



Open your mind. LUT.

Lappeenranta University of Technology

VESINÄYTTEIDEN ANALYTIikka

Sisältö

1. Teoriaa

1.1 Ravinnepitoisuudet, Ionikromatografia (IC)

1.2 Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC)

1.3 (pH ja) alkaliteetti

2. Työohjeet

2.1 Ionikromatografia

2.2 Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC)

2.3 (pH ja) alkaliteetti

1 TEORIA

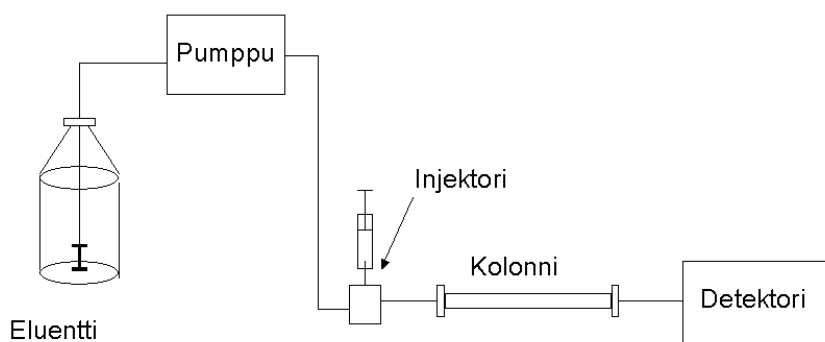
1.1 RAVINNEPITOISUUDET (Ionikromatografia, IC)

Ionikromatografia (IC, Ion Chromatography))

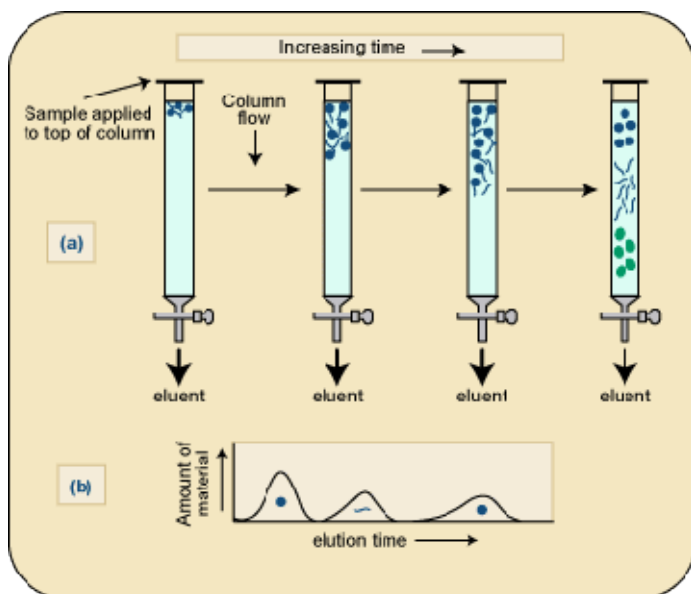
Ionikromatografiaa (IC) käytetään vesikemiallisiin analyyseihin. Ionikromatografilla voidaan määrittää pääasiassa anionien (fluoridi, kloridi, bromidi, jodidi, nitraatti, nitriitti, fosfaatti ja sulfaatti) ja kationien (litium, natrium, ammonium, kalium, kalsium ja magnesium) pitoisuuksia.

Ionikromatografia on yksi nestekromatografian muoto. Ionikromatografialla määritetään ionien pitoisuuksia eli konsentraatioita erottamalla ne ensin toisistaan käyttäen hartsia (= kiinteä materiaali kolonnin sisällä, stationäärifaasi).

