

Sulfidi – ja sulfaatti-ionien pitoisuuksien analysointi vesiliuoksista

Pro gradu – tutkielma ja erikoistyö

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Epäorgaanisen ja analyttisen

kemian osasto

8.5.2008

Johanna Jukkala

Tiivistelmä

Tämä Pro gradun – tutkielmana tutkittiin sulfidin ja sulfaattipitoisuuksien määrittystä erilaisista vesiliuoksista. Erityisesti käsiteltiin sulfidin potentiometrinen, ionikromatografinen ja UV-VIS- analysointi. Sulfaatin kohdalla käsiteltiin erityisesti potentiometrinen, ionikromatografinen ja ICP-OES- analysointi. Lisäksi työssä tarkasteltiin em. analyysimenetelmien näytteenkäsittelyä ja tuloksiin vaikuttavia muita tekijöitä kuten lämpötilaa, pH:ta ja näytteen sisältämiä yhdisteitä.

Ensipuhe

Tämä Pro gradu – tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla syksyllä 2007 – talvella 2008. Tutkielma tehtiin yliopistolle. Julkaisut etsittiin käyttämällä SciFinder-ohjelmaa, Google.com – hakuohjelmaa ja tutkimalla tieteellisten julkaisuiden lähdeluetteloita. Kuvat kopioitiin tieteellisistä julkaisuista ja taulukot pienin muokkauksin.

Työohjaajani toimi yliassistentti Ari Väisänen, jonka hyvästä ja kannustavasta ohjauksesta haluan sanoa kiitoksen. Samoin haluan kiittää perhettäni ja läheisiäni heidän tuestaan ja kannustuksestaan.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Ensi puhe.....	ii
Käytetyt lyhenteet	v
1. Johdanto.....	7
2. Yleisesti sulfideista ja sulfaateista.....	8
2.1 Yleisesti sulfideista	8
2.2 Sulfidin kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet	9
2.3 Yleisesti sulfaateista	10
2.4 Sulfaatin kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet	11
3. Sulfidipitoisuuden analyysimenetelmät	14
3.1 Näytteenkäsittely	14
3.2 Klassiset analyysimenetelmät	14
3.3 Sähkökemialliset analyysimenetelmät	15
3.3.1 Potentiometriset analyysimenetelmät	16
3.3.2 Elektrodiin ominaisuudet	16
3.3.3 Näytteenkäsittely	18
3.3.4 Analyysin kulku ja tulokset	19
3.3.5 pH:n vaikutus analyysimenetelmiin	22
3.3.6 Lämpötilan vaikutus	23
3.3.7 Muiden ionien vaikutukset	23
3.4 Kromatografiset analyysimenetelmät	25
3.4.1 Näytteenkäsittely	25
3.4.2 Kromatografialaitteisto	26
3.4.3 Eluentti	28
3.4.4 Analyysin kulku ja tulokset	28
3.4.5 pH:n vaikutus analyysimenetelmissä	37
3.4.6 Muiden ionien vaikutukset	38
3.5 Spektrometriset analyysimenetelmät	38
3.5.1 Näytteenkäsittely	41
3.5.2 Analyysin kulku ja tulokset	45
3.5.3 Lämpötilan ja pH:n vaikutus analyysimenetelmiin	51
3.5.4 Muiden ionien vaikutukset	51
4. Sulfaattipitoisuuden analyysimenetelmät	53
4.1 Näytteenkäsittely	53
4.2 Klassiset analyysimenetelmät	54
4.3 Sähkökemialliset analyysimenetelmät	55
4.3.1 Elektrodiin ominaisuudet	55
4.3.2 Näytteenkäsittely	57
4.3.3 Analyysin kulku ja tulokset	57
4.3.4 pH:n vaikutus analyysimenetelmiin	59
4.3.5 Muiden ionien vaikutukset	60
4.4 Kromatografiset analyysimenetelmät	60
4.4.1 Näytteenkäsittely	61
4.4.2 Kromatografialaitteisto	63
4.4.3 Eluentti	64

4.4.4 Analyysin kulku ja tulokset	66
4.4.5 pH:n vaikutus analyysimenetelmiin	69
4.4.6 Muiden ionien vaikutukset	70
4.5 Spektrometriset analyysimenetelmät	71
4.5.1 Näytteenkäsittely	72
4.5.2 Analyysin kulku ja tulokset	74
4.5.3 Aallonpituus	76
5. Yhteenveto	79
5.1 Sulfidipitoisuuden analysoinnista	79
5.2 Sulfaattipitoisuuden analysoinnista	82
6. Kirjallisuusluettelo	86

