{RT}{zF}\right) \log a \quad (6)$$

jossa	U	elektrodikohtainen vakio (tietyissä lämpötilassa)
	R	kaasuvakio, 8,31432 J/(K mol)
	T	absoluuttinen lämpötila, K
	F	Faradayn vakio, $9,64845 \cdot 10^4$ C/mol
	z	ionin varaus
	a	ionin aktiivisuus näytteessä

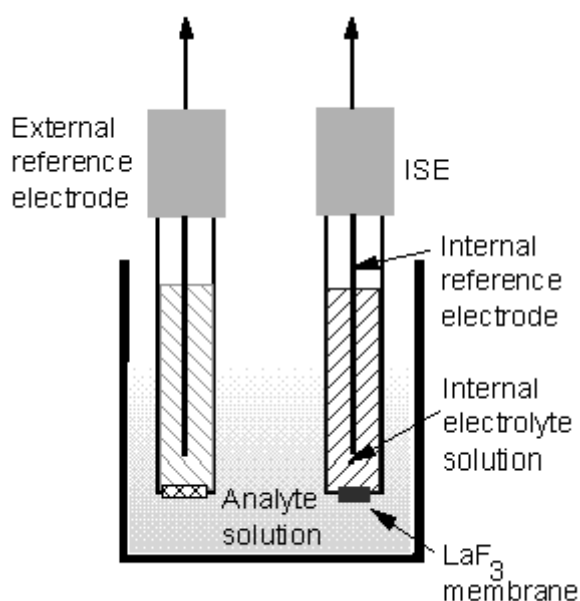
Esimerkiksi pH-mittari on vetyionin suhteen selektiivinen elektrodi.

Mittaukset suoritetaan nestemäisestä näytteestä. Elektrodi koostuu galvaanisesta kennosta ja sisäisestä referenssielektrodista, jotka muodostavat rakenteellisen kokonaisuuden. Kenno koostuu ioniselektiivisestä membraanista, sisäisestä kontaktiliuoksesta tai kiintoaineesta.⁵³ Kun elektrodi laitetaan näytteeseen, membraaniin muodostuu sähköinen potentiaali, joka riippuu ionien termodynaamisesta aktiivisuudesta. Referenssielektrodilla korjataan mittauselektrodin tulos.⁶ Membraanielektrodin ja referenssielektrodin kaaviokuvat on esitetty kuvassa 15.

Sähkövirta liikkuu ionisen kuljetuksen avulla membraanin poikki näyteliuoksesta referenssiluokseen, jossa elektronit liikkuvat vakio-olosuhteissa.⁵⁵

Lasielektrodin lisäksi on pääasiassa kahden tyyppisiä elektrodeja: kiintoaineelektrodit, joissa on epäorgaaninen suolamembraani sekä ioninvaihtoelektrodit, joissa on orgaaninen membraani. Kaasujen määrittämiseen käytettävät elektrodit ovat kokonaisia sähkökemiallisia kennoja, joissa ioniselektiivistä elektrodia käytetään määrittettävän aineen liikkeen aiheuttaman solukemian muutoksen tunnistamiseen. Normaalisti elektrodit edellyttävät stabilointia ennen määrittämistä. Tavallisesti mittausten hajonta on 5-10 %, joka vastaa rutiinianalyseissa noin 1 mV.

Kalibrointi tulee suorittaa jokaisen näytesarjan mittauksen yhteydessä, koska kalibrointisuora voi poiketa teoreettisesta ja se voi myös muuttua ajan kuluessa. Yleensä yhdellä mittauksella on mahdollista määrittää vain yhden ionin pitoisuus, mutta elektrodit eivät ole täysin selektiivisiä tietyn ionin suhteen. Elektrodilaitteistot ovat yksinkertaisia, luotettavia ja suhteellisen halpoja. Analyysit ovat selkeitä ja yksinkertaisia ja kestävät vain muutaman minuutin. Menetelmän yksinkertaisuus ja nopeus kuitenkin kärsivät mitattaessa pieniä pitoisuuksia. Ioniselektiiviset elektrodit sopivat erityisen hyvin on-line-mittauksiin vesianalyyseissä.⁶



Kuva 15. Ioniselektiivinen elektrodi ja erillinen referenssielektrodi.⁵⁴

Mittaus tapahtuu upottamalla elektrodi näytteeseen, minkä jälkeen tulos luetaan joko suoraan mittarista tai kalibrointisuoralta. Monet mittaukset edellyttävät kuitenkin reagenssin lisäämistä näytteeseen. Reagenssin lisäys ei edellytä suurta tarkkuutta, joten menetelmä on yksinkertainen. Nopeus kuitenkin kärsii, koska reagenssin vaikutus ei ole välitön, vaan kestää useita minuutteja. Joissakin tapauksissa on tarpeen käyttää kalibrointina standardin lisäystä, joka hidastaa määrittämistä.⁶

ISE:n etuna on menetelmän yksinkertaisuus ja nopeus. Muihin vesianalyyseissä käytettyihin menetelmiin verrattuna elektrodeilla tutkittavia ioneja on rajoitetummin. Elektrodien käyttö titrauksen päätepisteen määrittämisessä titrausten yhteydessä laajentaa määritettävien menetelmien valikoimaa.⁶

6.6 Automaattiset titraukset

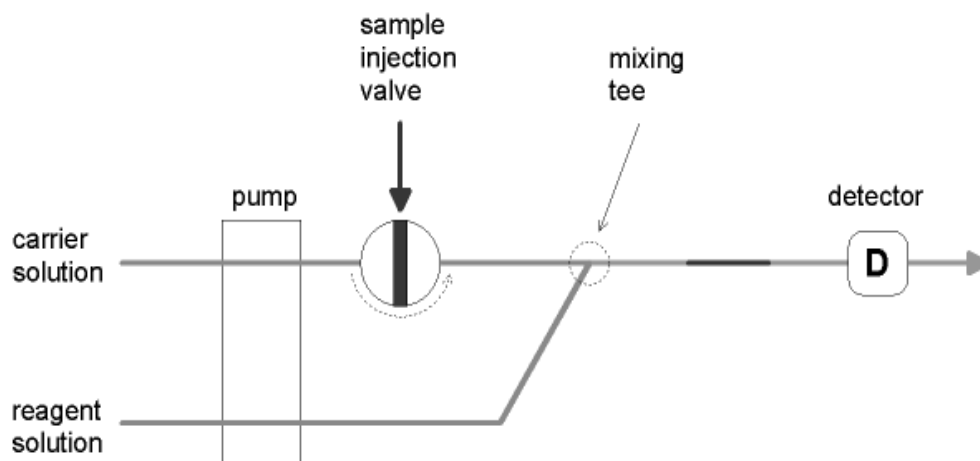
Automaattisessa titraussysteemissä titrausliuos lisätään näytteeseen moottoroidun ruiskun avulla. Moottori on yhteydessä pH-elektrodiin, joten se säätelee liuoksen lisäämistä pH:n muutosnopeuden mukaan. Titrauksen alussa automaatti annostelee titrausliuosta nopeammin ja titrauksen lähestyessä päätepistettä titrausliuoksen lisääminen hidastuu. Päätepisteen saavuttamisen jälkeen titrantin lisääminen taas nopeutuu. Titrauksen tarkkuus ja nopeus saadaan parhaiten optimoituja ko. järjestelyllä.⁵⁵

Visuaalisen tulkinnan sijaan titrauksen päätepiste voidaan määrittää ioniselektiivisten elektrodien avulla. Näytteenkäsittelyrobotin ja näytetarjottimen avulla titraus on mahdollista toistaa täysin automaattisesti usealle näytteelle peräkkäin. Samalla titrauksella voidaan määrittää useita eri parametreja. Titrauksen yhteydessä voidaan määrittää myös pH ja sähkönjohtokyky.²¹

6.7 Virtausinjektioanalyysi

Virtausinjektioanalyysi (FIA, *flow injection analysis*) perustuu nestemäisen näytteen syöttämiseen jatkuvaan kantajavirtaan. Näyte kuljetetaan vyöhykkeenä detektorille, joka mittaa tiettyä suuretta (esimerkiksi absorbanssia, sähköpotentiaalia tai muuta fysikaalista parametriä, joka muuttuu näytteen vaikutuksesta).⁵⁶ Kalibrointi täytyy suorittaa ennen jokaista analysoitavaa näytesarjaa. Laitteisto koostuu pumppusta, näytteesyötöstä, mikroreaktorista ja detektorista.⁵⁶ FIA:n periaate on esitetty kuvassa 16.

Analyysissä ohuessa putkessa virtaava reagenssikantajaan sekoittunut näyte värjäytyy. Värin muutosta mittaamalla voidaan määrittää tuntemattoman näytteen pitoisuus kalibrointisuoraan vastaan. Värinmuutos mitataan esimerkiksi spektrofotometrillä, jossa on läpivirtauskenno. Värillisen spesieksen aiheuttama terävä piikki havaitaan noin 15 sekunnin päästä näytteen syötöstä. Piikin korkeus on verrannollinen analysoitavan spesieksen konsentraatioon. Seuraava näyte voidaan syöttää noin 15 sekunnin päästä detektoinnista. Näytetilavuus voi pienimmillään olla 30 μL ja reagenssin tilavuus alle 1 mL analyysia kohti.⁸ Virtausinjektioanalyysillä on mahdollista määrittää viisi eri spesiestä samanaikaisesti.



Kuva 16. Virtausinjektioanalyysilaitteiston toimintaperiaate.⁵⁷

6.8 Pikamenetelmät

Kaupallisia pikamenetelmiä erilaisten vesien analysointiin on tarjolla useita. Pikamenetelmiä ovat esimerkiksi analyysit, joissa käytetään valmiiksi annosteltuja reagenssipusseja tai -ampulleja näytteen preparointiin. Pikamenetelmiä on useille yhdisteille. Joissakin pikamenetelmissä määrittystarkkuus on karkea, koska näytettä verrataan esim. värin perusteella muutamaan verrokkiväriin. Taulukossa V esitettyjen menetelmien lisäksi saatavana on myös pikamenetelmiä, jotka vaativat erillisen mittauslaitteen, esimerkiksi taskukalorimetrin.

Taulukko V Esimerkkejä pikamenetelmistä, joilla voidaan määrittää erilaisten spesiesten ja yhdisteiden pitoisuuksia vesinäytteistä.