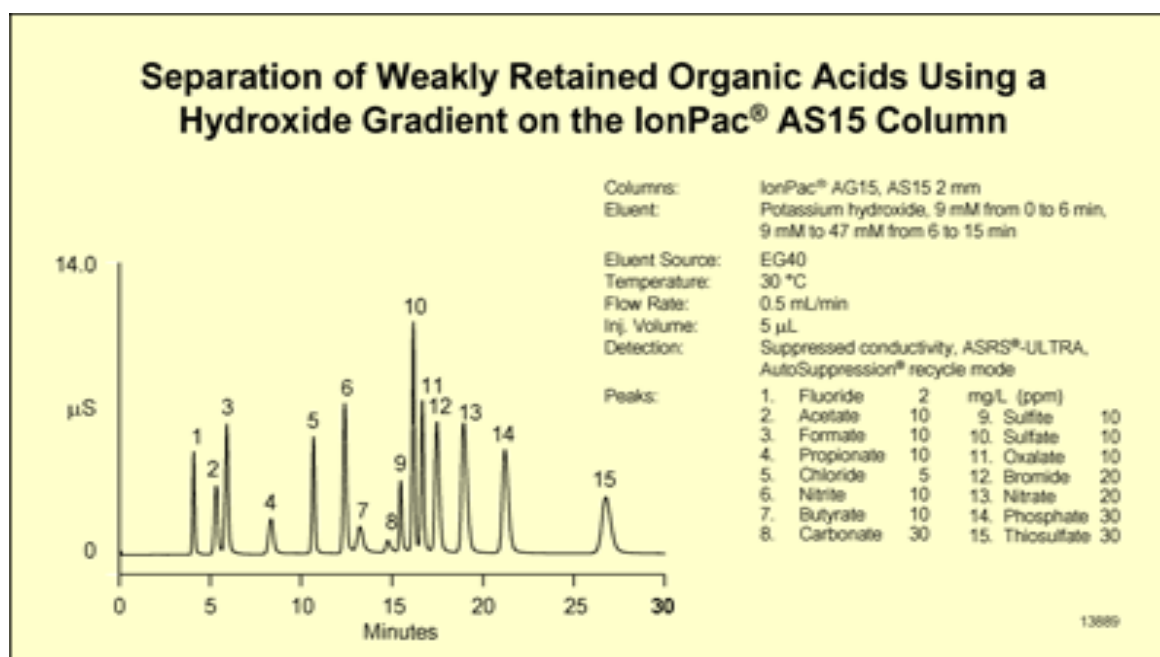
Ionikromatografilaitteiston osat ja kokonaisuus on esitelty kuvassa 1. Näyteliuos syötetään injektorin kautta korkean paineen alaisena olevaan, kapeissa kapillaareissa liikkuvaan nestefaasiin (=eluentti). Näyte kulkeutuu eluentin mukana kolonniin. Kolonnissa ionit adsorboituvat kolonnin stationäärifaasiin (kuva 2). Näytteen kulkiessa eluentin mukana kolonnin läpi, näytteessä olevat eri ionit jakautuvat omiksi vyöhykkeikseen, jotka pidättyvät stationäärifaasiin eripituisiksi ajoiksi (=ionin retentioaika). Retentioajasta riippuen kukin komponentti vuorollaan päätyy detektoriin, jolloin kromatogrammiin tulostuu piikki (kuva 3). Ionien pitoisuudet ovat verrannollisia kromatogrammissa esiintyviin pinta-aloihin.



Kuva 1. Ionikromatografia laitteisto



Kuva 2. Perinteinen pylväällä toteutettu ionien erotus



Kuva 3. Kromatogrammi

Anionimäärityksessä tavallisimmin käytetty detektori on johtokykydetektori. Jotta johtokykydetektori voitaisiin käyttää, erotettujen ionien tulee detektorille tullessaan olla joko vedessä tai sellaisessa laimeassa puskurissa, että ionien aiheuttama muutos johtokyvyssä voidaan havaita. Tätä varten laitteistoon kytketään supressori(kolonni). Supressorikolonniissa eluentin johtokyky pienenee ja näytteen johtokyky vastaavasti vahvistuu. Supressorikolonni on tavallisesti 60 – 250 mm pitkä ja sen sisähalkaisija on 6-9 mm.

Johtokykydetektorissa ionit liikkuvat elektrodien välisessä sähkökentässä, ja detektori mittaa liuoksen sähkönjohtokykyä. Sähkönjohtokykyyn vaikuttaa ionien liikkuvuus, joka on kullekin ionille ominainen suure. Liikkuvuus määräytyy ionin varauksen ja koon mukaan. Liikkuvuuteen vaikuttavat myös lämpötila ja eluentin ionivahvuus.

