

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

LUT Kemia

Soveltavan kemian laboratorio

Kandidaatin työ

**SILIKAATIN ANALYYTTINEN MÄÄRITYS
VESILIUOKSISTA**

Tatu Kupiainen

10.6.2011

Symboliluettelo

A	absorbanssi	-
c	konsentraatio	g/L
f	laimennuskerroin	-
l	valon kulkema matka näytteessä	m
m	jauhetun hartsin massa	g
V	suodoksen tilavuus	ml
ε	molaarinen absorptiokerroin	L/(mol*m)

SISÄLLYS

1 Johdanto	1
2 Pii	1
2.1 Silikaatit	2
2.1.1 Silikaattien vesiliuokset	3
2.1.2 Silikaatit teollisuusvesissä	4
3 Silikaatin määrittäminen	4
4 Analyttiset määrittämissuomenetelmät	4
4.1 UV-Vis-spektrofotometria	5
4.1.1 Silikaatin spektrofotometrinen määrittäminen	7
4.1.2 Silikaatin spektrofotometrinen määrittäminen merivedestä	7
4.1.3 Hartsin silikaattipitoisuuden määrittäminen	8
4.2 Induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria	9
4.2.1 Silikaatin määrittäminen ICP-AES:llä	11
4.2.2 Meriveden silikaattipitoisuuden määrittäminen	12
4.3 Liekkiatomiabsorptiospektrometria	14
4.3.1 Silikaatin määrittäminen liekkiatomiabsorptioon avulla	16
4.4 Korkean erotuskyvyn nestekromatografia	17
4.4.1 Silikaatin määrittäminen HPLC:llä	18
5 Menetelmien vertailu	21
6 Kokeellinen osio	23
6.1 Spektrofotometrinen menetelmä	23
6.2 ICP-AES -menetelmä	25
7 Virheiden arviointi	27
8 Tulosten käsittely	28
Viitteet	29
Liitteet	

1 Johdanto

Tutkimuksen tarkoituksena on tarkastella analyttisiä silikaatin määrittämenetelmiä. Tutkimuksessa keskitytään erityisesti kvantitatiiviseen silikaattien määrittämiseen vesiliuoksista.

Työn kirjallisuusosassa selvitetään silikaattien määrittämiseen käytettäviä vesianalyysimenetelmiä. Määrittämenetelmiä tutkitaan ensin yleisellä tasolla ja tutustutaan niiden toimintaperiaatteisiin. Eri menetelmistä tutkitaan niiden soveltuvuutta silikaattianalyysiin, lisäksi tutkitaan niiden erilaisia käyttösovelluksia ja ominaisuuksia. Lopuksi vertaillaan eri menetelmien määrittärajaja ja määrittäsvälejä.

Kokeellisessa osassa on tutkittu ioninvaihtohartsien silikaattipitoisuuksia. Hartsinäytteet tutkittiin kahdella eri menetelmällä. Ensimmäinen menetelmä on spektrofotometrinen määrittä, joka on suoritettu standardien DL-1002 ja DL-4001 mukaisesti ja ne löytyvät liitteistä 1 ja 2. Toisena menetelmänä käytettiin ICP-AES -menetelmää, joka kirjallisuusosassa todettiin parhaaksi tarkkuuden ja helppokäyttöisyyden perusteella. Ioninvaihtohartsinäytteet tutkimukseen tulivat Finex Oy:ltä.

2 Pii

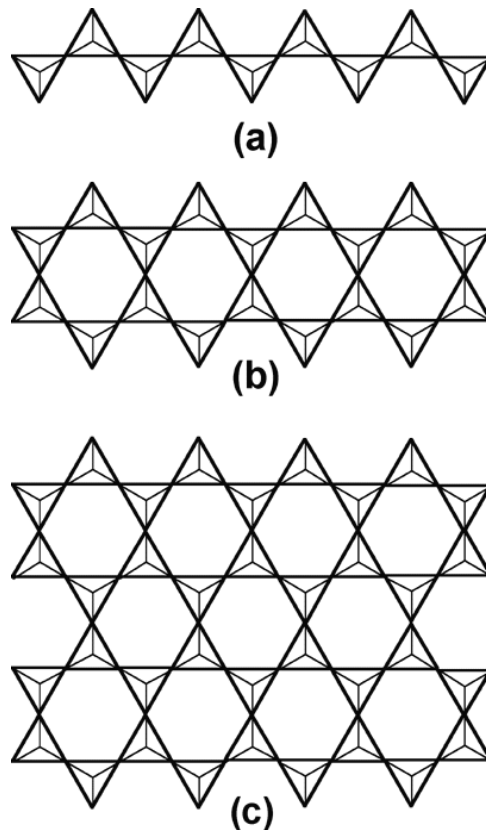
Pii on maankuoren toiseksi yleisin alkuaine. Sitä on noin 27,2 %. Se esiintyy luonnossa yleisimmin kvartsina, SiO_2 , sekä silikaatteina, mutta ei puhtaana alkuaineena. Piitä voidaan valmistaa pelkistämällä piioksidia sähköuunissa yhdessä hiilen kanssa. Erittäin puhdasta piitä voidaan valmistaa vyöhykesulatusmenetelmällä. Erittäin puhtaita piin seoksia käytetään erityisesti elektroniikkateollisuudessa. [1]

Pii pystyy muodostamaan neljä kovalenttista sidosta, kuten hiili. Pii muistuttaa kemiallisilta ominaisuuksiltaan hiiltä, mutta suurin ero niiden välillä on Si-Si -sidoksen sidosenergia, joka on selvästi pienempi kuin vastaavalla C-C -sidoksella. Pii muodostaa puhtaana tetraedrisen hilarakenteen, joka on

samankaltainen kuin timantilla. Tästä syystä se voi muodostaa monia erilaisia yhdisteitä eri alkuaineiden kanssa. Piin käyttökohte on erityisesti lasi-, elektroniikka- ja sementtiteollisuudessa. [1]

2.1 Silikaatit

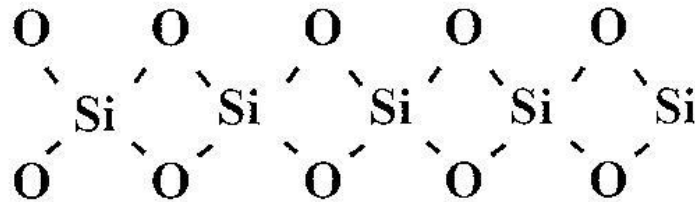
Silikaatit ovat piihappojen suoloja. Ne muodostuvat piin ja hapen yhdisteistä, joiden lisäksi niissä voi olla metalleja ja vetyä. Silikaatteja on runsaasti maaperässä ja ne koostuvat SiO_4^{4-} -yksiköistä. Silikaatit muodostavat luonnossa mineraaleja, joissa SiO_4^{4-} -yksiköt toistuvat ja muodostavat polymeerisen materiaalin. Piin muodostamia rakenteita on esitelty kuvassa 1. Monet metallit esiintyvät luonnossa silikaatteina, nämä mineraalit ovat erittäin tärkeitä kaivosteollisuudessa. [2]



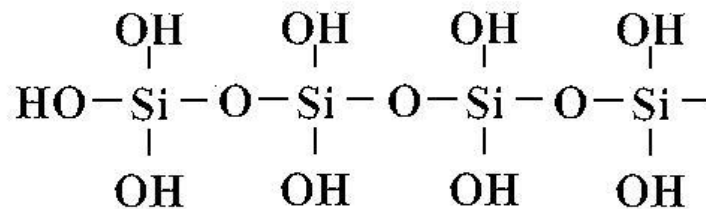
Kuva 1. Silikaattien erilaisia rakennemuotoja ovat ketju (a), nauha (b) ja verkko (c). [3]

2.1.1 Silikaattien vesiliuokset

Monet piin ja hapen yhdisteet eli piioksidit ovat jonkin verran veteen liukenevia. Niiden runsaan esiintymisen vuoksi lähes kaikissa luonnonvesissä on hieman silikaatteja. Silikaatit esiintyvät vedessä liuenneina ja kolloidisina yhdisteinä. Silikaatti polymeroituu helposti itsensä kanssa, jolloin empiirinen kaava on muotoa $(\text{SiO}_2)_n$. Yleinen malli ei kuvaa silikaattien vesiliuoksia täydellisesti, sillä pii voi muodostaa myös Si–Si -sidoksia. Kuvassa 3 on esitetty silikaatin oletettu polymeerirakenne vesiliuoksessa. [2]



Kuva 2. Silikaatin yleinen kaava vesiliuoksissa. [2]



Kuva 3. Silikaatin polymeerirakenne vesiliuoksissa. [2]

Näytteen silikaattien ollessa kolloidisessa muodossa spektrofotometrisellä määrityksellä saadaan virheellisiä tuloksia. Tästä syystä rakenne pitää rikkoa kuumentamalla. Silikaattipitoista näytettä kuumennetaan yli 4 tuntia lämpötilassa 90 °C, jolloin saadaan silikaatit liukenemaan veteen. Liennut silikaatti voidaan määrittää spektrofotometrisesti [19]

2.1.2 Silikaatit teollisuusvesissä

Teollisuuden prosessivesissä on usein silikaattijäämiä, jotka ovat joko tulleet luonnonvesistä tai syntyneet prosessissa. Silikaatit muodostavat kertymiä kierto-vesiprosesseissa laitteiden pinnoille. Näitä kertymiä muodostuu erityisesti rauta-, alumiini-, kalsium- ja magnesiumsuolojen kanssa kattiloiden lämpöpinnoille. Edellä mainitut suolat heikentävät lämmönsiirtokykyä, sillä niiden lämmönjohtokyky on huonompi kuin teräksellä. [4]

3 Silikaatin määrittäminen

Silikaattien kvantitatiivinen määrittäminen on tullut koko ajan tärkeämmäksi. Puolijohde-elektroniikkateollisuus, hydrometallurgia ja teollisuuden vesianalyysit tarvitsevat tarkkaa silikaattien määrittämistä. Teollisuusvesissä silikaatit ovat haitallisia epäpuhtauksia ja niiden poistaminen vedestä tapahtuu usein ioninvaihdolla tai käänteisosmoosilla. [4,5]

Teollisuudessa silikaattipitoisuustasoja tarkkaillaan usein vesianalyysien yhteydessä. Jätevesien käsittelyn ja jätevesien tutkimuksen tavoite on, että liialliset silikaattipäästöt voidaan havaita ennen kuin ne aiheuttavat luonnonvesissä rehevöitymistä. [5]

4 Analyttiset määrittämenetelmät

On olemassa monenlaisia menetelmiä silikaattien analyttiseen määrittämiseen vesiliuoksista. Tässä työssä käsitellään neljää erilaista silikaattien määrittämiseen käytettyä menetelmää. UV-Vis-spektrofotometrinen menetelmä, joka perustuu molekyylin absorboiman valon mittaukseen. Liekkiatomiabsorptiospektrometria (FAAS), joka perustuu kaasumaisten atomien absorptioon. Induktiivisesti kytketty plasma - atomiabsorptiospektrometria (ICP-AES), joka perustuu atomiemiinointiin. Suuren erotuskyvyn nestekromatografia (HPLC), joka perustuu yhdisteiden erottamiseen adsorption ja liukoisuuden perusteella kiinteäaine-nesteavusteisesti.