	Valmistaja	Periaate	Määrittämisalue, mg/L
Ammoniakki	CHEMets	ampulli/vertainputki	0-2 ja 0-20
	Hach	jauhepussi/värikiekkok	0,1-2,5
Amiinit	CHEMets	ampulli	0-1
Mangaani	CHEMets	ampulli	0-2
	Hach	jauhepussi	0,05-0,7 tai 0,1-3
Kaliumpermanganaatti	CHEMets	ampulli	0,3-3 %
Kloori (vapaa kloori, kokonaiskloori)	Hach	jauhepussi	0,02-0,7 tai 0,1-3,5
	CHEMets	ampulli	0-1 ja 1-10
Fosfaatti (orto) Silikaatti	CHEMets	ampulli	0-0,20 tai 0-1 tai 1-10
	Hach	jauhepussi	0,02-1,0
Rauta (kokonaan liuennut)	Hach	jauhepussi	0,02-1 tai 0,1-5 tai 0,2-10

KOKEELLINEN OSA

7 Alustava vertailu

Alustavan vertailun tarkoitus on valita kirjallisuusosassa esitetyistä vaihtoehtoisista menetelmistä muutama kokeellisen osan tutkimuksiin. Tärkeimpiä vertailukriteereitä ovat laitteiden hankinta- ja käyttökustannukset, menetelmän helppous ja yksinkertaisuus sekä käyttöturvallisuus. Taulukossa VI on verrattu karkeasti eri laitteiden ja menetelmien ominaisuuksia. Tehtaan vesilaboratoriossa puhdasvesinäytteistä analysoidaan päivittäin eniten alumiinia, rautaa ja silikaattia UV/Vis-spektrofotometrillä. Eniten työaikaa kuluu näytteiden esikäsittelyyn ennen spektrofotometrisiä mittauksia sekä manuaalisten titrausten suorittamiseen.

Taulukko VI Analyysilaitteiden alustava vertailu. 1: Investointikustannukset 2: Käyttökustannukset 3: Käyttöturvallisuus 4: Menetelmän yksinkertaisuus.

	1	2	3	4	+/-
IC	+	+	+	+	+4
FAAS	+	-	--	+	-1
CE	-	+	+	+	+2
ICP	--	--	-	-	-6
ISE	++	-	-	+	+1
Autom.titraus	++	+	-	+	+3
FIA	+	+	+	-	+2
Pikamenetelmät	++	++	-	++	+5

Taulukossa VII on esitetty vesilaboratoriossa analysoitavat alkuaineet ja molekyylit, joiden pitoisuudet on mahdollista määrittää vaihtoehtoina tarkastelluilla laitteilla tai menetelmillä vesilaboratorion käyttämällä määrittysrajoilla.

Taulukko VII Vertailussa tarkasteltavilla menetelmillä tutkittavissa olevia alkuaineita ja molekyyliä.

	IC	FAAS	CE	ISE	Titraus (autom.)	FIA	Pikamene- telmät
Cl ⁻	x	x	x	x	x	x	x
PO ₄ ³⁻	x		x	x		x	x
Na ⁺	x	x	x	x			
K ⁺	x	x	x	x			
Mg ²⁺	x	x	x		x		
Ca ²⁺	x	x	x	x	x	x	x
Fe ³⁺	x		x				x
Mn ²⁺	x		x				x
NH ₃ (NH ₄ ⁺)	x		x	x		x	x
Al			x			x	x
SiO ₂	x						x

Flutingtehtaan laboratoriossa on IC-laitteisto, jossa on automaattinen näytteen- syöttäjä. Ionikromatografilla on mahdollista määrittää usean spesieksen pitoisuu- det samanaikaisesti. Ionikromatografian hankintahinta on 10 000-30 000 €. Auto- maattisessa näytteen- syötössä on mahdollista käyttää kertakäyttöisiä näyteputkia. Ionikromatografilla on mahdollista määrittää vesilaboratoriossa tarvittavista spe- sieksistä kloridi(Cl⁻)- ja fosfaatti(PO₄³⁻)-ionit anionikolonnilla sekä natrium(Na⁺)-, kalium(K⁺)-, magnesium(Mg²⁺)- ja kalsium(Ca²⁺)-ionit kationikolonnilla. Myös ammonium(NH₄⁺)-ioni voidaan määrittää samanaikaisesti muiden kationien kans- sa.

Lisäksi ionikromatografilla on mahdollista määrittää myös silikaatin (SiO₂), rau- dan(Fe²⁺) ja mangaanin(Mn²⁺) pitoisuudet. Silikaattipitoisuuden määrittämiseen tarvitaan kolonni, kuten Hamilton PRP X-100, jossa eluentina käytetään kalium- hydroksidia. Näyte on myös konsentroitava ennen mittausta. Raudan ja mangaan- in pitoisuudet voidaan erottaa kationikolonnilla, mutta detektointitapa (epäsuora johtokyky) eroaa muiden kationien määrittämisestä.²¹

Ionikromatografian käyttöä jätevesien analysoinnissa on tutkittu, mutta sen on to- dettu olevan esimerkiksi fosforipitoisuuksien kannalta epäluotettava.⁵⁸

Kapillaarielektroforeesia on käytetty erilaisten vesien analysointiin useissa tutki- muksissa. Sen avulla voidaan määrittää eri anionien ja kationien pitoisuuksia jäte- ja luonnonvesistä.^{59,60,61,62} Voimalaitosvesissä pitoisuudet ovat tavallisesti kuiten- kin pienempiä kuin luonnonvesissä. Myös kapillaarielektroforeesilla on mahdol- lista määrittää useita eri spesieksia samanaikaisesti. Kapillaarielektroforeesin han- kintahinta on 25 000-65 000 €. Kapillaarielektroforeesilla voidaan määrittää mm. kloridi(Cl⁻)-, vetyfosfaatti(HPO₄²⁻)-, natrium(Na⁺)-, kalium(K⁺)-, magnesi- um(Mg²⁺)- ja kalsium(Ca²⁺)-ionit. Lisäksi CE:llä voidaan määrittää nitraatti-, nit- riitti-, sulfaatti- ja ammonium(NH₄⁺)-ionit.

Liekkiatomiabsorptiospektrometri on sekä hankinta- että käyttökustannuksiltaan kohtuullinen, ja sillä saadaan tarkkoja tuloksia myös pienissä pitoisuuksissa. FAAS:lla on mahdollista määrittää vain yksi alkuaine kerrallaan, koska jokainen määritettävä alkuaine vaatii oman lampun. Muut spesiekit eivät häiritse halutun alkuaineen määrittämistä, mutta matriisi aiheuttaa jonkin verran häiriöitä.⁷ Liek-

kiatomiabsorptiospektrometrin hankintahinta ilman lamppua on 25 000-60 000 €. Laitteen lisäksi tarvitaan oma onttokatodilamppu jokaiselle määritettävälle alkuaineelle. Käyttökustannukset koostuvat liekin ylläpitämiseksi tarvittavista kaasuisista ja huollosta. Liekkiatomiabsorptiospektrometrillä voidaan määrittää vesilaboratoriossa analysoitavista alkuaineista rauta-, natrium-, kalium-, mangaani- ja magnesiumipitoisuudet ilma-asetyleeniseoksella sekä kalsium-, pii- (Si) ja alumiini(Al)-pitoisuudet typpioksiduuli-asetyleeniseoksella.

Ioniselektiiviset elektrodit ja erilaiset pikamenetelmät ovat analyysimenetelminä selkeitä eikä niissä ole säätömahdollisuuksia. Vesilaboratoriossa määritettävistä aineista pitoisuudet voidaan mitata mm. ammoniakkin, kaliumin, kalsiumin ja natriumin osalta ioniselektiivisten elektrodien avulla. Myös veden kovuus voidaan määrittää elektrodin avulla. Ioniselektiiviset elektrodit maksavat noin 300 €/kappaleelta. Niiden lisäksi laitteistoon tarvitaan johto ja näytöllinen mittari. Pikamenetelmien hankintahinta koostuu näytteenkäsittelyreagenssien ja vertaimen lisäksi mahdollisesta mittauslaitteesta. Pikamenetelmät toimitetaan usein paketteina, joissa on tarpeet esimerkiksi 30 tai 100 näytteen käsittelyyn.

Virtausinjektioanalyysin (FIA) avulla on mahdollista analysoida suuri määrä näytteitä nopeasti. Siihen tarvittavan laitteiston hankintahinta on 22 000-70 000 € riippuen määrittyskanavien lukumäärästä. Tavallisimpia FIA:lla määritettäviä aineita ovat nitraatti, nitriitti, ammonium, kokonaistyyppi, fosfaatti ja kokonaisfosfori.

ICP:n etuja ovat analyysien nopeus ja laitteen automaattisuus. ICP:llä on mahdollista analysoida useita spesieksiä samanaikaisesti. Laite on kuitenkin kallis hankkia, ja myös sen käyttö on kallista argonkaasun takia.⁸

8 Näytteet ja standardit

Kokeellisessa osassa tutkittiin Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan voimalaitos- ja jätevesiä. Voimalaitosvedet ovat puhtaita vesiä. Niissä on tavallisesti vain hyvin pieniä pitoisuuksia erilaisia ioneja. Vesilaboratoriossa määritettävien komponenttien pitoisuudet vaihtelevat paljon näytevedestä riippuen. Kaikista vesinäytteistä ei myöskään määritetä kaikkia samoja komponentteja.

Vesinäytteistä määritettiin pitoisuudet kloridille (Cl^-), vetyfosfaatille (HPO_4^{2-}), sulfaatille (SO_4^{2-}), nitriitille (NO_2^-) ja nitraatille (NO_3^-) sekä natriumille (Na^+), kaliumille (K^+), kalsiumille (Ca^{2+}), magnesiumille (Mg^{2+}) ja ammoniumionille (NH_4^+). Lisäksi määritettiin näytteiden alumiini(Al^{3+})-, pii(Si^{2+})- ja rauta(Fe^{2+})-pitoisuudet. Edellä mainituista pitoisuuksista vesilaboratoriossa määritetään näytteistä alumiini- ja rautapitoisuudet useita kertoja viikossa. Kloridin, fosfaatin, natriumin, kaliumin, kalsiumin ja magnesiumin pitoisuudet määritetään kuukausittain. Lisäksi vesilaboratoriossa määritetään silikaatti(SiO_2)- ja ammoniakki(NH_3)pitoisuudet useita kertoja viikossa. Pii- ja ammoniumionipitoisuuksien korrelaatiota tutkittiin silikaatti- ja ammoniakkipitoisuuksiin verrattuna. Sulfaatti-, nitriitti- ja nitraattipitoisuuksia ei tällä hetkellä tutkita vesilaboratoriossa.

Mittauksissa käytetyt standardiliuokset laimennettiin kantaliuoksista, jotka valmistettiin analyysipuhtaista kiinteistä aineista (taulukko VIII). Kiintoaineita kuivatettiin uunissa ($105\text{ }^\circ\text{C}$) ennen punnitusta ja laimennusta. Standardiliuokset laimennettiin Millipore-veteen.