Näytteen ionien retentioaikoihin vaikuttaa lähinnä kaksi ominaisuutta: ionien varaus ja koko. Mitä suurempi on ionin varaus, sitä pitempi on sen retentioaika. Siten esimerkiksi yhdenarvoinen nitraatti eluoituu aina ennen kahdenarvoista sulfaattia. Myös ionin koon kasvaessa pitenee retentioaika. Siksi esimerkiksi halogeenit eluoituvat seuraavassa järjestyksessä: fluoridi, kloridi, bromidi ja jodidi. Yleensä ottaen ionin koko vaikuttaa retentioaikaan ratkaisevammin kuin sen varaus.

Tyypillisiä ionikromatografisia sovelluksia ovat:

- Juomavesianalyysit
- Vesikemian määritykset vesiekosysteemeissä (vesistöt, pohjavedet, jätevedet)
- Prosessivedet
- Sokeri- ja suolataseiden määritykset ruokatuotteissa
- Proteiinien erotus

Eluentti

Anionianalyysissä käytetään emäksistä eluenttia. Emäksisenä eluenttina on tavallisesti laimea 4,5 mM Na_2CO_3 /1,4 mM NaHCO_3 -liuos, johon lisätään tippa asetonitriliä. Na_2CO_3 / NaHCO_3 -liuoksella voidaan helposti määrittää tavallisimmat anionit F^- , CH_3COO^- (asetaatti), Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ja SO_4^{2-} .

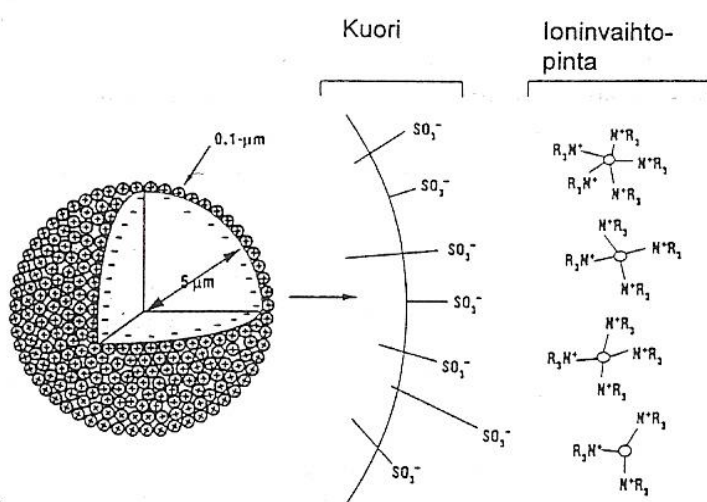
Kolonnit

Tavallisimmin ioninvaihtimien (=kolonni) perusmateriaali on styreeni-divinyylibentseeni-kopolymeeri (hartsit). Polymeerin sisältämän divinyylibentseenin määrä vaikuttaa hartsin kovuuteen ja paineen keston. Mitä enemmän hartsi sisältää divinyylibentseeniä, sitä korkeampaa painetta se kestää. Hartsissa olevat pienet huokokset pyrkivät kuitenkin steerisistä syistä syrjimään suuria anioneja. Diffuusio tällaiseen hartsiin on hidas. Paine muodostuu, kun liuotinvirtaukset ovat suuria.

Ioninvaihtomateriaaliin näytteen yhdisteet jäävät Coulombisten voimien vuoksi, jolloin ioninen yhdiste vuorovaikuttaa stationäärifaasin varauksellisen pinnan kanssa. Yhdisteillä on vastakkainen varaus ioninvaihtimen materiaalin funktionaalisten ryhmien varauksiin nähden.

Kolonnin täytemateriaaliin on ioninvaihtimissa sidottu ionisia ryhmiä, joihin vastakkaismerkkiset ionit kiinnittyvät. Kaikkien liuoksessa esiintyvien ionien kesken esiintyy kilpailua näistä materiaalissa olevista ionisista ryhmistä.

Kolonnit ovat ruostumatonta terästä tai polymeeriä ja putkimallisia, jotka on pakattu pienillä polymeeripartikkeleilla, ns. stationaarifaasilla (kuva 4). Putkessa liikkuu eluentti, ns. ajoliuos, joka siirtää yhdisteet kolonnin läpi detektorille.



Kuva 4. Kolonnin perusmateriaali eli stationäärifaasin partikkeli.