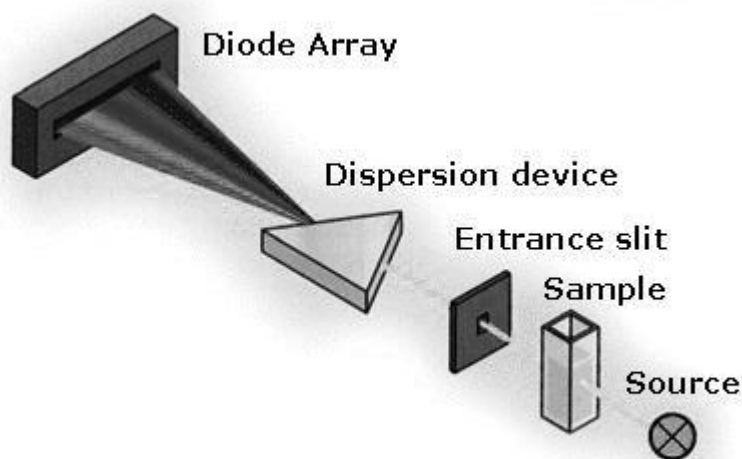
4.1 UV-Vis-spektrofotometria

UV-Vis-spektrofotometria on analyttinen menetelmä, jossa tutkitaan kunkin molekyylin kykyä absorboida valoa tietyllä aallonpituudella. Menetelmässä käytetään yhdisteiden tunnistamiseen ultravioletti- ja näkyvän valon aluetta. Mittausmenetelmä perustuu Lambert-Beerin lakiin, joka on esitetty kaavassa 1. [6]

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

jossa	A	absorbanssi
	ϵ	molaarinen absorptiokerroin
	l	valon kulkema matka näytteessä
	c	absorboivan aineen konsentraatio

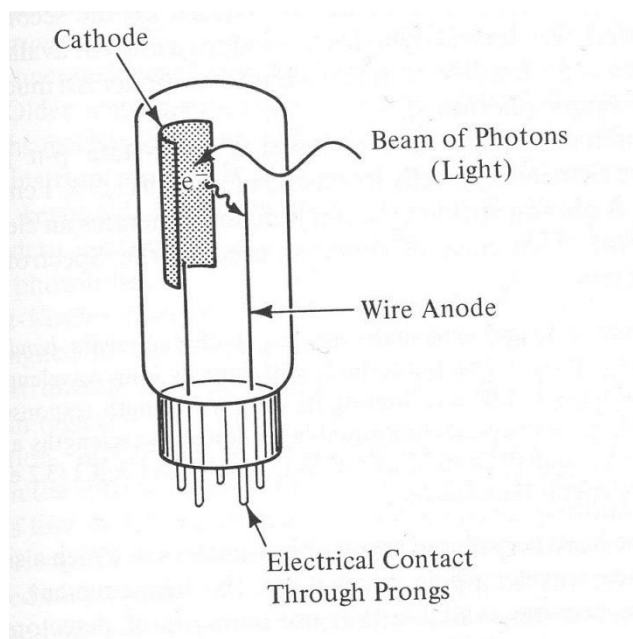
Spektrofotometrin toiminta perustuu säteilyyn, joka ohjataan valonlähteestä näytteeseen. Spektrofotometrissä voidaan käyttää vetylamppua (180–375 nm), deuteriumlamppua (180–400 nm) tai volframilamppua (320–2500 nm). Ultravioletti valon aallonpituus on 100–350 nm ja näkyvän valon aallonpituus 350–700 nm. [6]



Kuva 4. Valon kulku detektorille. [7]

Spektrofotometrissä tutkittava näyte laitetaan kyvetiin, joka on optisissa mittauksissa käytettävä näyteastia. Lampusta tuleva säteily läpäisee näytteen, jolloin osa sen energiasta sitoutuu näytteen molekyyliin eli absorboituu. Molekyyliin sitoutunut energia purkaantuu säteilynä. Molekyylit absorboivat ja emittoivat säteilyä tietyillä aallonpituuksilla, eli yhdisteillä on niille ominainen spektri. Valon kulku valonlähteestä fotodiodille on esitetty kuvassa 4. [12]

Detektoreina spektrofotometrisissä mittauksissa käytetään fotodiodeja. Detektori mittaa absorboituneen valon määrää ja aallonpituutta. Fotodiodin toiminta on esitetty kuvassa 5. Tutkittaessa kvantitatiivisesti tiettyä ainetta näytteestä, vertaillaan eri näytteiden valon läpäisyä samalla aallonpituudella. Näytteen konsentraation ollessa pieni valo läpäisee näytteen hyvin, jolloin myös detektori saa paremman vasteen. Konsentraatiot voidaan laskea Lambert-Beerin lain avulla standardeista. [6]



Kuva 5. Fotodiodi. [6]

4.1.1 Silikaatin spektrofotometrinen määrittäminen

Silikaatin spektrofotometrinen määrittäminen on vanhin silikaatin analyttinen määrittämenetelmä. Tässä tutkimuksessa käydään läpi teollisuuden eniten käyttämä spektrofotometrinen menetelmä, jossa silikaatinäytteen käsittelyllä saadaan aikaan sininen molybdaattikompleksi-ioni. Kompleksi-ioni on havaittavissa spektrofotometrisesti, koska sen absorptioaallonpituus on näkyvän valon alueella. [5]

Silikaatin määrittäminen tapahtuu lisäämällä näytteeseen ammoniummolybdaattia, joka muodostaa happamissa olosuhteissa (pH 1-1,8) α -silikaattimolybdeenihappoa. pH:n ollessa alueella 3,8–4,8 reaktiossa syntyy β -muotoa, jonka absorptio on UV-alueella. Silikaattimolybdeenihappo on väriltään keltaista ja sen määrittäminen onnistuu spektrofotometrillä. Tuote on kuitenkin kohtalaisen nopeasti hajoavaa ja se alkaa menettää väriä noin kahden tunnin kuluttua. Keltaisen silikaattimolybdeenihapon absorptioaallonpituus 410–450 nm. [5,15]

Silikaattimolybdeenihappo pelkistetään aminohappoliuoksella tai tinakloridilla. Seokseen lisätään oksaalihappoa, jotta saadaan poistettua fosfaatin aiheuttama häiriö mittauksissa. Pelkistyessä se muodostaa sinisen kompleksi-ionin, jonka absorptioaallonpituus on 725–882 nm. Pelkistäminen lisää menetelmän tarkkuutta. Silikaatin määrittäminen tällä menetelmällä on 0,010-5,0 mg/l. [4]

4.1.2 Silikaatin spektrofotometrinen määrittäminen merivedestä

Robinsonin ja Spooren artikkeli "Photometric Determination of Silicate in Sea Water" käsittelee spektrofotometristä silikaatin määrittäystä merivesinäytteistä. Artikkelissa vertaillaan tislattua vettä ja meriveden silikaatin määrittäystä toisiinsa. Kokeissa on 100 ml näytteeseen lisätty 4 ml ammoniummolybdaattia ja 0,5 ml 6 M Rikkihappoa. Tutkimuksessa on käytetty 5 cm ja 25 cm kyvettejä spektrofotometrissä mittaustasoina. Taulukossa I on esitetty käytetyn menetelmän tiedot. [15]

Taulukko I. Alkuaineiden pitoisuuksia spektrofotometrisellä menetelmällä.

Alkuaineet	Matriisi ja esikäsittely	Pitoisuudet Konsentraatioalue	Viitenumero
Silikaatti	-Tislattu vesi ja merivesi - Näytteeseen lisätty 4 ml ammoniummolybdaattia ja 0,5 ml 6 M rikkihappoa	0,01-0,3 mg SiO ₂ /l	15

4.1.3 Hartsin silikaattipitoisuuden määrittäminen

Polymeerisiä hartseja käytetään mm. ioninvaihdossa ja kromatografisissa menetelmissä. Hartsien laadunvalvonnassa silikaattipitoisuuksia määritetään, sillä silikaatti liukenee hieman veteen (0,079 g/l). Liennut silikaatti voi olla haitallista laitteistoille. Prosessivesien käsittelyyn tarkoitetuissa ioninvaihtohartseissa silikaattipitoisuus tulisi olla pieni, sillä siitä liennut silikaatti joutuu prosessin vesikiertoon. [18]

Silikaatin määrittäminen hartseista tapahtuu jauhamalla ensin hartsi jauheeksi. Punnettua hartsijauhe liuotetaan muovisessa astiassa 5 %:een natriumkloridiin. Seosta sekoitetaan ja sen jälkeen se suodatetaan suodatinpaperilla. Suodos kerätään ja tutkitaan spektrofotometrisesti. Tarkemmat ohjeet löytyvät standardista DL-4001, joka on liitteessä 1 ja viitteessä. [18]

Spektrofotometrisessä määrittämisessä reaktiivisia pitoisuuksia voidaan kvantitoida niiden vesiliuoksista. Määritettävissä olevat pitoisuudet ilman laimennusta ja 5 cm kyvetillä ovat väliltä 0,005-0,6 mg SiO₂/l. Pitoisuusrajat ovat 1 cm kyvetillä 0,3-3,0 mg SiO₂/l. Menetelmän määrittämissärajat 0,005 mg SiO₂/l. [19]

Ammoniummolybdaatti reagoi, pH:n ollessa 1-2, piin ja fosforin kanssa muodostaen keltaisen kompleksin. Oksaalihappolisäyksellä pyritään poistamaan kaikki fosfaattikompleksit. Menetelmässä käytetty oksaalihapon määrä hajottaa syntyneet fosfaattikompleksi-ionit jopa 20 mg P₂O₅/l pitoisuuteen asti. Vaikka

fosfaattia ei olisi näytteessä, lisätään oksaalihappoa siitä riippumatta analyysiin. Metyylisulfidi pelkistää keltaisen kompleksi-ionin siniseksi yhdisteeksi, jolla on suurempi värivoimakkuus. Värinvoimakkuus on verrannollinen silikaattipitoisuuteen ja se mitataan spektrofotometrillä. [19]

Spektrofotometrillä analysoitaessa näytteitä määrittäminen tehdään myös puhtaalle vesinäytteelle, nollanäytteelle ja vertailunäytteelle. Puhdas vesinäyte on pelkkää milliporevettä. Nollanäyte on silikaatiton vesiliuos, jota käsitellään kuten varsinaiset näytteet. Nollanäytteen avulla asetetaan spektrofotometrin nollakohta. Vertailunäyte on näyte, jonka tarkka silikaattipitoisuus tunnetaan. Tarkemmat ohjeet löytyvät standardista DL-1002, joka on liitteessä 2 ja viitteessä [19].