Taulukko VIII Kalibrointistandardien kantaliuosten valmistukseen käytetyt kiintoaineet kuivatettiin uunissa ($105\text{ }^\circ\text{C}$) ja liuotettiin Millipore-veteen. Kidevettä sisältäviä kiinteitä aineita ei kuivattu.

Ioni	Kiintoaine	Kuivausaika, h
Cl^-	NaCl	2
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1
NO_3^-	NaNO_3	24
NO_2^-	NaNO_2	1
HPO_4^{2-}	KH_2PO_4	1
Na^+	NaCl	2
K^+	KCl	2
Ca^{2+}	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	--
Mg^{2+}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	--
NH_4^+	NH_4Cl	2

Kokeelliseen osaan valituilla laitteilla ei ole mahdollista määrittää kaikkia vesilaboratoriossa tutkittavia pitoisuuksia, kuten esimerkiksi kaasuja (O_2 , CO_2). Kaliumpermanganaatin (KMnO_4) kulutusta, sähkönjohtokykyä tai alkaliteettiä ei

myöskään tutkittu kokeellisessa osassa. Veden kovuus määritettiin laskemalla se kalsiumin ja magnesiumin pitoisuuksista.

8.1 Puhtaat vedet

Puhdasvesinäytteet kerättiin voimalaitokselta 14 eri näytteenottoapaikasta (yhteensä 32 kpl), ja näytteidenoton suoritti vesilaboratorion henkilökunta. Jokaisesta paikasta otettiin kahteen muovipulloon 500 mL näytettä, joista toinen stabiloitiin vesilaboratoriossa typpihapolla siten, että näytteen pH saatiin 1 ja 2 välille. Näytteet lähetettiin postissa Heinolasta samana päivänä kuin ne kerättiin, ja Lappeenrannassa ne olivat seuraavana päivänä. Samalla kertaa kerättiin näytteet myös vesilaboratorioon, jossa vastaavat pitoisuudet määritettiin nykyisillä menetelmillä saman viikon aikana. Taulukossa IX on lueteltu voimalaitoksen vesikierron näytteenottoapaikat, jotka valittiin sekoitenäytettä varten. Valintaperusteena käytettiin eri analyysien lukumäärää siten, että valituista vesinäytteistä tehdään eniten päivä- ja kuukausianalyysejä vesilaboratoriossa.

Taulukko IX Sekoitenäytteesen valitut puhdasvesinäytteet.

	Näyte	Analyysien määrä
1	Raakavesi	16
2	Hiekkasuodattimen jälkeinen vesi 1	12
3	Hiekkasuodattimen jälkeinen vesi 3	12
4	Vaihtimille tuleva vesi	12
5	Vaihdinsarja 4: K1	10
6	Vaihdinsarja 4: A1+A2	10
7	Syöttövesi	17
8	Primäärikattila	17
9	Soodakattila	17
10	Jätelämpökattila	17
11	Haihduuttamon lauhde	14
12	Kartonkikone lauhde	14
13	Kokonaislauhde	14
14	Talousvesi	15

Seuraavana päivänä yliopistolla puhdasvesinäytteistä yhdistettiin sekoitenäytteet muovikanistereihin (á 5 L), joihin mitattiin jokaisesta näytepullosta 300 mL. Stabiloiduista ja stabiloimattomista näytteistä tehtiin kummastakin sekoitenäytteet, jotka säilytettiin jääkaapissa. Jokaisesta näytteestä 100 mL pakastettiin ja loput jätettiin alkuperäisiin pulloihin jääkaappiin. Myös sekoitenäytteistä pakastettiin 100 mL.

8.2 Jätevedet

Flutingtehtaan jätevesinäytteet toimitettiin käsittelemättöminä ilman typpihappolisäystä. Näytteistä tehtiin sekoitenäyte siten, että jokaisesta 500 mL näytepullosta yhdistettiin 200 mL lasipulloon (2 L). Näyte sekoitettiin lasipullossa ja siirrettiin muovipulloihin, joista toinen pakastettiin ja toinen säilytettiin jääkaapissa. Sekoitenäytteestä 100 mL pakastettiin muovipullossa. Loput näytteistä (200 mL) pakastettiin alkuperäisissä näytepulloissa. Taulukossa X on lueteltu sekoitenäytteeseen valittujen näytteiden keräyspaikat jätevedenkäsittelyprosessissa. Jäähdytysvesinäytettä ei valittu sekoitenäytteeseen, koska siitä analysoidaan ainoastaan kokonaisfosfori kerran kuukaudessa.

Jätevesinäytteet sentrifugoitiin, suodatettiin (Ion Chrom Acrodisc 13, huokoskoko 0,2 µm) ja laimennettiin suhteilla 1:20 ja 1:50 ennen määrittämiä. Jätevesistä määritettiin kapillaarielektroforeesilla samat ionit ja alkuaineet kuin puhtaista vesistä.

Taulukko X Sekoitenäytteeseen valitut jätevesinäytteet.

	Näytteenottoaika
1	Ilmastusallas
2	Jälkiselkeyttimen kirkaste
3	Flotaation kirkaste
4	Puhdasvesikanaali
5	Yhteiskanaali
6	Tasaussäiliö
7	MBP-reaktori

9 Laitteet

Kokeellisen osan analyysimenetelmien vertailuun valittiin ionikromatografi (IC), liekkiatomiabsorptiospektrometri (F-AAS) ja kapillaarielektroforeesi (CE). Valintakriteereistä tärkeimpinä pidettiin analyysien suorittamisen helppoutta rutiinikäytössä sekä hankinta- ja käyttökustannuksia. Useita komponentteja on saatava analysoitua suhteellisen pienellä manuaalisella työpanoksella, jotta määritysten ajan käytön tehostaminen on mahdollista. Kaasuja ei voida määrittää kokeelliseen osaan valituilla laitteilla. ICP:n soveltuvuutta ei tutkita kokeellisessa osassa, koska sen investointi- ja käyttökustannukset ovat huomattavan suuret eikä sitä näin ollen voida pitää varteenotettavana vaihtoehtona voimalaitoksen vesilaboratorion nykyisille analyysimenetelmille.

Kokeellisen osan määritykset suoritettiin Lappeenrannan teknillisen yliopiston Kemian laboratoriossa. Käytetyt laitteet olivat Dionexin DX-120 - ionikromatografi, Metrohmin MIC-12 EDU -ionikromatografi, GBC 932 AA - liekkiatomiabsorptiospektrometri (GBC Scientific Equipment) ja Beckman Coulterin CE -kapillaarielektroforeesi. Näytteiden syöttö suoritettiin käsin.

9.1 Ionikromatografit

Anioni- ja kationianalyysit tehtiin ionikromatografilla stabiloimattomista näytteistä. Näytteet suodatettiin (Ion Chrom Acrodisc 13, huokoskoko 0,2 μm) ennen niiden syöttämistä laitteeseen.

Säilyvyyden parantamiseksi natriumkarbonaattia sisältäviin eluenteihin lisättiin asetonitriiliä (1 tippa/1 L). Eluenteista poistettiin ilmakuplat ultraäänihauteessa. Ionikromatografiset laitteistot on esitetty taulukossa XI. Taulukossa XII on esitetty ionikromatografisten analyysien laitekohtaiset säädöt.

Taulukko XI Ionikromatografilaitteistot.

Laite	Kolonne	Kolonnin sisä- halkaisi- ja/pituus	Eluentti, mmol/L	Supressori
	IonPac AS22			
DX-120, anionit	ja IonPac AG22- esikolonne	4mm/250mm 4mm/50mm	4,8 Na ₂ CO ₃ , 1,0 NaHCO ₃	ASRS 300 (4mm)
MIC-12 EDU, anionit	Metrosep A Supp 5	4mm/100mm	3,2 Na ₂ CO ₃ , 1,0 NaHCO ₃	833 IC Liquid Handling Suppressor Unit
MIC-12 EDU, ka- tionit	Metrosep C2 100 ja Metrosep C4 Guard	4mm/100mm, 4mm	0,7 dipikolii- nihappo, 1,7 typpihappo	--

Standardisuorat määritettiin kullekin tutkittaville alkuaineille ennen mittauksia. Ionikromatografisissa mittauksissa standardipitoisuudet jokaiselle alkuaineelle olivat 2, 5, 10, 15, 20, 25 ja 30 mg/L. Standardit laimennettiin samana päivänä kuin mittaukset tehtiin.

Taulukko XII Näytteiden analysointi.

Laite	Näyte, µL	Virtausnope- us, ml/min	Paine, MPa	Analyysi- aika, min
DX-120, anionit	100	1,04		12
MIC-12 EDU, anionit	20	0,70	4,9	11
MIC-12 EDU, kationit	100	0,90	5,8	12

Ionikromatografeilla standardisuorat määritettiin mittaamalla jokaisen standardiliuoksen pitoisuus neljä kertaa ja yhdistämällä mittauservot yhteen suoraan. Suoran yhtälön määrittämiseen käytettiin kaikkien neljän mittauksen arvoja. Standardisuurien määrittämisen jälkeen analysoitiin näyte neljään kertaan.

9.2 Liekkiatomiabsorptiospektrometri

Liekkiatomiabsorptiomittauksissa käytettiin kullekin tutkittavalle alkuaineelle selektiivistä lamppua. Liekin ylläpitämiseksi käytettiin joko ilma-asetyleeni- tai dityppioksidi-asetyleenikaasuseosta riippuen määritettävästä alkuaineesta. Kummallekin liekille oli oma vaihdettava poltin. Standardipitoisuudet valittiin pitoisuusalueelta, joka riippui käytettävästä lampusta. Alkuainekohtaiset laitesäädöt sekä kunkin alkuaineen määrittämiseksi valitut standardipitoisuudet on esitetty taulukossa XIII. Analyysit tehtiin esikäsitellyistä näytteistä. Kalibrointistandardit sekä nollanäyte stabiloitiin 7 M typpihapolla, jota lisättiin yksi millilitra 100 millilitraan standardiliuosta.

Liekkiatomiabsorptiospektrometrillä kalibrointisuora määritettiin mittaamalla jokainen standardipitoisuus kerran. Näytteen pitoisuus määritettiin jokaisen kalibroinnin jälkeen. Kalibrointi ja näytteen analysointi toistettiin neljä kertaa.

Taulukko XIII Tutkittujen alkuaineiden FAAS-mittauksissa käytetyt säädöt. Liekin käyttämä kaasuseos I-A: ilma-asetyleeni, N₂O-A: dityppioksidi-asetyleeni. Lineaarinen pitoisuusalue ja aallonpituus riippuvat käytössä olevasta lampusta.