Kolonniin pituus vaihtelee muutamasta sentistä useisiin kymmeniin sentteihin. Kun erotuksesta halutaan mahdollisimman nopea, käytetään varsin lyhyitä kolonneja ($<10\ \text{cm}$). Analytiikassa käytettävän kolonniin sisähalkaisija on tavallisesti $3\text{--}6\ \text{mm}$ ja pituus $60\text{--}500\ \text{mm}$.

Vesinäytteiden anionien pitoisuudet määritetään SFS standardin SFS-EN-ISO 10304-1 mukaisesti.

1.2 ORGAANISEN HIILEN KOKONAISMÄÄRÄ, TOC

Hiili on yksi yleisimmistä alkuaineista maapallolla. Maaperässä ja sedimentissä hiili esiintyy kolmessa eri muodossa: vapaana alkuaineena sekä epäorgaanisena ja orgaanisena hiilenä.

Luonnossa hiili esiintyy erilaisissa muodoissa kuten ruskohiilenä, kivihiilenä, timanttina, puuhiilenä ja grafiittina. Tärkeimmät hiilimineraalit ovat kalkkikivi CaCO_3 , dolomiitti $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sideriitti FeCO_3 ja magnesiitti MgCO_3 . Lyhenne TC (total carbon) tarkoittaa kokonaishiiltä.

Epäorgaaninen hiili lyhennetään kirjaimilla TIC (total inorganic carbon). Hiilen epäorgaanisia yhdisteitä ovat esimerkiksi hiiliyhdisteiden palamisessa syntyvät oksidit eli häkä CO ja hiilidioksidi CO_2 sekä karbonaatit kuten kalkkikivi CaCO_3 ja dolomiitti $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Kalkkikivi ja dolomiitti ovat yleisimmät hiilen epäorgaaniset muodot maaperässä ja sedimentissä. Osa näistä on saattanut joutua maaperään maanviljelystä, johtuen peltojen kalkitsemisesta.

Orgaaninen hiili lyhennetään kirjaimilla TOC (total organic carbon). Sitä löytyy melkein kaikkialta maapallolta, maaperästä sekä vedestä. Maaperä varastoi kaksi kertaa niin paljon orgaanista hiiltä kuin kasvillisuus.

Orgaaninen aines vaikuttaa yhdessä savimineraalien kanssa ja yhdistää partikkeleita. Se myös vapauttaa kasvien ravinteita ja pitää veden maaperässä. Orgaanisten yhdisteiden hajoaminen on

ongelma, koska hajotessaan ne tuottavat vielä suuremman määrän erilaisia yhdisteitä. TOC-määrityksiä tehdään tyypillisesti yhtenä analyysinä ekologisen pilaantumisen arvioinnissa.

Orgaanista hiiltä esiintyy myös jätteissä, lietteissä ja maakerroksissa eri muodoissa. Luonnossa esiintyvä orgaaninen hiili syntyy kasvien ja eläinten maatumisen yhteydessä. Orgaanista hiiltä löytyy aina juuri maatuneista lehdistä hyvin maatuneeseen humukseen.

Maaperään on myös joutunut hiiltä ihmisen toiminnasta johtuen. Näin ollen orgaanisen hiilen pitoisuus nousee maaperässä, mikä saattaa johtaa taas maaperän pilaantumiseen. Tämä tulee ottaa huomioon TOC-pitoisuuden määrittämisessä, koska menetelmät eivät yleensä erittele, mistä orgaaninen hiili on peräisin. Orgaanisen hiilen monimuotoisuuden takia sitä ei voida määrittää erillisinä komponentteina. Orgaanisen hiilen määrä voidaan määrittää myös, jos tiedetään kokonaishiilen sekä epäorgaanisen hiilen määrät. $TC = TIC + TOC$.

Orgaanisen hiilen määrittäminen

Orgaanisen hiilen kokonaismäärä, TOC: Vedessä olevan liuenneeseen aineeseen tai kiintoaineeseen orgaanisesti sitoutuneen hiilen yhteismäärä.

Orgaanisen hiilen lisäksi vesinäyte voi sisältää hiilidioksidia tai karbonaatti-ioneja. Ennen TOC-määrittäystä epäorgaaninen hiili on poistettava näytteestä kuplittamalla happamaksi tehtyä näytettä kaasulla, jossa ei ole CO₂:ta eikä orgaanisia yhdisteitä.