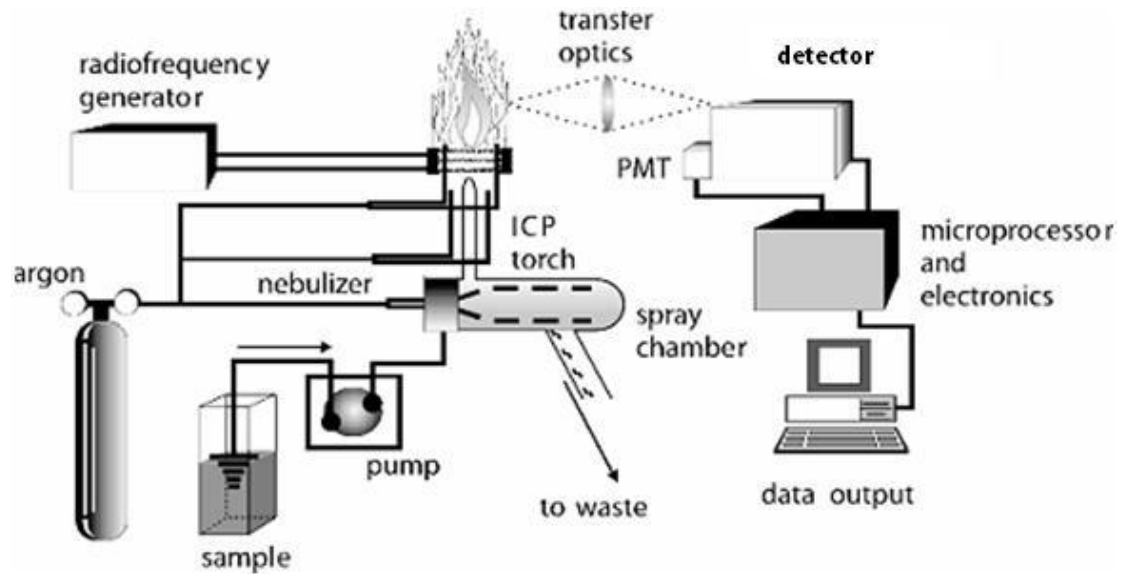
Konsentraatiokalibrointi antaa tulokseksi suodoksen silikaattipitoisuuden. Se ilmoitetaan hartsissa massana hartsikiloa kohden ($\text{mg SiO}_2/\text{kg}$). Pitoisuuksissa alle 1 mg/kg käytetään yhtä merkitsevää numeroa. Tuloksien laskeminen suodoksen konsentraatiosta suoritetaan kaavalla 2. [18]

$$\text{mg SiO}_2/\text{kg} = C * V * f/m \quad (2)$$

jossa	c	mg SiO ₂ /l suodos
	V	suodoksen tilavuus (ml)
	m	jauhetun hartsin massa (g)
	f	laimennuskerroin

4.2 Induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria

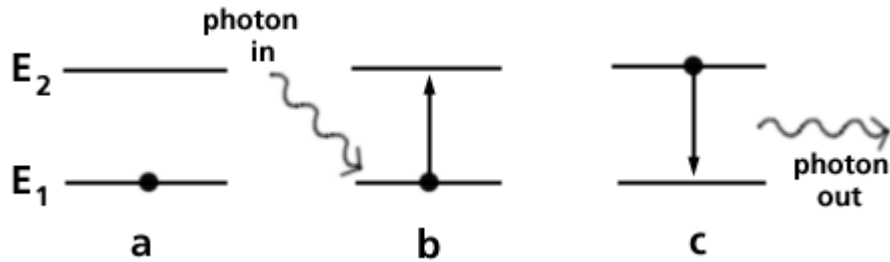
Induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria (ICP-AES) on analyttinen määrittäminen menetelmä, jonka avulla pystytään tarkasti määrittämään monien metallien ja epämetallien konsentraatioita näytteistä. ICP-AES -määrittäminen perustuu atomiemissioon, jossa korkeassa lämpötilassa olevat atomit virittyvät. Viritystilaa pystytään havaitsemaan detektorilla. [6]



Kuva 6. ICP-AES -laitteiston pääosat. [8]

ICP-AES -laitteiston pääosat on esitetty kuvassa 6. Tutkittava näyte syötetään laitteistoon pumpun avulla aerosolina. Se sekoittuu kantajakaasuun, joka on argonia. Kantajakaasuun sekoittumaton näyte poistuu laitteesta. Seos siirtyy systeemissä eteenpäin ja sekoittuu argonplasmaan. [6]

Argonplasma saadaan aikaan induktiokäämien avulla, joiden lämpötila on noin 6000–8500 °C. Plasma muodostuu kvartsiputkessa, joka on jäähdytetty korkean lämpötilan takia. Näytteen atomit tulevat kantajakaasun mukana plasmasoihdulle, jossa kantajakaasuna toimiva argon muuttuu plasmamuotoon. Suuren lämpötilan vuoksi näytteen atomit virittyvät ylemmille energiatasolle, jotka on esitetty kuvassa 7. [6]



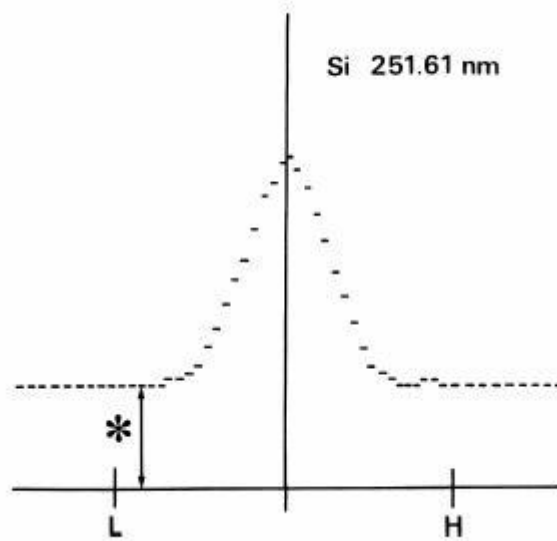
Kuva 7. Säteilyn emittoituminen atomista. (a) Atomi vakio-tilassa, (b) atomi virittyy ulkoisen energian vaikutuksesta ja (c) atomi emittoi fotonin sen ominaistaajuudella. [9]

Plasmasoihdulta tullessa ionit ovat noin 7000 °C lämpötilassa ja virittyneitä. Virittyneet ionit emittoivat säteilyä juuri niille ominaisella taajuudella, jonka avulla eri ionit pystytään erottamaan toisistaan. Emittoituneen säteilyn intensiteetti on verrannollinen tutkittavan aineen konsentraatioon. [6]

4.2.1 Silikaatin määrittäminen ICP-AES:llä

ICP-AES on nopea ja helppokäyttöinen laite silikaatin määrittämiseen vesiliuoksista, koska erillistä esikäsittelyä ei välttämättä tarvita. Laitteistolla saadaan määritettyä piin konsentraatio näytteessä. Konsentraatio saadaan määritettyä, koska piiatomit emittoivat säteilyä aallonpituudella 251,61 nm. Kuvassa 8 on esitetty merivedestä otetun näytteen silikaattipitoisuus. [10,11]

Menetelmässä ensin määritetään laitteistolle kalibrointisuora tarkka konsentraatioisten standardien avulla. Silikaattipitoisesta standardiliuoksesta laimennetaan käyttöliuoksia, joiden konsentraatiot tunnetaan tarkasti. Mitattujen arvojen perusteella piirretään kalibraatiokuvaaja. Sen avulla tietokoneohjelma laskee analysoitavan näytteen silikaattipitoisuuden.



Kuva 8. Piin profiili ICP-AES -analyysissä. Symboli * merkitsee taustakohinan tasoa. L ja H piikin alku ja loppu kohtaa. [10]

4.2.2 Meriveden silikaattipitoisuuden määrittäminen

ICP-AES -menetelmää käytetään silikaattianalyseissa merivesinäytteistä. Menetelmän avulla voidaan silikaatteja määrittää nopeasti ja helposti. ICP-AES -menetelmää käytettäessä silikaatin toteamisraja on 0,0018 mg SiO₂/l. Menetelmässä virherajat ovat 3,2 %, kun pitoisuus on 0,0024 mg/l, 2,0 %, kun 0,009 mg/l ja 1,3 %, kun 0,056 mg/l. [10]

Merivesinäytteet kerätään muoviasioihin, josta näytteet otetaan pienempiin muovisiin näyteastioihin. Näytteet jäädytetään, jotta ne eivät reagoi astian kanssa ennen laboratorioanalyysiä. Taulukossa II on esitelty silikaatin määrittämisessä käytettävät asetukset ICP-AES -laitteistolle. [10]

Taulukko II. ICP-AES käyttöarvot merivesianalyysissä. [10]

Spektrofotometri	Jarrell-Ash ICAP-575 MARK II
taajuus	27.12 MHz
teho (max)	2.5 kW
Sumutin	Cross-flow
Monokromaattori	0.75 m Zerny-Terner
ritilä	1800 uraa/mm
molemminpuolinen lineaarinen hajonta	0.79 nm/mm
sisääntuloaukon leveys	25 µm
ulostuloaukon leveys	25 µm
Aallonpituus	251.61 nm
Liekki	Fassel, Kvartsi

Kazuo Aben ja Yasunori Watanaben artikkelissa ”Determination of silicate in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry” on tutkittu ICP-AES -menetelmän avulla meriveden silikaatti pitoisuuksia Itä-Kiinan merestä. Pintavesinäytteet on otettu kuudella eri tutkimusasemalla muoviasioihin. Syvyysnäytteet on kerätty yhdellä tutkimusasemalla ja ne on kerätty GO-FLO näyteastioihin. Kaikki näytteet siirrettiin näytteenoton jälkeen happopestyihin muoviasioihin, sen jälkeen ne jäädytettiin kuljetuksen ajaksi. [10]

Tutkimuksen tuloksena saatiin tietoa meriveden silikaattipitoisuuksien eroista eri kohdissa Itä-Kiinan merta ja syvyyden vaikutuksesta silikaattipitoisuuteen. Siinä tutkittiin myös eri ICP-AES -laitteparametrien vaikutuksia silikaattien määritykseen. Laitteparametreista tutkittiin kaasunsyötön, syöttötehon, integraatioajan ja jännitteen vaikutuksia analyysiin. Tutkimuksessa tutkittiin vain silikaattipitoisuuksia. Taulukossa III on esitetty menetelmän tietoja. [10]

Taulukko III. Alkuaineiden pitoisuuksia ICP-AES -menetelmällä.