Alkuaine	Aallonpituus, nm	L liekki	Lineaarinen	
			pitoisuusalue, mg/L	Standardipitoisuudet, mg/L
Fe	248,3	I-A	0,1-9,0	0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0
Na	589,6	I-A	0,0-1,5	0,1; 0,4; 0,7; 1,2; 1,4
K	766,5	I-A	0,1-1,5	0,1; 0,4; 0,6; 0,9; 1,2
Mn	279,5	I-A	0,0-3,6	0,05; 0,10; 0,15; 0,25; 0,35
Mg	285,2	I-A	0,0-0,4	0,10; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35
Ca	422,7	N ₂ O-A	0,0-4,0	0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0
Al	396,2	N ₂ O-A	0,6-110,0	0,6; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0
Si	251,6	N ₂ O-A	2,0-275,0	5,0; 10; 15; 20

9.3 Kapillaarielektroforeesi

Anionimäärityksessä puskurina oli 2,25 mM 1,2,4,5-bentseenitetrakarboksyylihappoa, 6,50 mM natriumhydroksidia, 0,75 mM heksametoniumhydroksidia ja 1,60 mM trietanoliamiinia liuotettuna Millipore-veteen (pH 7,7). Puskurista poistettiin ilmakuplat ultraäänihauteessa. Puskuri säilytettiin jääkaapissa. Silikakapillaarin pituus detektorille oli 50 cm ja kokonaispituus oli 60 cm. Näytteiden syöttöaika oli 5 sekuntia paineessa 0,5 psi. Kunkin näytteen ajoaika oli 20 minuuttia. Kapillaariputki huuhdeltiin ennen määrittystä 30 min natriumhydroksidilla, 30 min Millipore-vedellä ja 30 min puskurilla. Standardiliuosten pitoisuudet olivat 0,5; 2; 5; 10 ja 15 mg/L.

Kationimäärityksessä puskurina oli 12 mM glukonihappoa, 9 mM pyridiiniä ja 5 mM 18-kruunu-6-etteriä liuotettuna Millipore-veteen (pH 3,6). Puskurista poistettiin ilmakuplat ultraäänihauteessa. Kapillaarin pituus detektorille oli 50 cm ja kokonaispituus oli 60 cm. Näytettä injektoidiin 10 sekuntia paineessa 0,5 psi. Kunkin näytteen ajoaika oli 10 minuuttia jännitteen ollessa 12 kV. Standardiliuosten pitoisuudet olivat 2, 5, 7, 10, 20 ja 30 mg/L.

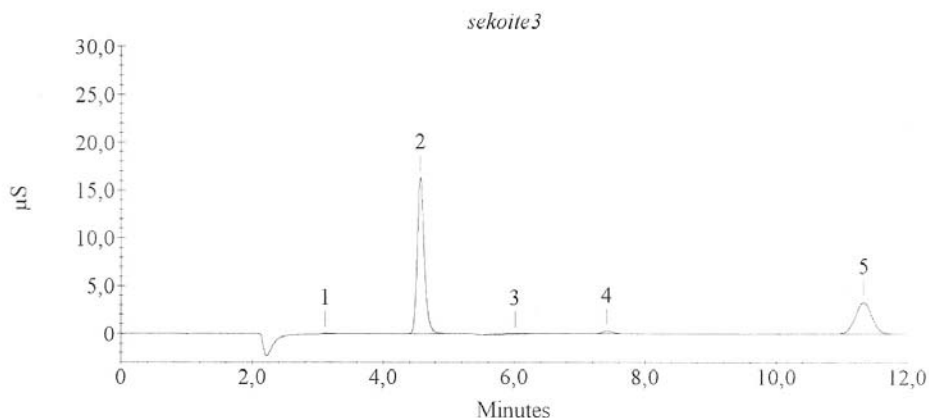
Kapillaarielektroforeettiset määritykset tehtiin käsittelemättömästä näytteestä. Kapillaarielektroforeesilla kalibrointisuorat määritettiin mittaamalla jokaisen standardiliuoksen pitoisuus neljä kertaa. Kaikkien neljän mittauksen tuloksia käytettiin suoran yhtälön määrittämiseen. Standardisuorien määrittämisen jälkeen analysoitiin näyte neljään kertaan.

Kapillaarielektroforeesissa on automaattinen näytteensyöttö. Vesinäytteet suodattettiin ennen näyteputkiin laittamista. Jätevedet sentrifugoitiin ennen suodattamista. Jokainen standardi ja näyte mitattiin neljä kertaa siten, että yhdestä näyteputkesta tehtiin aina kaksi toistoa. Tulokset detektoitiin aallonpituudella 254 nm.

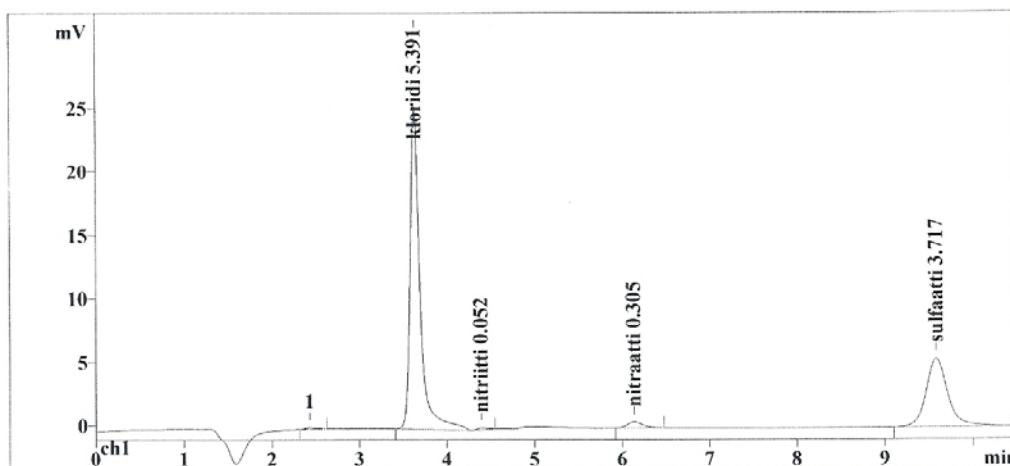
10 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Kuvassa 17 on esimerkki IC 1:n (DX-120) määrittelemästä sekoitenäytteen kromatogrammista. Laitteella IC 2 (MIC-12 EDU) saadut kromatogrammien esimerkit ovat kuvissa 18 (anionit) ja 19 (kationit). Puhtaiden vesien sekoitenäytteestä

ionikromatografeilla 1 ja 2 määritetyt pitoisuudet on esitetty taulukoissa XIV ja XV. Suhteellisen standardipoikkeaman *RSD*:n yhtälö on esitetty luvussa 9.

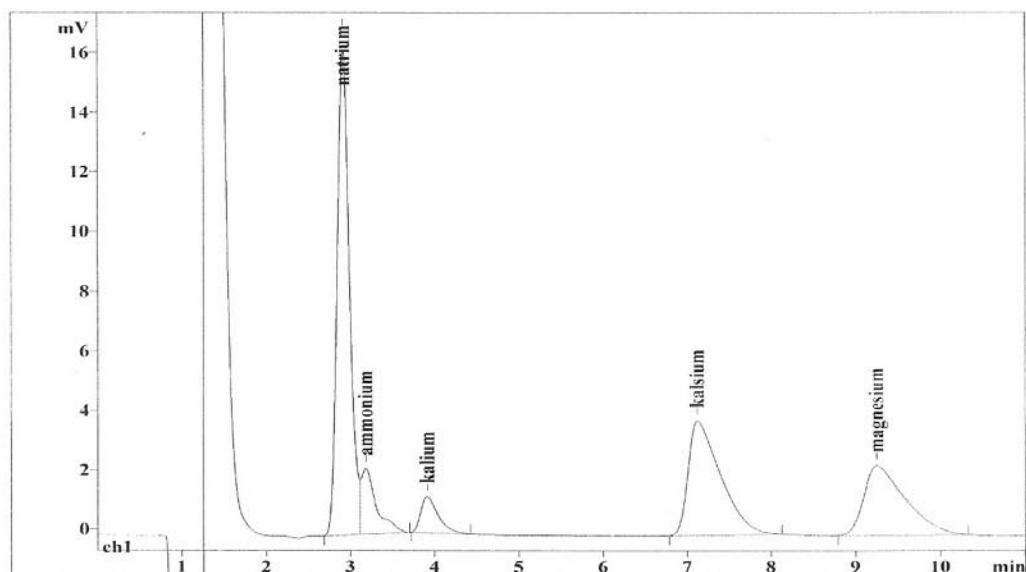


Kuva 17. Puhtaiden vesien sekoitenäyte, anionit. DX-120. Analyysin yksityiskohtaiset tiedot on esitetty taulukoissa XI ja XII. Erottuneet piikit 1: fluoridi 2: kloridi, 3: nitriitti, 4: nitraatti, 5: sulfaatti. Analyysitulokset on esitetty taulukossa XIV.



Kuva 18. Puhtaiden vesien sekoitenäyte, anionit. MIC-12 EDU. Analyysin yksityiskohtaiset tiedot on esitetty taulukoissa XI ja XII. Analyysitulokset on esitetty taulukossa XV.

Kloridin (Cl) pitoisuus puhtaiden vesien sekoitenäytteessä määritettiin molemmilla ionikromatografeilla. IC 1:lla (DX-120) kloridipitoisuudeksi määritettiin 5,52 mg/L ja IC 2:lla (MIC-12 EDU) 5,39 mg/L. Standardipoikkeama (RDS) on pienempi IC 2:lla (0,2 %) kuin IC 1:lla (1,0 %). Ionikromatografeilla määritettyjen kloridipitoisuuksien ero on 0,13 mg/L.



Kuva 19. Puhtaiden vesien sekoitenäyte, kationit. MIC-12 EDU. Analyysin yksityiskohtaiset tiedot on esitetty taulukoissa XI ja XII. Analyysitulokset on esitetty taulukossa XV.

Nitriitin (NO_2^-) pitoisuudeksi määritettiin 0,05 mg/L IC 2:lla. Epätarkemmasta detektorista johtuen IC 1:llä nitriitti ei erottunut. Nitraatin (NO_3^-) pitoisuus on suurempi IC 1:llä (1,39 mg/L) kuin IC 2:lla (0,31 mg/L). Nitraattipitoisuuksien ero ionikromatografisten määritysten välillä on 1,08 mg/L. Nitraatin pitoisuuden standardipoikkeama on suurempi IC 2:lla kuin IC 1:llä.