Kuplituksessa haihtuvat orgaaniset aineet, kuten bentseeni, tolueeni, sykloheksaani ja kloroformi, voivat osittain karata kuplittamisen yhteydessä. Näytteessä olevat syanidi, syanaatti ja alkuainehiilen hiukkaset (noki) tulevat määritetyiksi yhdessä orgaanisen hiilen kanssa.

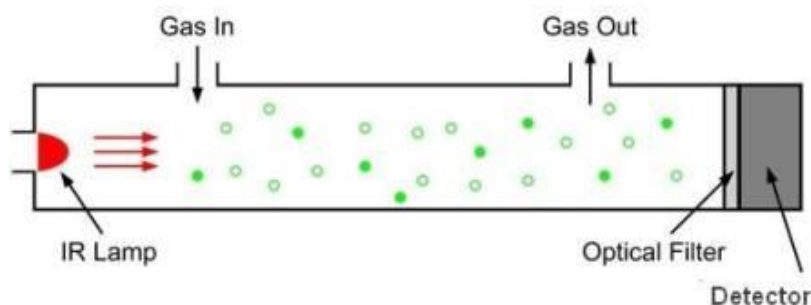
Vedessä oleva orgaaninen hiili hapetetaan hiilidioksidiksi polttamalla, lisäämällä sopivaa hapetinta, UV -säteilyllä tai muulla suurienergisellä säteilyllä. Hapettumisessa muodostunut hiilidioksidi määritetään joko suoraan tai pelkistyksen jälkeen esim. metaaniksi (CH₄) muutettuna. CO₂:n loppumääritys voidaan tehdä useilla eri tekniikoilla, esim.: infrapunaspektrometria, titraus (mieluummin vedettömällä liuoksella), lämmönjohtokyky, konduktometria, kulometria, CO₂-herkät sensorit ja liekki-ionisaatiodektektio, jota käytetään, kun CO₂ on ensin pelkistetty mm. metaaniksi.

Lappeenrannan teknillisellä yliopistolla käytettävissä olevalla laitteistolla (Shimadzu TOC-L) näyte poltetaan ilmassa 680 C lämpötilassa ja muodostuneen hiilidioksidin määrä mitataan NDIR (Non-Dispersive InfraRed) detektorilla. Kuvassa 5 on esitetty TOC analysaattori.



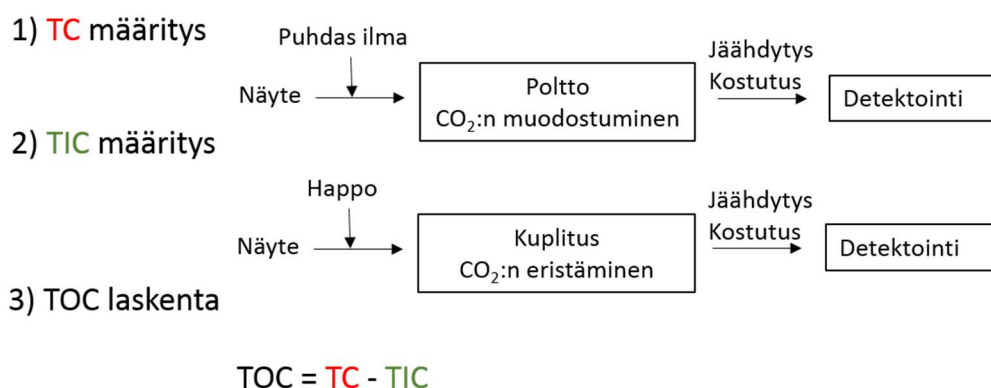
Kuva 5. TOC analysaattori

TOC-analysaattoreissa tavallisimmin käytetty IR-detektori on ei-dispersiivinen infrapunadetektori (NDIR, Non-Dispersive InfraRed), jonka rakenne on esitetty kuvassa 6. NDIR detektorissa määritettävä hiilidioksidi kulkee näytekvyetin läpi ja absorboi IR-valoa, jonka detektori tulkitsee.