Alkuaineet	Matriisi ja esikäsittely	Konsentraatioalue	Viitenumero
Silikaatti (myös muut alkuaineanalyysit mahdollisia)	-Merivesi -Näytteille ei ole suoritettu esikäsittelyä.	0,0024 - 0,054 mg SiO ₂ /l	10

4.3 Liekkiatomiabsorptiospektrometria

Liekkiatomiabsorptiospektrometria (FAAS) perustuu näytteen ominaiseen atomiabsorptioon. Siinä käytetään liekkiä, jotta näytedyhdisteet saadaan atomimuotoon. Atomit viritetään alkuainelampusta saatavalla energialla, jolloin ne emittoivat säteilyä, joka havainnoidaan detektorilla. Jokaisella tutkittavalla atomilla alkuaineella on oma lamppu, jonka avulla alkuainepitoisuus voidaan havaita näytteestä. FAAS -tekniikalla voidaan tutkia suurin osa metalleista ja osa epämetalleista. Tekniikka ei havaitse yhdisteitä, vaan se havaitsee pelkästään yksittäiset atomit. [6,12]

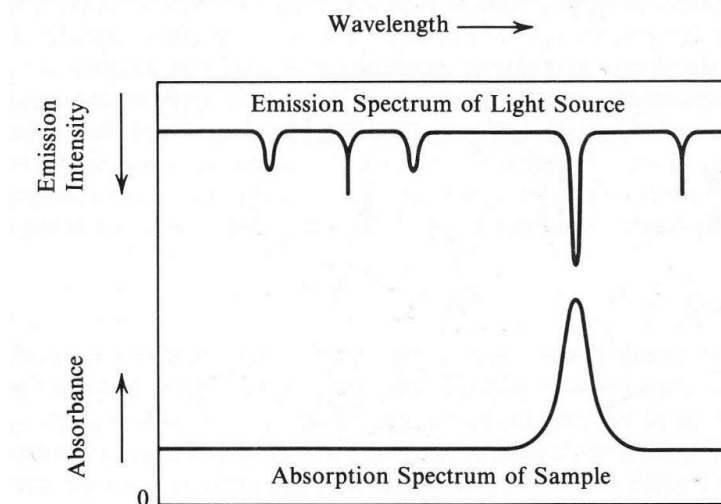
FAAS -menetelmässä näyte syötetään nestemäisenä suoraan poltettavaan kaasuun. Kaasun ja näytteen seos kulkeutuu polttimeen, jossa kaasu palaa ja kuumentaa näytteen. Kaasuina käytetään yleensä asetyleeniä tai typpioksiduuli-asetyleeniseosta. Kaasusta riippuen liekin lämpötila on 1700–3200 °C, käytettävä kaasu valitaan tarvittavan lämpötilan mukaan. Taulukossa IV on esitetty kaasuja eri alkuaineanalyysihin. [6,12]

Taulukko IV. Eri alkuaineille ominaisia aallonpituuksia ja mitattavia pitoisuusalueita FAAS -menetelmälle. Liekki tarkoittaa käytettävää kaasuseosta, jossa I-A on ilma-asetyleeni ja N₂O-A on typpioksiduuli-asetyleeni.

Alkuaine	Aallonpituus, nm	Liekki
Fe	248,3	I-A
Na	589,6	I-A
K	766,5	I-A
Mn	279,5	I-A
Mg	285,2	I-A
Ca	422,7	N ₂ O-A
Al	396,2	N ₂ O-A
Si	251,6	N ₂ O-A

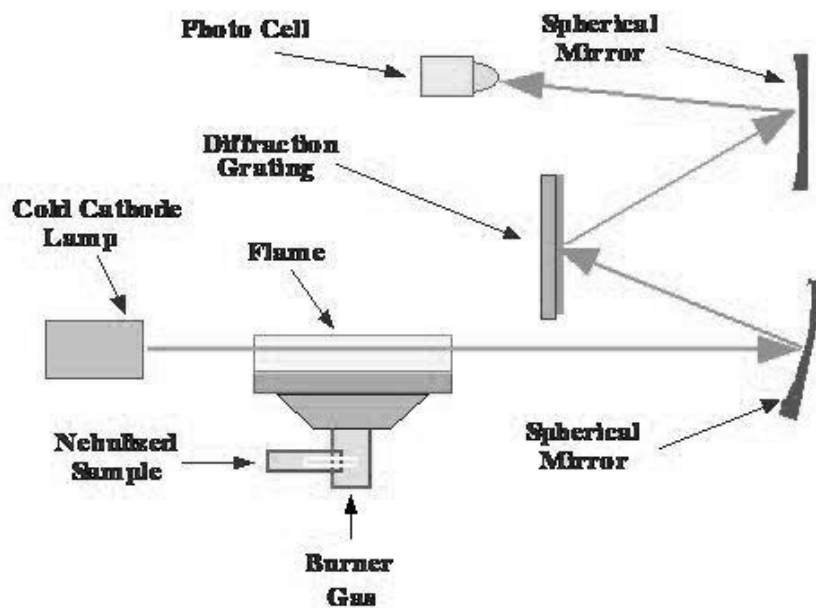
Polttimen liekissä näyteliuotin höyrystyy ja tutkittava aine hajoaa atomeiksi. Palamisreaktiossa syntyvä lämpöenergia pitää reaktiota yllä. Kun näyte on atomimuodossa, atomit virittyvät. [6]

Tutkittavat atomit viritetään onttokatodilampulla. Se säteilee tutkittavaa aallonpituutta, joten FAAS -menetelmällä analysoidaan vain yhtä alkuainetta kerrallaan. Kuvassa 9 näkyy valonlähteen ja näytteen spektrit. Taulukosta I löytyy aineille ominaisia aallonpituuksia. Kun atomit ovat virittyneet, ne emittoivat säteilyä, joka johdetaan peilien kautta detektorille. Liekin säteily ei aiheuta häiriöitä detektorilla, sillä detektori asetetaan tunnistamaan aallonpituuksia alkuainelampun mukaan. Säteilyn kulku laitteiston läpi näkyy kuvassa 10. [6,12]



Kuva 9. Valonlähteen- ja näytteen spektrien suhde toisiinsa FAAS -menetelmässä.

[6]



Kuva 10. FAAS:n toimintaperiaate. [14]

4.3.1 Silikaatin määrittäminen liekkiatomiabsorption avulla

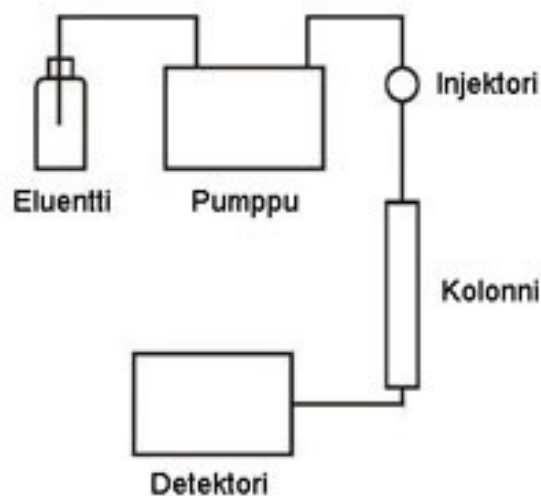
Silikaatin määrittäminen FAAS:n avulla vesiliuoksista on kohtalaisen yksinkertaista ja nopeaa. FAAS:lla silikaattimäärittysrajat ovat laajat ja hajonta on noin prosentin luokkaa. Menetelmän huonoja puolia vesianalyysissä on, että alkuaineet on tutkittava näytteestä yksi kerrallaan. Lisäksi jokaiselle aineelle

tarvitaan oma valolähde. FAAS -menetelmä sopii erityisesti käytettäväksi määrittäessä silikaattimineraalien silikaattipitoisuuksia. Teollisuus- ja ympäristövesianalyyseihin FAAS -menetelmä ei sovellu hyvin, sillä alkali- ja maa-alkalimetallit aiheuttavat häiriöitä silikaatteja analysoidessa. [4,10]

4.4 Korkean erotuskyvyn nestekromatografia

Nestekromatografia on analyttinen erotusmenetelmä, jossa stationaarifaasina on kiinteä aine ja liikkuvana faasina neste. Kromatografiassa pyritään erottamaan yhdisteet toisistaan, jotta detektori pystyy havaitsemaan niiden määrät. Nestekromatografia on paljon käytetty ja yleinen menetelmä kemian alalla. Sitä voidaan käyttää monien orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden määrittämiseen. [16]

Korkean erotuskyvyn nestekromatografiassa (HPLC) stationaarifaasi on pakattu hyvin tiiviisti kolonnin sisälle. Ajoliuos kuljetetaan stationaarifaasin läpi, jolloin tutkittavan näytteen yhdisteet vuorovaikuttavat stationaarifaasin kanssa. Tästä syystä erilaisilla yhdisteillä on erilaiset retentioajat, eli aika joka kuluu tietyltä yhdisteeltä, kun se eluoituu injektorilta kolonnin läpi detektorille. HPLC -laitteiston pääosat on esitelty kuvassa 11. [16]



Kuva 11. Kaavakuva HPLC -laitteistosta. [16]

HPLC -laitteistossa pumpun avulla johdetaan eluenttia kolonnin läpi. Laitteistossa käytetään korkeita paineita, jopa yli 300 bar, jotta eluentti saadaan virtaamaan tiiviisti pakatun kolonnin läpi. Pumpun on toimittava tarkasti ja toistettavasti erilaisilla virtausnopeuksilla. Lisäksi virtauksen on oltava mahdollisimman tasainen koko mittausarjan ajan. Gradienttiajossa eluentin koostumusta muutetaan ajastetusti analyysin aikana. Pumpulla voidaan tuottaa kahden tai useamman liuottimen seoksia gradienttiajoon. [16,17]