Taulukko XIV IC 1:llä (DX-120) puhtaiden vesien sekoitenäytteestä määritetyt pitoisuudet.

	\bar{x} , mg/L	RSD, %	R^2
Cl^-	5,52	1,0	0,9980
HPO_4^{2-}	0	-	0,9979
NO_2^-	0	-	0,9995
NO_3^-	1,39	1,0	0,9968
SO_4^{2-}	4,15	0,4	0,9975
NH_4^+	0,37	3,1	0,9987

Sulfaatin (SO_4^{2-}) pitoisuus on pienempi IC 2:lla (3,75 mg/L) kuin IC 1:llä (4,15 mg/L). Sulfaattipitoisuuksien ero ionikromatografisten määritysten välillä on 0,40 mg/L.

Standardisuurien korrelaatiokertoimet (R^2) ovat suuremmat IC 2:lla kuin IC 1:llä muiden anionien paitsi nitriitin osalta.

Taulukko XV IC 2:lla (MIC-12 EDU) puhtaiden vesien sekoitenäytteestä määritetyt pitoisuudet.

	\bar{x} , mg/L	RSD, %	R^2
Cl ⁻	5,39	0,2	0,9989
HPO ₄ ²⁻	0	-	0,9989
NO ₂ ⁻	0,05	4,6	0,9992
NO ₃ ⁻	0,31	2,6	0,9992
SO ₄ ²⁻	3,75	0,7	0,9989
Na ⁺	2,56	0,6	0,9997
K ⁺	0,49	6,6	0,9996
Ca ²⁺	1,83	1,3	0,9996
Mg ²⁺	0,65	1,5	0,9992

Kaliumin (K⁺) pitoisuudeksi IC 2:lla määritettiin 0,49(±6,6 %) mg/L. Kalsiumin (Ca²⁺) pitoisuudeksi määritettiin 1,83(±1,3 %) mg/L ja magnesiumin (Mg²⁺) pitoisuudeksi 0,65(±1,5%) mg/L.

Natrium- ja ammoniumionit eluoutuivat kolonnissa osittain päällekkäin. Erotus oli epätäydellinen etenkin standardiliuosten pitoisuuksilla, jotka olivat yli 10 mg/L. Natriumin ja ammoniumin osalta sekoitenäytteen analysointiin käytettiin kalibrointisuoria, joissa olivat mukana vain alle 10 mg/L standardiliuosten pitoisuudet. Natriumin (Na⁺) pitoisuudeksi määritettiin IC 2:lla 2,56 mg/L ($R^2=0,9997$). Ammoniumionin (NH₄⁺) pitoisuudeksi saatiin 0,37 mg/L ($R^2=0,9987$). Taulukossa XV ilmoitetuissa R^2 -arvoissa (Na⁺ ja NH₄⁺) on otettu mukaan vain pienet standardipitoisuudet.

Taulukossa XVI on esitetty puhtaiden vesien sekoitenäytteen alkuainepitoisuudet, jotka on määritetty GBC 932 AA- liekkiatomiabsorptiospektrometrillä.

Käytettävissä olleen liekkiatomiabsorptiospektrometrin mitta-alueet alkavat raudan osalta pitoisuudesta 0,1 mg/L, alumiinin osalta pitoisuudesta 0,6 mg/L ja piin osalta pitoisuudesta 2,0 mg/L. Laitteen rajatuista mitta-alueista johtuen raudan,

alumiinin ja piin pitoisuuksien määrittelyksissä pitoisuuksia ei voitu mitata luotettavasti.

Taulukko XVI FAAS:lla (GBC 932 AA) puhtaiden vesien sekoitenäytteestä määritetyt pitoisuudet. Korrelaatiokertoimet ovat kalibrointisuorien (4kpl) keskiarvoja.

	\bar{x} , mg/L	RSD, %	R^2
Fe	-	-	0,9975
Al	-	-	0,9990
Na	3,19	1,5	0,9969
K	0,58	1,4	0,9996
Ca	1,84	2,5	0,9986
Mg	0,65	6,3	0,9994
Mn	0,01	82	0,9997

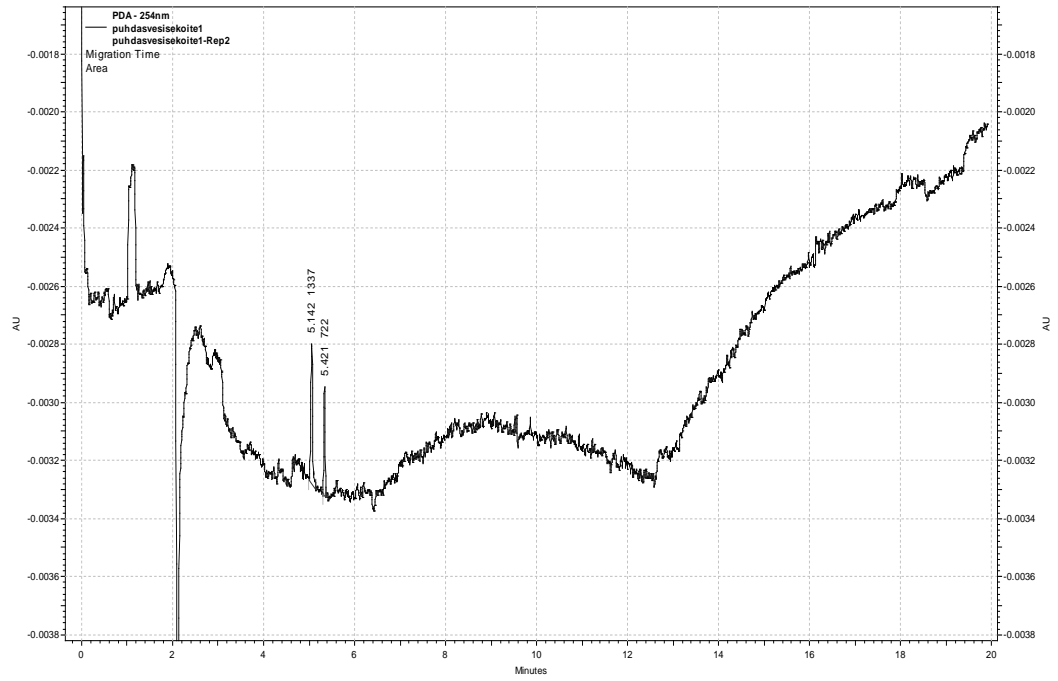
Liekkiatomiabsorptiospektrometrillä määritetyt pitoisuudet natriumille (3,2 mg/L) ja kaliumille (0,58 mg/L) ovat suurempia kuin ionikromatografilla määritetyt pitoisuudet (2,56 mg Na/L ja 0,49 mg K/L). Kaliumpitoisuuden RSD on pienempi FAAS:lla (1,4 %) kuin IC 2:lla (6,6 %).

Liekkiatomiabsorptiospektrometrillä määritettiin magnesiumin pitoisuudeksi 0,64 mg/L ja kalsiumin pitoisuudeksi 1,84 mg/L. Magnesiumin ja kalsiumin osalta IC- ja FAAS -määritysten pitoisuudet olivat hyvin lähellä toisiaan. RSD-arvot magnesiumille ja kalsiumille ovat pienemmät IC 2:lla (1,5 ja 1,3 %) kuin FAAS:lla (6,3 ja 2,5 %).

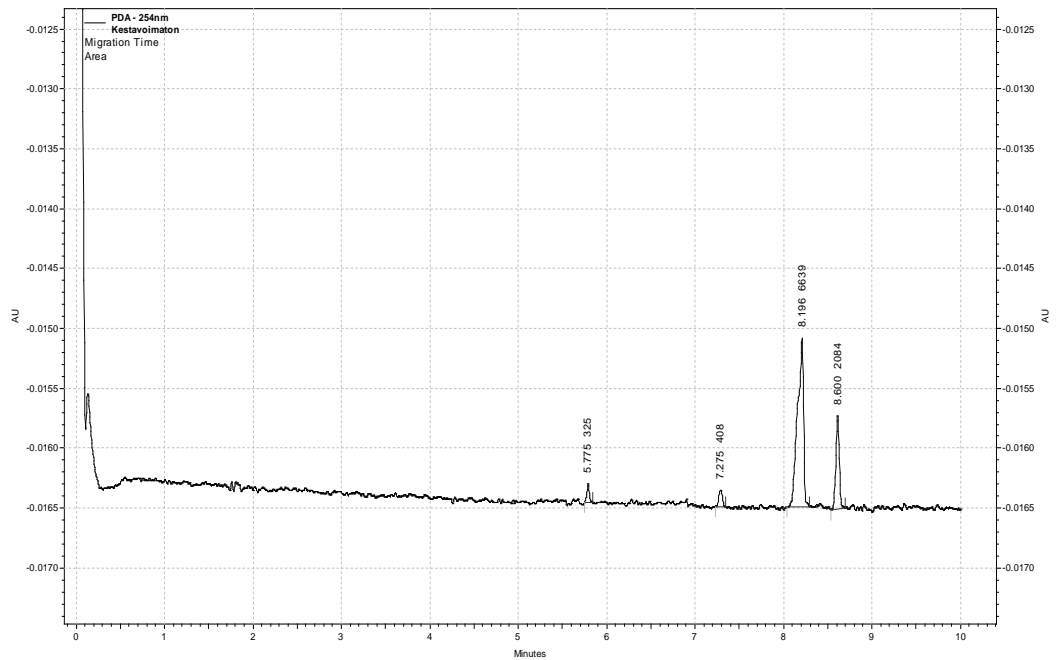
FAAS:lla mitattu mangaanipitoisuus (0,01 mg/L) on lähellä mitta-alueen alarajaa (0,0 mg/L), minkä vuoksi pitoisuuksien RSD on hyvin korkea (82 %).

Kapillaarielektroforeettisten määritysten pitoisuudet on esitetty taulukossa XVII. Anioni- ja kationianalyysien elektroferogrammit on esitetty kuvissa 20 ja 21. Kapillaarielektroforeesilla kloridin pitoisuudeksi saatiin 6,67(±22 %) mg/L. Puhtaiden vesien sekoitenäytteestä ei pystytty tunnistamaan fosfaattia, nitriittiä eikä nitraattia kapillaarielektroforeesilla.

Kaliumin pitoisuudeksi määritettiin 0,81 mg/L kapillaarielektroforeesilla. Magnesiumin pitoisuudeksi määritettiin 1,25 mg/L.



Kuva 20. Puhtaiden vesien sekoitenäyte, anionit. Beckman Coulter CE. Analyysin yksityiskohtaiset tiedot on esitetty luvussa 9.3.