Kuva 6: NDIR detektori

TOC laitteistolla määritetään käytännössä kokonaishiilen määrää (TC) sekä epäorgaanisen hiilen määrää (TIC). Epäorgaanisen hiilen määrä saadaan happamoittamalla näyte ja mittaamalla syntyneen hiilidioksidin määrää. Orgaanisen hiilen (TOC) määrä on $TC - TIC$ (kuva 7)



Kuva 7: TOC määrittäminen

TOC määritetään SFS standardin SFS-EN 1484 mukaisesti.

1.3 ALKALITEETTI (ja pH)

pH kuvaa veden happamuutta tai emäksisyyttä. Suomessa luonnon vedet ovat yleensä happamia eli pH on alle 7. Happamuus johtuu hiilihaposta. Talousvedessä pH-arvoon vaikuttavat mm. hiilidioksidi, karbonaatit, bikarbonaatit ja lämpötila. Vesijohtomateriaalien kannalta veden pH-arvo on erittäin tärkeä tekijä. Jos vesi on lievästi hapanta, vedenjakelulaitteissa käytetyt materiaalit kuten valurauta, sinkitetty teräs, kupari, betoni ja asbestisementti useimmiten syöpyvät, ellei vettä ole alkaloitu. Sopivana pH-alueena voidaan pitää 6,5-8,8. Korroosion kannalta pH:n tulisi olla mahdollisimman tasainen. Jos pH-arvo on alle 7,0 on mahdollista, että metallien liukeneminen putkista ja maaperästä lisääntyy.

Alkaliteetti kuvaa veden puskurikapasiteettia tai sen ”herkkyyttä happamoitumiselle”. Alkaliteettia aiheuttavat hydroksidien, karbonaattien ja vetykarbonaattien lisäksi silikaatit, fosfaatit, boraatit, arsenaatit ja aluminaatit. Myös humusaineet voivat lisätä alkaliteettia. Veden tavallisesti sisältämä aineosa on bikarbonaatti-ioni. Vesianalysissä näiden emäksisten ionien määrä voidaan mitata titraamalla vesinäyte hapolla pH-arvoon 4,5. Tällöin muodostuu vettä, suoloja ja hiilidioksidia. Titrauksen tulosta kutsutaan kokonaisalkaliteetiksi, jolla tarkoitetaan vedessä olevien vetykarbonaatti, karbonaatti- ja hydroksidi-ionien yhteismäärää.

Jos alkaliteetti on nolla tai hyvin pieni, veden pH laskee heti lisättäessä happamia aineita. Jos alkaliteetti on suurempi, pH ei muutu samassa suhteessa kuin vetyionien määrä kasvaa, mutta alkaliteetti pienenee. Mitattu alkaliteetti kuvaa näin sitä, miten hyvä puskurointikyky tutkitulla vedellä on happamoitumista vastaan.

Taulukko I Järven pintaveden alkaliteetin eli veden puskurikyvyn asteikko

Alkaliteetti, mmol/l	Laatu
>0,2	Hyvä
0,1-0,2	Tyydyttävä
0,05-1,0	Välttävä
<0,05	Heikko
<0,01	Ei ole puskurikykyä

Vesijohtovedelle ei ole raja-arvoa veden alkaliteetille, mutta alle 0,6 mmol/l alkaliteetin omaava vesi voi syövyttää putkistoa, varsinkin jos myös sen kovuus on alhainen (alle 0,5 mmol/l, 3°dH).

Jos alkaliteetti on korkea samanaikaisesti kun vesi on kovaa (yli 1,0 mmol/l) tukkeutuvat suihkun rutilät helposti ja kalkkia voi saostua erityisesti lämminvesijärjestelmään.

2 Työohjeet

Vesinäytteen esikäsittely

- 1) Mikäli vesinäytteet on pakastettu, ne sulatetaan huoneenlämpöiseksi (jos käytät lämpölevyä, niin lämpötila ei saa nousta yli 70 °C, jotta esim. kloridi ei haihdu).
- 2) Sekoita näyte, suodata tarvittaessa ja jaa se osanäytteiksi.
 - a. IC-ravinteiden määrittystä varten 10 ml/näyte
 - b. TOC-määrittystä varten 20 ml/näyte
 - c. Alkaliteetti: 50 ml/näyte

Muista, että rinnakkaisnäytteet lisäävät tarvittavaa tilavuutta. Määrät ovat minimimääriä. Jos näytettä on runsaasti, niin varaa suuremmat määrät.