Näytteensyöttö HPLC -laitteistoon tapahtuu injektorin kautta. Injektori on monitieventtiili, joka toimii automaattisesti. Näyte injektoidaan ruiskulla näytesilmukkaan, jonka tarkka tilavuus tunnetaan. Venttiilin kääntyessä virtausasentoon eluentti kuljettaa näytteen kolonniin. Monitieventtiilin avulla näytteen syöttö on tarkkaa ja toistettava. [16]

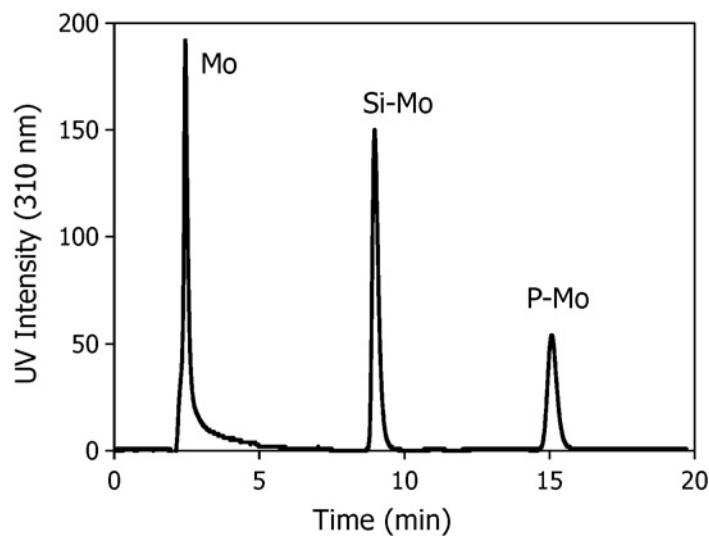
Kolonnin tehtävänä on erotella siihen tulevat näytedyhdisteet toisistaan. Kolonnin sisällä on tiiviisti pakattu stationaarifaasi, joka koostuu pienistä partikkeleista. Se valitaan käytettävän erotusmenetelmän mukaan. Erilaisia HPLC -menetelmiä ovat esimerkiksi käänteisfaasikromatografia, normaalifaasikromatografia ja ioninvaihtokromatografia. Silikaatti on yleisin stationaarifaasimateriaali, koska se on erittäin huokoinen ja kestävä materiaali. Näytekomponenttien erottuminen tapahtuu, koska yhdisteet vuorovaikuttavat monin tavoin stationäärifaasin ja eluentin kanssa. [16]

4.4.1 Silikaatin määrittäminen HPLC:lla

Silikaattien määrittäminen vesiliuoksesta voidaan suorittaa HPLC -menetelmällä käyttäen käänteisfaasikolonnia. Menetelmässä muodostetaan ensin silikaatista α -silikaattimolybdeenihappo, joka voidaan tunnistaa detektorilla. Tätä määrittämenetelmää voidaan käyttää esimerkiksi luonnonvesien, juomavesien ja laboratoriovesien silikaatin määrittämiseen. Menetelmä on tarkka, luotettava ja sillä voidaan samalla analysoida myös muita yhdisteitä kuten fosfaatteja. [5]

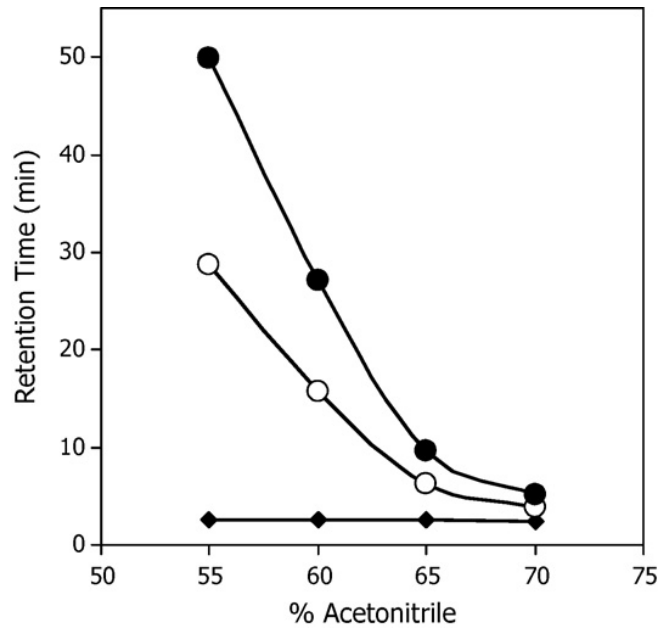
Silikaattinäytteestä muodostetaan keltainen α -silikaattimolybdeenihappo, kuten spektrofotometrisessä määrittämisessä, lisäämällä ammoniummolybdaattia. Seosta lämmitetään 75 °C:ssa 45 min. Sen jälkeen näytteeseen lisätään asetonitriliä, jolla estetään aineiden saostuminen injektoidessa. Näytteestä poistetaan kaasut ultraäänikäsittelyllä. Lopuksi näyte injektoidaan HPLC -laitteistoon. [5]

HPLC -laitteistossa käytetään silikaatin määrittämisessä käänteisfaasikolonnia. Silikaattimolybdeenihappokompleksit vuorovaikuttavat kolonnin stationaarifaasin kanssa. Vuorovaikutusten seurauksena yhdisteet tulevat ulos kolonnista tietyllä ajan hetkellä. Eri yhdisteillä on erilaiset retentioajat, esimerkiksi fosformolybdeenihapolla on enemmän vuorovaikutusta kolonnin kanssa, joten sen retentio aika on pidempi, kuin silikaattimolybdeenihapolla. Kuvassa 12 on esitetty aineiden retentioajat HPLC -laitteistossa [5]

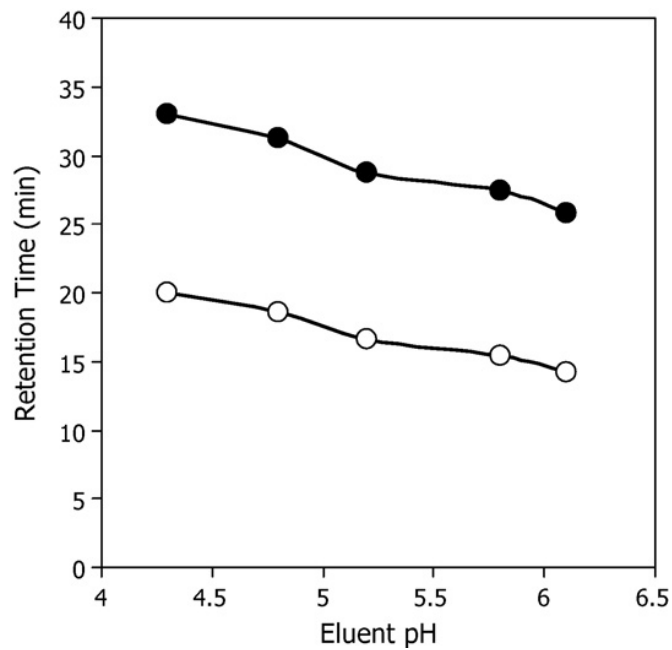


Kuva 12. Molybdeeni-, silikaattimolybdeeni- ja fosfaattimolybdeenikompleksien retentioajat. [5]

Eluentina menetelmässä käytetään 65 % asetonitrilli-vesi -seosta, jonka pH on 5,2. Seoksen asetonitrilipitoisuus ja pH vaikuttavat yhdisteiden retentioaikoihin. Kuvat 13 ja 14 kuvaavat asetonitriliin ja pH:n vaikutusta retentioaikoihin. Eluentin syöttönopeus on 0,5 ml/min lämpötilassa 35 °C. HPLC -menetelmässä silikaatin toteamisraja on 0,007 mg SiO₂/l. Määrittämisväli menetelmässä on 0,007–10 mg SiO₂/l ja suhteellinen virhe noin 2-5 %. [5]



Kuva 13. Eluentin asetonitriilipitoisuuden vaikutus retentioaikaan. Kuvassa fosfaattimolybdaatti (●), silikaattimolybdaatti (◆) ja jäännösmolybdaatti (○). [5]



Kuva 14. Eluentin pH:n vaikutus retentioaikaan. Kuvassa fosfaattimolybdaatti (●) ja silikaattimolybdaatti (○). [5]

5 Menetelmien vertailu

Tässä luvussa vertaillaan aiemmin tekstissä esiteltyjä silikaatin määrittämenetelmiä. Valittuja menetelmiä voidaan käyttää silikaattien määrittämiseen erilaisista vesinäytteistä, vertailu on esitetty taulukossa V.

Taulukko V. Menetelmien vertailu.

	Spektrofotometri	ICP-AES	FAAS	HPLC
Määrittäysraja	0,005 mg SiO ₂ /l	0,0018 mg SiO ₂ /l	0,09 mg SiO ₂ /l	0,007 mg SiO ₂ /l
Määrittäysväli	0,010-5,0 mg SiO ₂ /l	0,0024- 10,0 mg SiO ₂ /l	0,09- 10,0 mg SiO ₂ /l	0,007-10,0 mg SiO ₂ /l
Suhteellinen virhe	2-5 %	1,3-3,2 %	2-5 %	2-5 %
Menetelmän hyvät puolet	- Menetelmää on tutkittu paljon - Halpa	- Nopea ja helppo - Tarkka - Monialkuaineanalyysi mahdollinen	- Laajat määrittäysrajat	- Pystytään määrittämään monia yhdisteitä samanaikaisesti - Näyte ei muutu detektoinnissa
Menetelmän huonot puolet	- Suoritettava pitkä esikäsittely - Vain pelkkä silikaattianalyysi mahdollinen - Pienin määrittäysväli	- Suuret käyttö-kustannukset	- Alkalimetallit häiritsevät silikaattien määrittäystä - Alkuaineet tutkittava yksi kerrallaan - Suurin määrittäysraja	- Näytteen ja liuottimen mahdollinen reaktio
Soveltuvuus	- Lähes kaikki vesinäytteet (ei korkeita fosfaatti-, hydratsiini- tai rautapitoisuuksia)	- Lähes kaikki vesinäytteet	- Mineraali analyysit	- Lähes kaikki vesinäytteet

Tärkeä asia menetelmää valittaessa on menetelmän määrittäysraja ja määrittäysväli. Näyte on laimennettava määrittäysvälille, jotta kalibrointi on voimassa. Jos näytteessä on vähän silikaattia, on sen määrän ylitettävä määrittäysraja, jotta se voidaan tunnistaa. ICP-AES -menetelmä on tarkin esitellyistä menetelmistä, joten se kannattaa valita alhaisilla silikaattipitoisuuksilla.