Kuva 21. Puhtaiden vesien sekoitenäyte, kationit. Beckman Coulter CE. Analyysin yksityiskohtaiset tiedot on esitetty luvussa 9.3.

Taulukko XVII Kapillaarielektroforeesilla (Beckman Coulter CE) puhtaiden vesien sekoitenäytteestä määritetyt pitoisuudet.

	\bar{x} , mg/L	RSD, %	R^2
Cl ⁻	6,67	22	0,9870
HPO ₄ ²⁻	0	-	0,9908
NO ₂ ⁻	0	-	0,9947
NO ₃ ⁻	0	-	0,9985
SO ₄ ²⁻	4,13	16	0,9905
NH ₄ ⁺	0	-	0,9995
K ⁺	0,81	-	0,9999
Mg ²⁺	1,25	-	0,9997

Kalsiumin ja natriumin pitoisuutta ei voitu määrittää. Kalsium- ja natriumionien detektointiaika oli sama, joten elektroferogrammissa niiden piikit olivat päällekkäin. Ammoniumia puhdasvesinäytteestä ei erottunut.

Kapillaarielektroforeettisten määritysten kalibrointisuorien korrelaatiokertoimet olivat anionien osalta pienempiä verrattuna molempien ionikromatografiin ja liekkiatomiabsorptiospektrometrin tuloksiin. Kationien osalta korrelaatiokertoimet olivat samaa luokkaa.

Sulfaatin pitoisuus määritettiin molemmilla ionikromatografeilla sekä kapillaarielektroforeesilla. Todetaan, että kapillaarielektroforeesilla määritetty pitoisuus (4,13 mg/L) on lähellä IC 1:n pitoisuutta (4,15 mg/L). Kapillaarielektroforeettisten mittausten RSD sulfaattipitoisuuksille oli kuitenkin suuri (16 %).

Veden kovuus määritettiin laskemalla se kalsiumin ja magnesiumin pitoisuuksista yhtälön 8 mukaan.²¹

$$h = 2,497 \cdot i + 4,118 \cdot j \quad (8)$$

jossa	h	veden kovuus, mg CaCO ₃ /L
	i	kalsiumin pitoisuus, mg/L
	j	magnesiumin pitoisuus, mg/L

Vesilaboratorion titraustulos veden kovuudelle on ilmoitettu yksikössä mmol/L. Yhtälön 8 avulla laskettu kovuus voidaan muuttaa samaksi yksiköksi kertoimella

0,01⁶³. Taulukossa XVIII on esitetty eri menetelmillä saadut kalsiumin ja magnesiumin pitoisuudet sekä niistä lasketut veden kovuuden arvot.

Taulukko XVIII Kalsiumin ja magnesiumin pitoisuuksista lasketut veden kovuuden arvot eri yksiköissä. IC 2: MIC-12 EDU.

	Vesilaboratorio	IC 2	FAAS
Ca, mg/L	0,32	1,82	1,84
Mg, mg/L	1,4	0,65	0,65
Ca+Mg, mg/L	1,72	2,47	2,49
mg CaCO ₃	6,56	7,22	7,27
mmol/L	0,066 (0,073)	0,072	0,073

Vesilaboratorion kalsiumin ja magnesiumin pitoisuuksista laskettu kovuus (0,066 mmol/L) on pienempi kuin titraamalla määritetty kovuus (0,073 mmol/L). IC 2:lla määritetyistä kalsiumin ja magnesiumin pitoisuuksista laskettu veden kovuus on lähes sama kuin vesilaboratorion titraustulos. Liekkiatomiabsorptiospektrometrillä määritetyistä pitoisuuksista laskettu tulos on sama kuin vesilaboratorion titraustulos.

Jätevesistä määritettiin kapillaarielektroforeesilla samat anionit ja kationit kuin puhdasvesinäytteistä (taulukko XIX). Anionimäärityksissä näytteet laimennettiin 20- ja 50-kertaisesti. Kationimäärityksissä näytteet laimennettiin 10-kertaisesti. Kationeista ainoastaan kaliumin pitoisuus saatiin määritettyä kapillaarielektroforeesilla. Kaliumin pitoisuudeksi määritettiin 30,8 mg/L ($R^2=0,9999$).

Taulukko XIX Kapillaarielektroforeesilla (Beckman Coulter CE) jätevesien sekoitenäytteestä määritettyjen anionien pitoisuudet.

	1:50		1:20		R^2
	\bar{x} , mg/L	RSD, %	\bar{x} , mg/L	RSD, %	
Cl ⁻	0	-	53	39	0,9921
HPO ₄ ²⁻	230	14	320	13	0,9963
NO ₂ ⁻	0	-	0	-	0,9813
NO ₃ ⁻	0	-	0	-	0,9824
SO ₄ ²⁻	1100	13	1300	15	0,9935

Kapillaarielektroforeettisesti jätevesien sekoitenäytteestä erottui anioneista fosfaatti ja sulfaatti. Fosfaatin pitoisuudeksi määritettiin 230 mg/L (laimennus 1:50) ja 320 mg/L (laimennus 1:20). Sulfaatin pitoisuudeksi määritettiin 1100 mg/L (1:50) ja 1300 mg/L (1:20).

Jätevesien pitoisuuksien *RSD*:t ovat fosfaatin ja sulfaatin osalta samaa luokkaa kummallakin laimennussuhteella.

11 Virheiden arviointi

Sekoitenäytteet säilytettiin isossa muovikanisterissa jääkaapissa. Näytteiden analysointi suoritettiin kolmen kuukauden aikana. Ionikromatografiset ja kapillaarielektroforeettiset analyysit tehtiin puhtaiden vesien osalta stabiloimattomasta näytteestä, joten ajan kuluessa sekoitenäytteen koostumus on voinut muuttua. Näytteen sekoittamisen jälkeen kanisterista otettiin tietty määrä näytettä lasidekkaan tai mittapulloon, josta näyte otettiin syöttöruiskulla.

Ionikromatografisissa määrittelyissä huomattiin, että Millipore-vedestä aiheutui kloridikontaminaatiota standardeihin, jos niiden laimennukseen käytettyä vettä ei ollut juoksutettu aamulla riittävästi.

Kapillaarielektroforeesin tietokoneohjelma kirjasi mittaustulokset tietokoneelle. Mittaustuloksista pitoisuudet laskettiin manuaalisesti. Laitteen mittaamien piikkien pinta-alojen rajaaminen tarkasti oli vaikeaa.

Systemaattiset virheet minimoitiin toistamalla jokaisen näytteen ja standardin mittausta neljä kertaa. Mittausvirhe arvioitiin suhteellisen standardipoikkeaman (*RSD*) avulla (yhtälö 9).²²

$$RSD = 100 \cdot \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \quad (9)$$

jossa	<i>RSD</i>	suhteellinen standardipoikkeama, %
	<i>s</i>	hajonta, mg/L
	\bar{x}	määritettyjen pitoisuuksien keskiarvo, mg/L

Hajonta *s* laskettiin yhtälön 10 avulla.²²

$$s = \left[\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{0,5} \quad (10)$$

jossa	x	määritetty pitoisuus, mg/L
	n	toistojen lukumäärä

Analyysilaitteilla määritettiin standardisuorat jokaisella mittauskerralla. Standardisuurien korrelaatiokerrointen keskiarvojen avulla arvioitiin mittaustulosten tarkkuutta. Suurin korrelaatiokerrointen keskiarvo (0,9992) on IC 2:lla (MIC-12 EDU). Ionikromatografisten laitteiden yhdistetty keskiarvo on 0,9986, joka on lähes sama kuin liekkiatomiabsorptiospektrometrin keskiarvo (0,9987). Pienin korrelaatiokerrointen keskiarvo (0,9891) on jätevesinäytteen kapillaarielektroforeettisilla mittauksilla. Puhdasvesinäytteen korrelaatiokerrointen keskiarvo kapillaarielektroforeesilla oli 0,9951. Kapillaarielektroforeesilla määritettyjä pitoisuuksia ei voida pitää kovinkaan tarkkoina.

12 Vertailu

Vesilaboratoriossa määritetään puhdas- ja jätevesinäytteistä paljon erilaisia komponentteja (taulukot I, II ja IV). Vertailun tavoitteena on muodostaa kokonaiskuva eri vaihtoehtojen hyvistä ja huonoista puolista.

Taulukossa XX on esitetty vesilaboratorion analyysitulosten lisäksi kaikilla neljällä analyysilaitteella määritetyt pitoisuudet tutkituille alkuaineille ja molekyyille.

Eri ionikromatogafeilla määritettyjen kloridipitoisuuksien ero vesilaboratorion tuloksesta (7,6 mg/L) oli suuri. Kapillaarielektroforeesilla määritetty kloridipitoisuus (6,67 mg/L) on lähempänä vesilaboratorion määritystulosta kuin ionikromatografiset analyysitulokset.

Puhdasvesinäytteessä ei erottunut fosfaattia (HPO_4^-) ionikromatografisesti eikä kapillaarielektroforeettisesti. Vesilaboratorion määrityksen mukaan pitoisuus oli alle 0,01 mg/L, joten tulokset ovat keskenään yhdensuuntaiset.

Vesilaboratoriossa spektrofotometrisesti määritetty rautapitoisuus (0,02 mg/L) sisältää sekä Fe^{2+} että Fe^{3+} -ionit. Vesilaboratoriossa alumiinin pitoisuudeksi saatiin 0,01 mg/L ja silikaatin pitoisuudeksi 0,84 mg/L.

Taulukko XX Puhtaiden vesien sekoitenäytteestä määritetyt alkuaine- ja molekyyli- ja ionipitoisuudet (mg/L). IC 1: DX-120, IC 2: MIC-12 EDU. Vesilaboratorion pitoisuudet on määritetty nykyisin käytössä olevilla menetelmillä.

	Vesilaboratorio, mg/L	IC1, mg/L	IC 2, mg/L	FAAS, mg/L	CE, mg/L
Cl ⁻	7,6	5,52	5,39		6,67
HPO ₄ ²⁻	<0,01	0	0		0
Fe	0,02			0	
Al	0,01			0	
Na ⁺	2,6		2,56	3,19	
K ⁺	0,53		0,49	0,58	0,81
Ca ²⁺	<0,8(0,32)		1,83	1,84	
Mg ²⁺	1,4		0,65	0,65	1,25
Mn ²⁺	<0,05			0,01	
SiO ₂	0,84			-	

Ionikromatografisesti määritetyt natriumin ja kaliumin pitoisuudet (2,56 mg/L ja 0,49 mg/L) ovat samaa suuruusluokkaa vesilaboratorion tulosten (Na⁺ 2,6 mg/L ja K⁺ 0,53 mg/L) kanssa. Kapillaarielektroforeesilla määritetty kaliumpitoisuus (0,81 mg/L) poikkeaa selvästi sekä vesilaboratorion pitoisuudesta että IC 2:lla ja liekkiatomiabsorptiospektrometrillä (0,58 mg/L) saaduista tuloksista.