2.1 Ionikromatografia

LUT:n opetushenkilökunta on valmistanut etukäteen kalibrointiliuokset. Opiskelijoiden tehtävänä on valmistaa ja analysoida varsinaiset vesinäytteet.

A: Kalibrointiliuokset IC-määrittäykseen

Ionien perusliuokset ovat 1000 mg/l, joista kalibrointiliuokset on valmistettu. Liuokset on valmistettu 100 ml:n mittapulloihin.

Taulukko II. Kalibroinnissa käytettävät pitoisuudet (IC).

TÄYTÄ TAULUKKO LABORATORIOSSA OLLESSASI

Kalibrointiliuokset Ioni	1. [mg/l]	2. [mg/l]	3. [mg/l]	4. [mg/l]

B: Näytteet

Näytteet ovat vesinäytteitä.

Näytteen esikäsittely

Näytteen suodatus (jos on tarpeen) sekä mahdollinen laimentaminen.

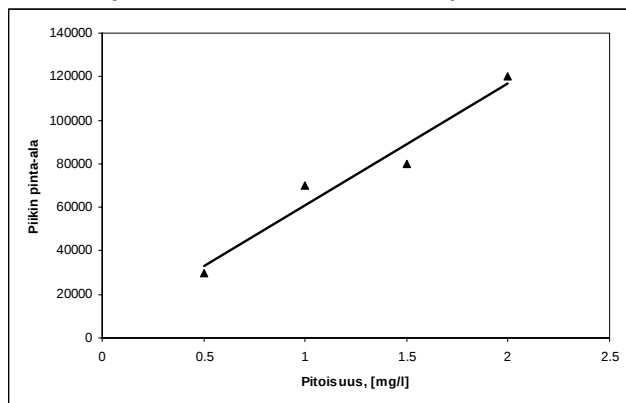
Laskenta

Laske kalibrointiliuoksen valmistamiseen tarvittava perusliuoksen tilavuus yhtälöllä (1):

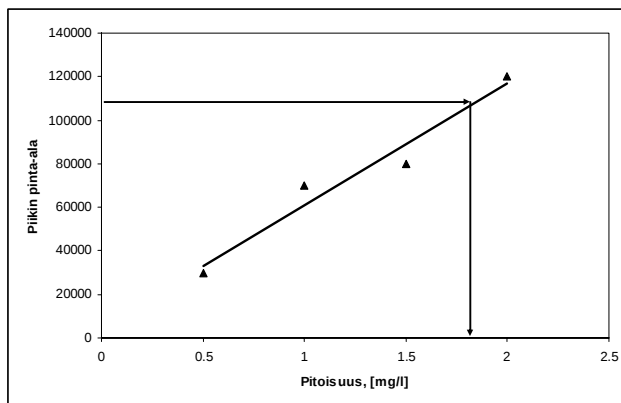
$$c_1V_1 = c_2V_2 \Leftrightarrow V_1 = \frac{c_2V_2}{c_1} \quad (1)$$

Ionikromatografista saatavien pinta-alojen avulla muodostetaan kalibrointisuora kullekin anionille, kuva 8. Tämän jälkeen tuntemattoman näytteen pitoisuuden voi lukea suoralta saadun pinta-alan avulla, kuva 9.

Laske näytteissä olevien anionien pitoisuudet.



Kuva 8. Kalibrointisuora



Kuva 9. Näytteen pitoisuuden määrittäminen

KIRJAA SAADUT TULOKSET TYÖOHJEEN VIIMEISELLE SIVULLE!

2.2 Orgaanisen hiilen kokonaismääritys (TOC)

Näytteen esikäsittely

Näytteessä ei saa olla partikkeleja, joten tarvittaessa näyte sentrifugoidaan tai suodatetaan 0,45 µm suodattimen läpi. Silloin itseasiassa puhutaan DOC eli dissolved organic carbon. Muuten näyte ei saa sisältää suuria määriä kloridia ja sulfaattia, eikä se voi olla hyvin hapan tai emäksinen. Suodatettu näyte laitetaan lasiseen TOC näyteastiaan. Näyte määrä noin 15 ml.