Spektrofotometrisellä menetelmällä määrittäysväli on pienin, joten se ei sovellu suuriin silikaatin määrän eroihin, vaan näytettä on laimennettava. Suhteelliset virheet ovat kaikilla menetelmillä suurin piirtein samaa luokkaa. Silikaattipitoisuuksilla yli 0,054 mg SiO₂/l ICP-AES -menetelmällä on pienin suhteellinen virhe n. 1,3 %.

Käytettävää menetelmää valittaessa on otettava huomioon tutkittava aine, ja sen sisältämät analyysiä häiritsevät komponentit. FAAS -menetelmällä vesinäytteet eivät saa sisältää suuria alkali- ja maa-alkalimetalli pitoisuuksia, sillä se häiritsee analyysiä. ICP-AES -menetelmässä häiriöitä voi aiheutua myös suurista alkali- ja maa-alkalimetalli pitoisuuksista. Spektrofotometrisessä menetelmässä näyte ei saa sisältää suuria fosfaatti-, tanniini-, hydratsiini- tai rautapitoisuuksia. Myös näytteen väri tai sameus aiheuttaa virheitä spektrofotometrisessä määrittäyksessä.

Tarvittavan esikäsittelyn määrä riippuu suuresti näytteestä ja analysointimenetelmästä. Esimerkiksi analysoitaessa merivesinäytteitä ICP-AES:lla ei tarvita esikäsittelyä. Kaikissa käsitellyissä menetelmissä kiinteät näytteet, on ensin liuotettava nestefaasiin, jotta silikaattipitoisuudet voidaan tutkia. Spektrofotometrisessä määrittäyksessä esikäsittely on pakollinen, liitteissä 1 ja 2 on esitetty jauhetun ioninvaihtohartsin silikaattipitoisuuden kvantitatiivinen analyysimenetelmä.

6 Kokeellinen osio

Tutkimuksen kokeellisessa osiossa on valittu spektrofotometrisen määritysmenetelmän lisäksi Induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria. ICP-AES -menetelmä on valittu, koska sen määrittäysraja, määrittäysväli ja suhteellinen virhe ovat vertailuista menetelmistä parhaat.

Kokeellisessa osiossa on tutkittu kiinteiden ioninvaihtohartsien silikaattipitoisuuksia. Tutkittuja näytteitä on neljä, kaikki näytteet on toimitannut Finex Oy. Näytteet toimitettiin muoviastioissa, ja ne sisälsivät kosteutta.

Molemmissa analyttisissä määritysmenetelmissä alkuesikäsitteily suoritettiin samalla tavalla. Ensin näytteet punnittiin, jotta niiden kosteuspitoisuus pystyttiin laskemaan. Näytteet kuivattiin yön yli (vähintään 10 h) lämpökaapissa, lämpötilassa 110 °C. Kuivat näytteet punnittiin ja kosteuspitoisuus määritettiin. Näytteiden kosteuspitoisuudet on laskettu taulukossa VI.

Taulukko VI. Ioninvaihtohartsien kosteuspitoisuudet.

	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4
Märkäpaino, g	29,772	30,920	32,011	30,788
Kuivapaino, g	9,742	10,080	10,431	16,210
Kosteuspitoisuus, %	67,28	67,40	67,41	47,35

Kosteuspitoisuuden mittauksen jälkeen kuivatut hartsinäytteet jauhettiin kuulamylyllä hienoksi jauheeksi. Jauhatuksen jälkeen näytteet käsiteltiin eritavoin, käsittelyt on esitetty tarkemmin seuraavissa luvuissa.

6.1 Spektrofotometrinen menetelmä

Spektrofotometrinen määrittäminen suoritettiin standardien DL-1002 ja DL-4001 mukaisesti, tarkat ohjeet löytyvät liitteestä 1 ja 2. DL-4001 käsittelee jauhettujen

hartsinäytteiden liuottamista, ja silikaattipitoisuuden laskemista. DL-1002 käsittelee silikaattien määrittämistä vesiliuoksista.

Aluksi kuivatuista ja jauhetuista hartsinäytteistä punnittiin n. 10 g 250 ml mittapulloihin. Pulloihin lisättiin 100 ml 5 % NaCl liuosta, jonka jälkeen näytettä sekoitettiin magneettisekoittimella 30 min. Sekoituksen jälkeen pullot täytettiin merkkiin asti, ja liuos suodatettiin suodatinpaperin läpi. Suodoksesta mitataan 50 ml näytettä analyysiä varten.

Ennen näytteen analysoimista on spektrofotometrilaitteisto kalibroida. Kalibrointi tapahtuu liuoksilla, joiden silikaattipitoisuus tunnetaan tarkasti. Standardiliuokset valmistetaan liuottamalla natriummetasilikaattia veteen. Standardiliuosten avulla piirretään kalibrointisuora, jonka avulla voidaan määrittää varsinaisten näytteiden silikaattipitoisuudet. Laimentamalla standardiliuosta valmistetaan eri silikaattikonsentraatioiset liuokset, jotka on esitetty taulukossa VII.

Taulukko VII. Standardiliuosten silikaattikonsentraatiot.

	mg SiO ₂ /l
Standardi 1.	0,00
Standardi 2.	0,005
Standardi 3.	0,01
Standardi 4.	0,06
Standardi 5.	0,1
Standardi 6.	0,3
Standardi 7.	0,6
Standardi 8.	1,0
Standardi 9.	2,0
Standardi 10.	3,0

Näytteitä analysoitaessa on valmistettava nollanäyte, puhdas vesinäyte ja vertailunäyte. Näytteet valmistetaan lisäämällä suodoksiin ensin 2 ml ammoniummolybdaattia, 2 ml oksaalihappoa ja 2 ml metyyliisulfidia. Nollanäyte,

vertailunäyte, standardit ja näytteet valmistetaan samalla tavalla. Näytteet tutkitaan spektrofotometrillä, jolloin näytteiden pitoisuudet saadaan selville. Vertailunäytteellä tarkastetaan kalibroinnin oikeellisuus. Kiinteiden näytteiden silikaattipitoisuudet lasketaan kaavalla 2, taulukossa IIX on esitetty analysoitujen näytteiden pitoisuudet. Spektrofotometrisessä määrittäksessä tehtiin yksi määrittäys jokaiselle näytteelle.

Taulukko IIX. Spektrofotometrisellä menetelmällä määritetyt hartsin silikaattipitoisuudet.

	Näyte 1.	Näyte 2.	Näyte 3.	Näyte 4.
Hartsin massa, g	5,064	5,159	5,137	5,304
Laimennuskerroin	1	1	1	1
Suodoksen tilavuus, ml	100	100	100	100
Konsentraatio, mg SiO ₂ /l	0,109	0,149	0,142	0,354
SiO ₂ -pitoisuus, mg SiO ₂ /kg kuivaa hartsia	2,15	2,89	2,76	6,67

6.2 ICP-AES -menetelmä

Tutkimuksessa tehtiin silikaatinmäärittäys ICP-AES -menetelmällä jauhetuista ja kuivatuista hartsinäytteistä. Näytteiden esikäsittelyssä silikaattien liottaminen tehtiin ultraääniuuton avulla. Näytteiden analysointi suoritettiin IRIS Intrepid II XDL, THERMO laitteistolla.

Aluksi jauhetut hartsinäytteet liuotettiin typpihapon avulla nestefaasiin. 5 g näytettä punnittiin muoviasiaan, siihen lisättiin 5 ml milliporevettä ja 5 ml väkevää typpihappoa. Seos sekoitettiin hyvin ja näytteet asetettiin ultraäänihauteeseen, jossa niitä pidettiin 20 min. Ultraäänihauteen jälkeen näytteet suodatettiin suodatinpaperin läpi, jonka avulla poistettiin kiintoainepartikkelit näytteistä. Näytteet suodatettiin 50 ml muoviasioihin, suodinkakut pestiin pienellä määrällä vettä, myös pesuvesi lisättiin suodokseen. Tämän jälkeen astiat täytettiin milliporevedellä 50 ml merkkiin asti.

ICP-AES -laitteiston kalibrointi suoritettiin piistandardin avulla. Piistandardina käytettiin 10000 ppm -liuosta, josta laimennettiin 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 3,0, 5,0 7,0 ja 10,0 ppm silikaattipitoiset liuokset, 10 % typpihapon kanssa. Laitteisto kalibroitiin standardiliuosten avulla ja näytteiden nollassa määritettiin nollassäilytyksen avulla. Nollanäyte käsiteltiin samoin, kun varsinaiset näytteet.

Mittauksessa käytettiin kahta eri aallonpituutta, 212,4 ja 251,4 nm. ICP-AES mittausten tarkat asetukset löytyvät liitteestä III. Tuloksista voidaan laskea SiO₂ -pitoisuudet kaavan 3 avulla. Kaavan vakio 2,139 saadaan piin ja silikaatin massasuhteesta [(60,08 g/mol) / (28,085 g/mol)]. Näytteet tutkittiin laitteistolla ja tulokset on esitetty taulukossa IX.

$$mg\ SiO_2/kg = 2,139 * c * V * f / m \quad (3)$$

jossa	c	mg Si/l suodos
	V	suodoksen tilavuus (ml)
	m	jauhetun hartsin massa (g)
	f	laimennuskerroin

Taulukko IX. ICP-AES -menetelmällä määritetyt hartsin silikaattipitoisuudet.

	Näyte 1.	Näyte 2.	Näyte 3.	Näyte 4.
Hartsin massa, g	5,043	5,13	5,148	5,088
Näytteen tilavuus, ml	50,0	50,0	50,0	50,0
Si -pitoisuus, λ=251,6, mg/l	0,122	0,149	0,170	0,244
Si -pitoisuus, λ=212,4, mg/l	0,108	0,1344	0,134	0,192
SiO ₂ -pitoisuus, λ=251,6, mg/kg	2,60	3,11	3,54	5,15
SiO ₂ -pitoisuus, λ=212,4, mg/kg	2,29	2,81	2,79	4,05

Tuloksia vertailtaessa on käytetty aallonpituutta 251,6 nm, koska sen vastepiikkien pinta-ala oli suurempi, kuin muilla aallonpituuksilla. Aallonpituudella 251,6 nm tulosten väliset virheet ovat myös pienempiä. ICP-AES -menetelmällä mitattiin jokaiselle näytteille kolme rinnakkaisnäytettä. Rinnakkaisnäytteiden avulla voidaan arvioida mittauksien suorituksessa tapahtuvien virheiden suuruutta. Virhettä arvioidaan laskemalla tulosten poikkeama keskimääräisestä silikaattipitoisuudesta. Rinnakkaisnäytteiden silikaattikonsentraatiot on esitetty taulukossa X.