Puhdasvesinäytteestä IC 2:lla määritetyt magnesiumin ja kalsiumin pitoisuudet (0,65 mg/L ja 1,83 mg/L) poikkesivat vesilaboratorion tuloksista (1,4 mg/L ja 0,32 mg/L). Kapillaarielektroforeesilla magnesiumin pitoisuudeksi saatiin 1,25 mg/L. Tulos on lähempänä vesilaboratorion pitoisuutta kuin IC 2:lla tai liekkiatomiabsorptiospektrometrillä määritettyjä pitoisuuksia. Mangaanipitoisuus on samansuuntainen vesilaboratorion määrittystuloksen (alle 0,05 mg/L) kanssa.

Vesilaboratorion nykyisten raudan, alumiinin ja silikaatin analyysimenetelmien pitoisuuksien määrittämissä rajat (taulukot XXI ja XXII) ovat pienempiä kuin liekkiatomiabsorptiospektrometrillä. Myöskään vesilaboratorion käyttämiin raja-arvoihin ei päästy liekkiatomiabsorptiospektrometrillä.

Vesilaboratorion nykyisten kuukausianalyysien määrittämissä raja-arvot (taulukko XVII) saavutetaan ionikromatografisilla määrittämissä kloridin ja fosfaatin sekä natriumin, kaliumin, kalsiumin ja magnesiumin osalta.

Taulukko XXI Vesilaboratorion nykyisten päiväanalyysien pitoisuuksien raja-arvoja ja menetelmien määrittämissä alueita. Raja-arvot vaihtelevat vesinäytteestä riippuen. S: UV-Vis-spektrofotometria

Analyysi	Raja-arvo, mg/L	Määrittämissä, mg/L	Menetelmä
Fe, mg/L	<0,2	0,01	S
SiO ₂ , mg/L	<0,01/<0,05/ <0,03/<1,0	0,01	S
Al, mg/L	<0,1/<0,2	0,01	S

Taulukko XXII Vesilaboratorion nykyisten kuukausianalyysien raja-arvopitoisuudet ja menetelmien määrittämissä alueet. S: UV-Vis-spektrofotometria, T: titraus, F: liekkifotometria.

Analyysi	Raja-arvo, mg/L	Määrittämissä, mg/L	Menetelmä
Fe	<0,02/<0,2	0,01	S
SiO ₂	<0,01	0,01	S
Al	--	0,01	S
HPO ₄ ⁻	<0,10	0,10	S
Cl ⁻	--	0,4	T
Mn	<0,05	0,05	S
Na	<0,01	0,01	F
K	--	0,01	F
Ca	--	0,8	T
Mg	--	0,5	T

Alustavan vertailun lisäksi huomioon otettiin laitteiden ja menetelmien huollontarve, laitteen käytön helppous rutiinityöskentelyssä, menetelmän luotettavuus ja tarkkuus sekä laitteen ja näytteiden valmisteluun kuluva aika. Suuntaa antava vertailu on esitetty taulukossa XXIII.

Taulukko XXIII Analyysilaitteiden vertailu. 1: Investointikustannukset 2: Käyttökustannukset 3: Käyttöturvallisuus 4: Menetelmän yksinkertaisuus 5: Huollontarve 6: Laitteen käytön helppous 7: Menetelmän luotettavuus ja tarkkuus 8: Säättö- ja esikäsitteilyaika

Laite/Menetelmä	1	2	3	4	5	6	7	8	+/-
IC	+	+	+	+	+	+	++	+	+9
FAAS	+	-	--	+	+	+	++	+	+4
CE	-	++	++	+	+	-	+	+	+6

Ionikromatografi kalibroidaan analysoitavien ionien suhteen jokaisella analysointikerralla. Jokaisen käyttökerran jälkeen kolonni huuhdellaan, jotta sinne ei kerry ylimääräisiä partikkeleita. Kolonnin toimivuutta voidaan seurata kalibroinnin avulla. Kolonnin vaihtaminen uuteen on yksinkertaista. Tietokoneen avulla laitteen hallitseminen on yksinkertaista. Koko analyysi on mahdollista toteuttaa automaattisesti näytteiden syötöstä tulosten kirjautumiseen tietokoneelle. Ionikromatografilla menetelmien muokkaaminen on mahdollista suhteellisen yksinkertaisilla laitesäädöillä, kuten kolonnin tai eluentin vaihdolla.

Liekkiatomiabsorptiospektrometri kalibroidaan jokaisen alkuaineen suhteen jokaisen näytesarjan yhteydessä. Laitteen käyttö vaatii huolellisuutta, koska liekin yläpitoon käytetään kaasuja. Onttokatodilamppujen käsittelyssä on oltava huolellinen, ettei sormista siirry jälkiä lampun pintaan. Tilan riittävästä tuuletuksesta on huolehdittava laitteen käytön aikana. Näytteiden syöttö on mahdollista automatisoida, mutta kaasujen ja liekin takia laitetta ei pidä jättää tarkkailematta analyysien ajaksi.

Kapillaarielektroforeesi kalibroidaan jokaisen määrityksen yhteydessä. Laite on automaattinen näytteen syöttämisestä mittaustulosten kirjaamiseen tietokoneelle.

13 Yhteenveto

Työn tavoitteena oli arvioida Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan vesilaboratoriossa käytössä olevia seuranta-analyysimenetelmien käytettävyyttä ensisijaisesti puhtaiden vesien osalta. Tavoitteena oli myös verrata nykyisin käytössä olevia menetelmiä uusiin. Alkuaine- ja molekyyliipitoisuudet mitattiin kullakin laitteella sekoitenäytteistä, koska siten saatiin tutkittua näytematriisin soveltuvuus eri

laitteille. Analyysitulosten vertailu eri laitteiden välillä oli myös selkeää yhden referenssinäytetyypin perusteella.

Päivittäisiä titrausanalyysijä voidaan tehostaa ja nopeuttaa automaation avulla. Lisäksi samaan laitteistoon voidaan yhdistää usean parametrin määrittäminen. Alkaliteetin määrittäminen titraamalla voidaan automatisoida sekä yhdistää lämpötila-, pH- ja johtokyky mittauksiin. Vesilaboratoriossa analysoitavien ammonium-, kalsium-, kalium- ja natriumionien pitoisuuksien sekä veden kovuuden mittaamiseen on saatavilla myös spesifisiä ionielektrodeja, joissa on sisäänrakennettu referenssielektrodi. Sisäänrakennetun elektrodin etuja ovat vertailuelektrodin sekä täyttöliuoksen tarpeettomuus, hyvä kuivumisen kestävyys ja pitkä käyttöikä.

Puhtaiden voimalaitosvesien päiväanalyyseistä alumiini- ja rautapitoisuuksia ei voida määrittää liekkiatomiabsorptiospektrometrillä, koska laitteella ei voida määrittää pieniä pitoisuuksia. Alumiinin, raudan ja silikaatin pitoisuuksien määrittäminen on mahdollista suorittaa virtausinjektioanalyysillä⁶⁴. Virtausinjektioanalyysiä käytetään yleisimmin nitriitin, nitraatin, kokonaistypen, ammoniakkin, fosfaatin ja kokonaisfosforin määrittämiseen erilaisista vesistä, joten se soveltuu myös jätevesien analysointiin vesilaboratoriossa. Laitteella on mahdollista määrittää enintään viiden eri alkuaineen tai molekyylin pitoisuutta.

Kuukausianalyyseistä ionikromatografilla voidaan määrittää kloridi- ja fosfaattipitoisuudet anionikolonilla sekä natrium-, kalium-, kalsium- ja magnesiumipitoisuudet kationikolonilla. Natriumin, kaliumin, kalsiumin ja magnesiumin pitoisuudet voidaan määrittää myös liekkiatomiabsorptiospektrometrillä. Kaliumin ja magnesiumin pitoisuudet voidaan määrittää myös kapillaarielektroforeesilla. Natriumin ja kalsiumin pitoisuuksia ei voida määrittää kapillaarielektroforeesilla, koska niiden migraatioaika on sama eivätkä ne erotu toisistaan.

Mangaanipitoisuuden määrittämisessä käytetään ns. erikoisliuosta, joka sisältää elohopeaa ja hopeaa sekä typpi- ja ortofosforihappoja, jotka vaativat erityistä huolellisuutta sekä analysoinnissa että jätteiden käsittelyssä. Mangaanipitoisuus on mahdollista määrittää liekkiatomiabsorptiospektrometrillä, ionikromatografilla, kapillaarielektroforeesilla ja virtausinjektioanalyysillä.

Vesilaboratoriossa on tällä hetkellä käytössä kolme pikamenetelmää. Yhdessä analyysissä käytetään ampullia happipitoisuuden määrittämiseksi, toisessa käytetään taskukalorimetriä klooripitoisuuden määrittämiseen ja kolmannella määritetään amiinipitoisuus titrauksen avulla. Pikamenetelmät ovat nopeita tehdä, kun kyseessä on yksi tai kaksi näytettä. Pikamenetelmien avulla on mahdollista analysoida useiden muidenkin tehtaan laboratoriossa määritettävien aineiden pitoisuudet puhtaista vesistä. Se ei kuitenkaan ole ajan käytön suhteen kannattavaa analysoitavien näytteiden suuren määrän takia. Amiinipitoisuuden määrittämisessä käytettävä menetelmässä värinmuutos on hidaskäyttöinen ja analyysin määrittämisalue on laaja (0-120 mg/L). Määrittämisellä saatu tulos on yleensä 1 mg/L. Vaihtoehtona amiinipitoisuuden määrittämiselle on esimerkiksi ampullimenetelmä, jossa määrittämisalue on 0-1 mg/L. Jäännöskloori määritetään nykyisin toimivalla ja tarkoituksenmukaisella menetelmällä eikä sitä evaluoitu tässä työssä.

Automaattisella näytteensyötöllä varustettuna kaikki kolme kokeellisessa osassa tutkittua menetelmää vaativat analyysin tekijän huomion lähinnä vain laitteen käynnistämisen ja näytteiden esikäsittelyn aikana. Vesilaboratoriossa nykyisin määritettävillä alkuaineilla ja molekyyleillä on erilaiset määrittämenetelmät. Ionikromatografian käyttö kuukausianalyysissä on yksinkertaista ja se nopeuttaa analyysijärjestystä. Vesilaboratoriossa olevaan ionikromatografiin (DX-1000) voi hankkia sekä anionien että kationien määrittämiin soveltuvat kolonnit. Kyseisessä laitemallissa ei ole mahdollista pitää molempia kolonneja rinnakkain asennettuna, joten kolonnin vaihto menetelmää muuttaessa vie aikaa.