KIRJAA SAADUT TULOKSET TYÖOHJEEN VIIMEISELLE SIVULLE!

2.3 Alkaliteetti

Työssä määritetään vesinäytteen alkaliteetti. Näytteet titrataan suolahapolla, jonka pitoisuus on 0,005 mol/l (5 mmol). Titrauksessa seurataan näytteen pH:n muutosta pH-mittarilla. Titrauksen päätepisteessä vesinäytteen pH on 4,5.

pH-mittarin kalibrointi

pH-mittari (kuva 10) tulee tarkastaa vähintään kahdella puskuriliuoksella ennen mittausta. Yleensä käytetään mitattavan alueen puskuriliuoksia. Tässä työssä suositeltavia liuoksia ovat pH:n 4 ja 7 omaavat liuokset. Laite kalibroidaan tarvittaessa näillä liuoksilla.

Mittarin elektrodin käsittelystä saat ohjeet opetushenkilökunnalta. Mittarin anturi tulee huuhdella ionivaihdetulla vedellä ja kuivata tietyllä tavalla aina kun se siirretään liuoksesta toiseen.



Kuva 10. pH mittari



Kuva 11 Titrauslaitteisto

Titraus

Titrausta varten tarvittavat byretit (kuva 11). Byretit ovat asteikolla ja hanalla varustettuja lasiputkia, joita käytetään titrauksissa mittaliuoksen tarkkaan lisäykseen tai nesteiden annosteluun mittapipetin tavoin. Se asetetaan statiiviin muhvin ja kouran avulla

Lisäksi tarvittavat pH-mittarin, suppilon, magneettisekoittajan ja -sauvan ja jäteastian.

Titrauksen suoritus

1. Mittaa 50 ml näytettä ($V_{\text{näyte}}$) esim. mittalasilla puhtaaseen 100 ml dekantterilasiin. Huuhtelee dekantterilasi ensin näytteellä, mikäli se on pesun jäljiltä märkä.
2. Aseta byretti statiiviin. Huuhtelee se valmistamallasi 4-6 mmol/l suolahapolla jäteastiaan. Täytä byretti uudelleen ja ilmaa byretti. Tasa lukema haluamallesi merkkiviivalle. Käytä byretin täytössä suppiloa. Muista poistaa suppilo byretin päältä ennen kuin tasaat byretin haluamaasi aloituslukemaan.
3. Aseta näyte magneettisekoittajan päälle. Laita näyteastiaan magneettisauva.
4. Aseta byretti niin, että sen kärki on näyteastian sisäpuolella, mutta ei kosketa näytteeseen.
5. Aseta pH-anturi liuokseen riittävän syvälle, niin että se ei kosketa astian reunoihin tai pohjaan.
6. Odota pH-mittarin lukeman tasaantumista ja ota ylös näytteen pH.
7. Käynnistä magneettisekoitin hitaasti, ja tarkasta, että sekoitinsauva pyörii astian keskellä, eikä osu pH-elektrodiin tai lasin seiniin.
8. Tarkasta vielä kerran byretistä aloituslukema ja aloita titraus.
9. Sääda byretin venttiili sellaiseen asentoon, että pH-mittari ehtii reagoimaan reaaliaikaisesti, kun näytteeseen lisätään suolahappoa byretistä.
10. Titraa kunnes liuoksen pH on noin 5,5. Odota pH-mittarin lukeman tasaantumista ja sääda uudelleen suolahapon syöttönopeus byretin venttiilillä.

11. Titraa näyte pH-arvoon 4,5 hitaasti, jotta ehdit sulkea byretin juuri oikean pisaran kohdalla.
12. Kun näytteen pH on 4,5. Sulje byretin venttiili ja odota pH-mittarin lukeman tasaantumista.
Lue byretistä, paljonko suolahappoa olet lisännyt ($V_{HCl,2}$).

Tulosten laskeminen

Alkaliteetti, mmol/l, lasketaan seuraavalla yhtälöllä:

$$alkaliteetti = \frac{c_{HCl,2} V_{HCl,2}}{V_{Näyte}} =$$

YHTEENVETO TULOKSISTA

Analyytti → Näyte ↓	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	pH	TOC [mg/l]	Alkaliteetti [mmol/l]