Taulukko X. Rinnakkaisnäytteiden SiO₂ -konsentraatiot.

	Näyte 1.	Näyte 2.	Näyte 3.	Näyte 4.
Sarja 1, SiO ₂ -pitoisuus, mg/kg kuivaa hartsia	2,60	3,11	3,54	5,15
Sarja 2, SiO ₂ -pitoisuus, mg/kg kuivaa hartsia	2,44	3,19	3,59	5,08
Sarja 3, SiO ₂ -pitoisuus, mg/kg kuivaa hartsia	2,56	3,09	3,45	5,23
Keskimääräinen SiO ₂ -pitoisuus	2,53±0,07	3,13±0,06	3,53±0,06	5,15±0,08
Keskimääräinen virhe, %	2,8	1,9	2,6	1,5

7 Virheiden arviointi

Alussa kuivauksen ja jauhatuksen aikana näytteisiin on voinut tulla epäpuhtauksia. Näytteitä säilytettiin muovivälikkeissä, jotta lasista irtoava silikaatti ei aiheuttaisi virheitä mittauksiin.

Nesteiden tilavuuksien mittaaminen pyrittiin suorittamaan muovisilla mittalaitteilla, tosin suurten neste tilavuuksien mittaamiseen käytettiin lasisia pipettejä. Lasista irtoavan silikaatin vaikutus pyrittiin poistamaan tekemällä nollanäyte samoin kuin varsinaiset näytteet, ja ottamalla nollanäytteen silikaattikonsentraatio nollakohdaksi varsinaisille näytteille.

Näytteiden laimennuksien yhteydessä voi myös aiheutua virheitä, jotka johtuvat mittalaitteiden epätarkkuuksista. Pieniä pitoisuuksia määritettäessä pienetkin epäpuhtaudet voivat tuoda suuria virheitä lopputulokseen. Taulukosta X nähdään ICP-AES -mittausten virheen olevan alle 3 %.

8 Tulosten käsittely

Spektrofotometrinen ja ICP-AES -menetelmä antoivat hieman erilaisia tuloksia. Spektrofotometrin mittaustulokset olivat systemaattisesti pienempiä. Tämä johtuu luultavasti siitä, että spektrofotometrinen menetelmä tunnistaa vain reaktiivisen silikaatin. Näytteissä voi olla myös kolloidisessa muodossa olevaa silikaattia, joka ei reagoi ammoniummolybdaatin kanssa. Taulukossa XI on esitetty eri menetelmillä saadut tulokset.

Taulukko XI. Näytteistä eri menetelmillä mitatut silikaattipitoisuudet.

	Näyte 1.	Näyte 2.	Näyte 3.	Näyte 4.
Spektrofotometri, mg SiO ₂ /kg kuivaa hartsia	2,15	2,89	2,76	6,67
ICP-AES, mg SiO ₂ /kg kuivaa hartsia	2,53	3,13	3,53	5,15

Näyte 4. poikkeaa muista näytteistä, koska sen tulokset ovat spektrofotometrisessä määrittäksessä suurempia, kuin ICP-AES -menetelmällä. Tämä luultavasti johtuu näyteliuoksen sameudesta, joka häiritsee analyysiä lisäämällä näytteen absorptiota. Näytteen absorbanssin kasvaessa myös mittausrvirhe kasvaa suuresti. ICP-AES -menetelmällä näytteiden lievä sameus ei aiheuta virheitä, joten se on parempi menetelmä käsitellessä sameita näytteitä.

Viitteet

1. Laitinen Risto, Toivonen Jukka, Yleinen ja epäorgaaninen kemia, Otatieto 2004, s.204–208
2. Meyers Peter, Behavior of silica in ion exchange and other systems, ResinTech Inc, www.snowpure.com/docs/resintech-silica-iwc99.pdf, Viitattu 25.2.2011.
3. Foresight Institute, Toward a Silicate-Based Molecular Nanotechnology, <http://www.foresight.org/Conferences/MNT05/Papers/Gillett1>, Viitattu 22.2.2011
4. Kaijane Laura, Voimalaitos- ja jätevesitutkimus, diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto 2010
5. Yukio Yokoyama, Takenobu Danno, Mizuki Haginoya, Yukari Yaso, Hisakuni Sato, Simultaneous determination of silicate and phosphate in environmental waters using pre-column derivatization ion-pair liquid chromatography, *Talanta* 79, 2009, s.308-313
6. James S. Fritz; George H. Schenk, Quantitative analytical chemistry, fifth edition, 1987, s.342-348
7. New Mexico state university, Department of chemistry and biochemistry, <http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/HP8452.html>, Viitattu 25.2.2011
8. The Baltic University, Environmental Science, Chapter 12 Metal Flows and Environmental Impact, http://www.balticuniv.uu.se/environmentalscience/ch12/Fig12_21.gif, Viitattu 25.2.2011
9. Physics Archives, <http://physicsarchives.com/index.php/courses/714>, Viitattu 24.2.2011

10. Kazuo A, Yasunori W, Determination of silicate in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Oceanography* Vol. 48, 1992, s. 283–292
11. Georg R B, Reynolds B C, Frank M, Halliday A N, New sample preparation techniques for the determination of Si isotopic compositions using MC-ICPMS, *Chemical Geology* 235, 2006, s.95-104
12. Hunt D T E, Wilson A L, *The Chemical Analysis of Water: general principles and techniques*, 2.painos, Alden Press, Oxford, 1986, s.392–398
13. *Analytical Spectroscopy*, The flame atomic absorption spectrometer, <http://www.analyticalspectroscopy.net/ap5-7.htm>, Viitattu 25.2.2011
14. Amitai Katz, The direct and rapid determination of alumina and silica in silicate rocks and minerals by atomic absorption spectroscopy, *the American mineralogist*, Vol. 53, 1968, s.283-289
15. Robinson R, Spoor H, Photometric Determination of Silicate in Sea Water, *Industrial and engineering chemistry*, Vol. 8 no.6, 1936, s.455-457
16. Laine Aleks, Polaaristen yhdisteiden analytiikkaan soveltuvat nestekromatografia-massaspektrometria-menetelmät, Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, 2009
17. Anttila Pia, Punaviinien flavonoidien tunnistaminen, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Kandidaatin työ, 2010
18. Bestämning av utlakbar kiselsyra från pulverjonbytare, Intern metod DL-4001.
19. Kisel-bestämning av kiselsyrakoncentration i vatten, Intern metod DL-1002.
20. Classen W *Analysenverfahren für den kraftwerksbetrieb*, Vulkan- Verlag, 1962, s. 266-270

21. Analysmetoder för kraft och värmeverk, vatten- och ångcykel, ADV, 1982

LIITE I

DL-4001 Piioksidin määrittäminen käyttämättömistä jauhetusta hartsista.

Turvallisuus:

Menetelmä sisältää kemikaaleja, jotka ovat terveydelle ja ympäristölle vaarattomia.

Sisältö:

1 Laajuus ja tarkoitus

2 Periaate

3 Kemikaalit

4 Laitteet

5 Analyysin suorittaminen

6 Tulosten laskeminen

7 Viitteet

Liite: Kemikaalien valmistusohje

1 Laajuus ja tarkoitus

Tämä standardi on hyödyllinen määritettäessä piioksidia käyttämättömistä hartseista. Määrittäminen on laadunvalvontaa, jota ilman hartsia ei voi käyttää.

2 Periaate

Punnittu määrä jauhattua hartsia liuotetaan 5 % NaCl liuokseen muoviastiassa. Piioksidikonsentraatio määritetään liuenneesta määrästä silikaattia per kg hartsia.

3 Kemikaalit

Kaikki kemikaalit ovat *pro analysis* -laatua

Pii reagenssi PKDL-1002

5 % NaCl

4 Laitteet

Vaaka, jonka tarkkuus 0,1g

Magneettisekoitin

250 ml muoviasia

Muut laitteet lueteltu: DL-1002

5 Analyysin suorittaminen

- Punnitse 10 g näytettä 250 ml astiaan. Merkitse tarkka määrä ylös.
- Lisää 100 ml 5 % NaCl
- Sekoita magneettisekoittajalla 30 min
- Suodata suodatinpaperilla nro. 3 sekoituksen jälkeen. Kerää suodos muoviasiaan, jos suodos sameaa käytä hienompaa suodatinpaperia.
- Analysoi piipitoisuus PKDL-1002 -menetelmällä. Mittaa matalilla piidioksidipitoisuuksilla 50 ml suodosta ja korkeilla piidioksidipitoisuuksilla 1 ml suodosta.

6 Tulosten laskeminen

Pitoisuuden laskemiseksi hartsista selvitetään silikaatin määrä mg / kg jauhattua hartsia.

$$\text{mg SiO}_2/\text{kg} = C * A * F / B$$

C= mg SiO₂/l suodos

A= suodoksen tilavuus (ml)

B= punnittu määrä jauhattua hartsia (g)

F= lopullinen laimennuskerroin

Piioksidi pitoisuus ilmoittaminen:

Piioksidin pitoisuus ilmoitetaan mg/kg. Pitoisuuksilla alle 1mg/kg yhdellä desimaalilla.

Piioksidi pitoisuus kuivapainosta määritettynä:

Lasketaan kuiva-ainepitoisuus näytteestä, kuten DL-4002.

Korjataan siten laskettu pitoisuus.

$$\text{Mg SiO}_2/\text{kg kuiva-aine} = \text{mg SiO}_2/\text{kg} * 100/\text{kuiva-aine pitoisuus}$$

Jotta piikertymiä ei tapahtuisi prosessivesissä, piipitoisuus ei saa ylittää 1 mg/kg kuiva-ainetta.

Kemikaalien valmistusohje

1. Natriumkloridi, 5 %

Lisää 50 g NaCl ja täytä 1000 ml merkkiin asti milliporevedellä.