Laitteiden vertailun täydentämiseksi puhtasvesinäytteestä voisi vielä analysoida kationit DX-120- ionikromatografilla. Puhtaiden voimalaitosvesien rauta-, mangaani- ja amiinipitoisuuksien määrittämisestä ionikromatografisesti voisi tutkia. Kapillaarielektroforeesilla olisi hyvä tehdä lisätutkimuksia puhtaiden vesien natriumin ja kalsiumin erotuksen sekä jätevesistä määritettävien typen ja fosforin komponenttieroituksen osalta.

LÄHTEET

- 1 Juoma- ja talousveden tutkimusmenetelmät, Elintarviketutkijain seura ry, Keskuskirjapaino, Helsinki 1969.
- 2 ETY Raportti 15/1985: Keskipaineisten höyryvoimalaitosten vesikemian valvonta- ja analyysiohjeet, Energiataloudellinen Yhdistys, EKONO Oy, Helsinki 1985.
- 3 Kiimalainen, Jorma: Kattilaveden käsittely Stora Enso Oyj Heinolan Flutingtehdas, 1992.
- 4 Stora Enso Oyj:n intranetin työohjeet/Voimalaitos.
- 5 Ora, M., Tutkimussuunnitelma, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas, 16.2.2009.
- 6 Hunt, D., T., E., Wilson, A., L., *The Chemical Analysis of Water: general principles and techniques*, 2.painos, Alden Press, Oxford, 1986, s. 378.
- 7 Laboratorioanalyysit 4. Mitta-analyysi eli volumetria, Opetushallitus, http://www.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/kuvat/analyysimenetelmat_4_2b.gif, viitattu 30.3.2010
- 8 Dean, J., A., *Flame Photometry*, McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1960, s. 3.
- 9 Willard, H., H., Merritt, L., L., Jr., Dean, J., A., Settle, F., A., Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, 7.painos, Wadsworth, Belmont, California, 1988.
- 10 Fritz, J., S., Schenk, G., H., *Quantitative Analytical Chemistry*, 5. painos, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1987, s. 331.
- 11 *The Testing of Water*, E. Merck Darmstadt 1974.
- 12 Hyxo Oy, Visuaaliset testit, <http://www.hyxo.fi/fi/tuotteet/g/laboriolaitteet/kyveti-ja-pikatestit/307/visuaaliset-testit>, viitattu 30.3.2010.
- 13 Water Analysis Testing Kits Overview, <http://www.galgo.co.uk>, viitattu 25.8.2009.
- 14 Chemetrics Inc., Products, Oxygen (dissolved), Instructions, <http://www.chemetrics.com/Oxygen+%28dissolved%29/Visual+Kits/K-7599>, viitattu 30.3.2010.

- 15 Test Kit Reference Guide, <http://www.hach.com/hc>, viitattu 25.8.2009.
- 16 U-Technology Supply co., Solutions for Water Analysis, <http://www.utech-instrument.com/images/ColorimeterC401.jpg>, viitattu 2.3.2010.
- 17 Laboratorion työohje, Alkaliteetti määrittäminen, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 18 Questions and Answers: Oxygen Scavengers, Nalco, <http://www.onlinewatertreatment.com/literature/Nalco/docs/B-116.pdf>, viitattu 25.8.2009.
- 19 Laboratorion työohje, ELIMIN-OX määrittäminen, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas
- 20 Bruttel, P., A., Seifert, N., Analysis of water samples and water constituents with Metrohm instruments, Metrohm, Herisau, 2007.
- 21 Laboratorion työohje, Kaliumpermanganaattikulutuksen määrittäminen, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 22 American American Public Health Association, *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed, Port City Press, Baltimore, Maryland, USA.
- 23 Ympäristöhallinto, Vesihuolto, Kaivovedestä tutkittavat aineet ja ominaisuudet, <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=13095&lan=fi#10>, viitattu 30.3.2010.
- 24 Laboratorion työohje, Kokonaiskovuus, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 25 Laboratorion työohje, Kalsiumin määrittäminen, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 26 Laboratorion työohje, Kokonaiskovuuden määrittäminen magnesium ja kalsium, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 27 Laboratorion työohje, Vapaan hiilidioksidin määrittäminen, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 28 SFS: 3043: Veden alumiinin määrittäminen. Fotometrinen menetelmä, 1978.

- 29 Laboratorion työohje, Silikaatin määrittäminen, Stora Enso oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 30 Laboratorion työohje, Raudan määrittäminen, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 31 Laboratorion työohje, Fosfaatin määrittäminen, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 32 College of Engineering, Purdue University, Free Ammonium-Nirtrogen Calculation & Information, <http://cobweb.ecn.purdue.edu/~piwc/w3-research/free-ammonia/nh3.html>, viitattu 30.3.2010.
- 33 Laboratorion työohje, Ammoniakin määrittäminen, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 34 Laboratorion työohje, Mangaani, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 35 Laboratorion työohje, Kloorin määrittäminen Hach-taskukolorimetrillä, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 36 Vidqvist, M., Kattilavesikemikaalit – hydratsiini, ammoniakki vai amiini?, Promaint, 2 (2008) 26-29.
- 37 Laboratorion työohje, Polyamiinitesti, Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas.
- 38 Työterveyslaitos, OVA-ohje, Metyleenikloridi, <http://www.ttl.fi/internet/ova/metylklo.html#ots2>, viitattu 30.3.2010.
- 39 SFS-EN 1189: Veden fosfaatin määrittäminen, 1997.
- 40 SFS 5505: Jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen määrittäminen. Modifioitu kjeldahlmenetelmä, 1988.
- 41 Van Loon, J., C., Chemical Analysis of Inorganic Constituents of water, CRC Press, Boca Raton, Florida USA, 1985.
- 42 Small, Hamish: *Ion Chromatography*, Plenum Press, New York, 1989.
- 43 Science Education Resource Center, Carleton College, Microbioal Life: educational Resources, Ion Chromatography, http://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/biogeochemical/ic.html, viitattu 31.3.2010.

- 44 Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Ion Chromatography,
http://english.gyig.cas.cn/rs/fs/200908/t20090813_31642.html, viitattu 31.3.2010.
- 45 Dionex, Anions, Overview, <http://www.dionex.com/en-us/markets/environmental/water-analysis/ground-surface/anions/lp-79736.html>, viitattu 30.3.2010.
- 46 Jackson, P., E., Weigert, C., Pohl, C., A., Saini, C., Determination of inorganic anions in environmental waters with a hydroxide-selective column. *J. Chromatogr. A*, **884** (2000) 175-184.
- 47 Fritz, James, S., Schenk, George, H., *Quantitative Analytical Chemistry*, 5. painos, Prentice Hall Englewood Cliffs, New Jersey 1987, s.409.
- 48 High Performance Capillary Electrophoresis- An Introduction, Hewlett Packard Company, 1992.
- 49 Beckman coulter, Literature, Primers, Introduction to Capillary Electrophoresis,
<http://www.beckmancoulter.com/literature/Bioresearch/360643-CEPrimer1.pdf>, viitattu 31.3.2010.
- 50 Unimicro Technologies, Images,
http://www.unimicrotech.com/images/CEC_31.gif, viitattu 30.3.2010.
- 51 The Baltic University, Environmental Science, Chapter 12 Metal Flows and Environmental Impact,
http://www.balticuniv.uu.se/environmentalscience/ch12/Fig12_21.gif, viitattu 2.3.2010.
- 52 The University of Adelaide, Department of Chemistry, Images,
<http://www.chemistry.adelaide.edu.au/external/soc-rel/content/images/icp-sche.png>, viitattu 2.3.2010.
- 53 *Studies in Analytical Chemistry*, Vol 2: The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport, Elsevier & Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981, s. 2.

- 54 Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Chemistry, <http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/echem/graphics/ise-sche.gif>, viitattu 2.3.2010.
- 55 Midgley, D., Torrance, K., *Potentiometric Water Analysis*, 2. painos, Wiley&Sons, Chichester, 1991.
- 56 Ruzicka, J., Hansen, E., H.: *Flow Injection Analysis*, 2nd ed., John Wiley&Sons, USA, 1988.
- 57 Åbo Akademi, Laboratoriet för analytisk kemi, <http://web.abo.fi/fak/ktf/ank/Graphics/Research/Flow1.gif>, viitattu 2.3.2010.
- 58 Stenberg, H., Dionex 1000 ionikromatografien käyttö Heinolan Flutingtehtaan jätevesi- ja recoverynäytteiden anionimäärityksissä, 2008.
- 59 Fukushi, K., Ito, H., Kimura, K., Yokota, K., Saito, K., Chayama, K., Takeda, S., Wakida, S., Determination of ammonium in river water and sewage samples by capillary zone electrophoresis with direct UV detection. *J.Chromatogr. A* **1106** (2006), 61-66.
- 60 Rovio, S., Mäntynen, M., Sirén, H., Determination of bromide and potassium in saline groundwaters by capillary electrophoresis without prior dilution. *Applied Geochemistry* **19** (2004) 1331-1337.
- 61 Sirén, H., Väntsi, S., Environmental water monitoring by capillary electrophoresis and result comparison with solvent chemistry techniques. *J.Chromatogr. A* **957** (2002) 17-26.
- 62 Hiissa, T., Sirén, H., Kotiaho, T., Snellman, M., Hautojärvi, A., Qualification of anions and cations in environmental water samples; Measurements with capillary electrophoresis and indirect-UV detection. *J. Chromatogr. A* **853** (1999) 403-411.
- 63 Keski-Pohjanmaan Ammattikorkeakoulu, Kari Pieniniemi, Kurssit: kemia, <http://ylivieska.cop.fi/karip/kemia/03ISO14/vesikemian%20perustee t.pdf>, viitattu 30.3.2010.
- 64 Lachat Instruments, Applications, Lachat Methods List, <http://www.lachatinstruments.com/applications/methods.asp>, viitattu 9.3.2010.

LIITTEET

- LIITE I Ionikromatografien 1 (DX-120) kalibroitisuus
- LIITE II Ionikromatografien 2 (MIC-12 EDU) kalibroitisuus
- LIITE III Liekkiatomiabsorptiospektrometrin kalibroitisuus (esimerkit)
- LIITE IV Kapillaarielektroforeesin kalibroitisuus