Liite II

DL-1002 Piin määrittäminen silikaattikonsentraation avulla vedestä

Turvallisuus:

Menetelmä sisältää kemikaaleja, jotka ovat terveydelle ja ympäristölle vaarattomia. Metoli, 4-metyyliaminofenolisulfaatti on allergiaa aiheuttavaa. Rikkihappo, vetykloridihappo ja natriumhydroksidi ovat vahvasti syövyttäviä.

Sisältö:

- 1 Laajuus ja tarkoitus
- 2 Periaate
- 3 Häiriöt
- 4 Kemikaalit
- 5 Laitteet
- 6 Peseminen
- 7 Kalibrointikuvaaja
- 8 Kalibrointi
- 9 Analyysin suorittaminen
- 10 Kemikaalien valmistusohje
- 11 Tulosten laskeminen
- 12 Mittaustarkkuus ja oikeellisuus
- 13 Viitteet

1 Laajuus ja tarkoitus

Menetelmä soveltuu määrittäessä reaktiivisia piyhdisteitä vesiliuoksissa. Määritettävissä olevat pitoisuudet ilman laimennusta 5 cm kyvetillä, ovat alueella 0,005-0,6 SiO₂/l ja 1 cm kyvetillä 0,3-3,0 mg SiO₂/l. Korkeammilla pitoisuuksilla laimennetaan näytettä.

2 Periaate

Ammoniummolybaatti reagoi pH:n ollessa 1-2 piin ja fosforin kanssa muodostaen keltaisen kompleksin. Oksaalihappoa lisätään poistamaan kaikki

fosforikompleksit. Vaikka fosfaattia ei olisi näytteessä, oksaalihappoa on hyödyllistä lisätä analyysiliuokseen. Metyylisulfidi pelkistää keltaisen kompleksionin siniseksi yhdisteeksi, jolla on suurempi väri-intensiteetti. Värinvoimakkuus on verrannollinen silikaattipitoisuuteen ja mittaus tehdään spektrofotometrillä.

3 Häiriöt

Menetelmässä käytetty oksaalihapon määrä peittää fosfaatin jopa 20 mg P_2O_5/l pitoisuuteen asti. Sitä suuremmilla pitoisuuksilla näytettä tulee laimentaa. Tanniini ja muut pelkistimet häiritsevät analyysiä. Hydratsiin pitoisuuden ollessa yli 1 mg/l yhdiste häiritsee analyysiä. Myös korkea rautapitoisuus, väri ja sameus häiritsevät analyysiä.

4 Kemikaalit

Kaikki kemikaalit ovat *pro analysis* -laatua.

Väkevää rikkihappo H_2SO_4

Ammoniummobaatti $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$

Oksaalihappo $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$

Metoli 4-metyyliaminofenolisulfaatti $C_{14}H_{20}N_2O_6S$

Natriumdisulfidi $Na_2S_2O_5$ tai

Kaliumdisulfidi $K_2S_2O_5$

Standardiliuokseen:

Natriummetasilikaatti, kidevedetön $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$

5 Laitteet

Spektrofotometri, jossa mittaus aallonpituudella 820 nm.

Kyvetit 10 ja 50 mm

50 ml muovinen sekoitusastia tai -pullo

Muovipullo näytevedelle

50 ml muovipulloja käytettäväksi kalibrointiin

Lasia on vältettävä, jos mahdollista

6 Peseminen

Analysoitaessa pieniä pitoisuuksia riittää huuhtelu puhdistetulla vedellä, jos se tapahtuu heti analyysin jälkeen. Korkeissa pitoisuuksissa pese 2 M suolahapolla tai anna esineiden olla hapossa päivä, ja huuhtele huolellisesti vedellä. Astiat, joita käytetään värinmuodostuksessa, huuhdellaan 4 M NaOH -liuoksella, jotta molybdeenisininen, joka on tarttunut astian seiniin, poistuu. Huuhtele sen jälkeen vedellä. Suojaa laitteita pölyltä ja pese uudelleen ennen käyttöä.

7 Kalibrointikäyrän tarkistus

Vuosittain lineaarisuuden tarkastamiseksi määritetään kalibrointikuvaaja seuraavalla tavalla.

Sekoita standardi kuten edellä konsentraatioihin 0,06, 0,3, 0,6, 1,0 ja 3,0 mg/l. Matalilla silikaattipitoisuuksilla kalibrointikuvaaja piirretään arvoista 0,06, 0,3 ja 0,6 mg/l ja korkeille pitoisuuksille se määritetään konsentraatioilla 0,3, 1,0 ja 3,0 mg/l. Arvot voivat poiketa vain 5 % todellisesta arvosta. Jos ero on suurempi, suoritetaan kalibrointi kuten kohdassa 8.

8 Kalibrointi

Kalibrointimenetelmässä standardiliuos-B sisältää 10 mg SiO₂/l ja standardiliuos-C sisältää 1 mg SiO₂/l (ohje on liitteessä 1). Tee kalibrointikuvaaja pipetoimalla standardia taulukossa esitetty määrä 50 ml (100 ml pitoisuudella 0,005) muovipulloon ja täytä merkkiin asti milliporevedellä.

C-standardi	mg SiO ₂ /l
0,0	0,00
0,5-> 100 ml	0,005
0,5	0,01
3,0	0,06
5,0	0,1
15,0	0,3
30,0	0,6
50,0	1,0

B-standardi	mg SiO ₂ /l
10,0	2,0
15,0	3,0

Konsentraatioväli 0,005-0,6 mg SiO₂/l mitataan 5 cm kyvetillä ja väli 0,3-3,0 mg SiO₂/l 1 cm kyvetillä. Varmista, että kuvaaja on suora ja kulkee origon kautta.

9 Analyysin suorittaminen

- Yksi astia täytetään 50 ml vesinäytettä
- Nollanäyte, jossa on 50 ml milliporevettä, käsitellään samalla tavalla kuten näyte.
- Lisää 2 ml ammoniummolybdaattia, odota 3 min
- Lisää 2 ml oksaalihappoa, odota 1 min
- Lisää 2 ml metyyliisulfidia, odota 20 min.
- Nollaa spektrofotometri nollanäytteellä
- Analysoi kontrollinäyte ja näyte

10 Kemikaalien valmistusohje

Yleisesti:

- Kaikki kemikaalit ovat *pro analysis* -laatua
- Laimennusvesi on piivapaata vettä, milliporevettä
- Mittapullot ovat muovia

1. ammoniummolybdaatti (1000 ml)

Kaada noin 500 ml vettä 1000 ml mittapulloon. lisää 50 ml väkevää rikkihappoa ja 50 g ammoniummolybdaattia. Kun ammoniummolybdaatti on liuennut, laimennetaan liuos 1000 ml merkkiin.

2. oksaalihappo (1000 ml)

Punnitse 50 g oksaalihappoa 1000 ml mittapulloon. Täytä 1000 ml merkkiin.

3. metyyliisulfidi (1000 ml)

Punnitse 30 g Metoli 4-Metyyliaminofenolisulfaattia noin 500 ml vettä 1000 ml mittapullossa. Lisää sen jälkeen 175 g natriumdisulfidia tai 205 g kaliumdisulfidia. Täytä 1000 ml merkkiin.

Natriumhydroksidi, NaOH noin 4 mol/l (puhdistukseen)

Punnitse 160 g NaOH:a noin 800 ml vettä sekoittaen. Jäähdytä huoneenlämpöön ja täytä 1000 ml merkkiin.

Vetykloridihappo, HCl, noin 2 mol/l (puhdistukseen)

Lisää 160 g väkevää HCl:a (tiheys 1,19 g/ml), 500 ml vettä ja täytä 1000 ml merkkiin.

Standardi- ja kontrolliliuoksen valmistus:

A-standardi 1000 mg SiO₂/l

4,73 g kidevedetöntä natriummetasilikaattia liuotetaan mittapulloon ja täytetään 1000 ml merkkiin. Tehdään kaksi liuosta, toinen kontrollinäyte ja toinen kalibrointinäyte.

Huom!

Silikatti-ionit voivat jonkin ajan kuluessa muodostaa suuria polymeerirakenteita, jotka eivät reagoi ammoniummolybdaatin kanssa. Ratkaisu tähän on kuumentaa seos yön yli tai vähintään 4 h lämpötilan ollessa noin 90 °C.

B-standardi 10 mg SiO₂/l

Ota 10 ml standardiliuosta-A ja täytä mittapullo 1000 ml merkkiin.

C-standardi 1 mg SiO₂/l

Ota 100 ml standardiliuosta-B ja täytä mittapullo 1000 ml merkkiin.

Vertailunäyte 1 mg SiO₂/l

Ota 100 ml standardiliuosta-B ja täytä mittapullo 1000 ml merkkiin.

Vertailunäyte 0,005 mg SiO₂/l

Ota 0,5 ml standardiliuosta-B ja täytä mittapullo 1000 ml merkkiin.

11 Tulosten laskeminen

X < 0,01 mg/l -Yksi merkitsevää numeroa

X > 0,01 mg/l -Kaksi merkitsevää numeroa

12 Mittaustarkkuus ja oikeellisuus

Havaitsemisraja 0,005 mg/l.

13 Viitteet

”Analysenverfahren für den kraftwerksbetrieb” s.266-270 Dr.W.Classen, Vulkan-Verlag, Essen 1962.

Analysmetoder för kraft och värmeverk, vatten- och ångcykel. ADV Feb 1982.

LIITE III

LTY KETE Common Report 04/05/2011 08:38:28 AM Kupiainen

Number of Elements 1

Number of Wavelengths 2

Analysis Preferences

Sample Options # Repeats: 1
 Delay time: 0.0 seconds
 Sample flush time: 60 seconds

Source Light Source: ICAP
 Sample Introduction Nebulizer
 Sample Trigger None
 ICAP View: Line Selection

Analysis Maximum Low WL Range Axial 10 Radial 5
 Integration Times (sec) High WL Range: Axial 10 Radial 5
 Calibration Mode Concentration
 Trailing Full Frame Intelli-Frame: Yes
 Options Max Integration Time (sec): 30
 Slit: UV
 View: Axial

Auto-Increment Sample Names: Yes
 Use Sample Weight Corrections: Yes
 Use Manual Plasma Conditions: Yes

Source Settings

Nebulizer Pump Flush Pump Rate (rpm): 130 2.40 ml/min
 Analysis Pump Rate (rpm): 130 2.40 ml/min
 Pump Relaxation Time (sec) 0
 Pump Tubing Type: Tygon-Orange

RF Power: 1350 W
 Nebulizer Flow: 0.65 lpm
 Auxiliary Gas: 0.50 lpm
 Alternate Gas: 0