Käytetyt lyhenteet

AAR	= emäksinen antioksidantti liuos tai reagenssi
AAS	= atomiabsorptiospektrometri
ANN	= keinotekoinen aaltoneuroverkko-menetelmä
Ap	= 2-aminoperimidinium
AVS	= hapoissa haihtuva sulfidi-menetelmä (<i>acid volatile sulfide</i>)
BG	= brillianvihreä – niminen väriyhdiste
BPA	= bis(1-butyylipentyyli)adipaatti
CE	= kapillaarielektroforeesi
CoPc	= koboltti ftalosyaniinin johdannainen
CRS	= kromilla pelkistettävä rikki – menetelmä (<i>chromium reducible sulfur</i>)
CVAAS	= kylmähöyryatomiabsorptiospektrometria
DOC	= liuennut orgaaninen hiili
DOP	= dioktyyliftalaatti
DMPD	= <i>p</i> -dimetyylifenyylidiamiini
EHS	= bis(2-etyyliheksyyli)sebakaatti
FIA	= virtausinjektorianalysointori (<i>flow injection analysis</i>)
FMA	= fluoresoiva merkuriasettaatti
FPB	= natriumtetrakis(4-fluorofenyyli)boraatti
GC	= kaasukromatografia
HEPES	= 2-[4-(2-hydroksietyyli)-1-piperarazinyyli]etaanisulfonihappo
HPLC	= korkean erotuskyvyn nestekromatografia
HT	= hydrataksiitti
IC	= ionikromatografia
ICar	= indigokarmiini – niminen väriyhdiste
ICPAD	= induktiivisesti kytketty plasmapektrometri, jossa näyte on esikäsitelty happohajotuksella
ICP-MS	= induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometri
ICP-OES	= induktiivisesti kytketty plasma optinen emissiospektrometri
IPC	= ioniparikromatografia
ISE	= ioniselektiivinen elektrodi
LOD	= toteamisraja
MalG	= malakiitinvihreä –niminen väriyhdiste
MB	= metyleeninsini- niminen väriyhdiste
MBS	= metyleeninsininen, johon on liittynyt sulfidi-ioni
MDR	= diamiiniseos
MG	= metyylinvihreä – niminen väriyhdiste
NADP	= National Atmospheric Deposition program
PAD	= pulsed field-detektor
PC	= pääkomponentti
PCA	= pääkomponentteihin perustuva analyysi
PC-ANN	= pääkomponenttiin perustuva keinotekoinen verkko - menetelmä (<i>principal component artificial neural network</i>)
PC-WNN	= pääkomponenttiin perustuva aaltoneuroverkko -menetelmä (<i>principal component wavelet neural network</i>)
PLS	= osittaisen neliöiden menetelmä (<i>partial least squares</i>)
PTFE	= polytetrafluoroetyyleeni
PVC	= polyvinyylikloridi

QAS	= kvaternäärinen ammoniumsuola
RE	= suhteellinen virhe
RSD	= suhteellinen keskihajonta
TDDBTMA	= [(2,3,4, tris-dodesyloksi)bentsyyli trimetyyli ammoniumkloridi]
UV	= ultraviolettinen
UV-VIS	= ultraviolettisen ja näkyvän valon spektrofotometri

1. Johdanto

Rikki esiintyy luonnossa yleisesti erilaisina sulfideina ja sulfaatteina maaperässä, vesistöissä ja ilmakehässä. Lisäksi sulfideja ja sulfaatteja esiintyy runsaasti teollisuudessa rikkihapon suuren käytön vuoksi. Rikin vaikutukset näkyvät erityisesti happamina sateina, jotka vaikuttavat haitallisesti vesistöihin ja maaperään. Lisäksi anioninen rikki muodostaa myrkyllisiä yhdisteitä kuten esimerkiksi H_2S – kaasua, joka aiheuttaa maku – ja hajuhaittoja. Tämän vuoksi sulfidien ja sulfaattien analysointi on tärkeää.

Tässä tutkielmassa tarkastellaan sulfidien ja sulfaattien määrittystä erilaisista vesinäytteistä kuten luonnon-, teollisuus- ja talousvesistä. Labiilisinä ioneina sulfidien ja sulfaattien määrittäminen on haastavaa ja näytteenkäsittelyyn ja mittaustapahtumaan on kiinnitettävä huomiota.

2. Yleisesti sulfideista ja sulfaateista

2.1 Yleisesti sulfideista

Rikki esiintyy yleisesti sulfideina maaperässä ja siten sulfidien esiintyminen ja ympäristövaikutukset ovat vahvasti sidoksissa rikin kiertoon sekä luonnossa että ihmiskunnassa.

Luonnossa sulfidi esiintyy yleensä pelkistyneenä rikkivetykaasuna H_2S , tai erilaisina mineraaleina¹ kuten sinnabaarina HgS , galeenana PbS , troiliittina FeS ja pyriittinä FeS_2 . Näitä sulfidiyhdisteitä löytyy luonnollisista lähteistä, kuten esimerkiksi tulivuorten, vedenalaisten purkausten ja kuumien lähteiden sulfidiyhdisteet, jotka hapen vaikutuksesta hapettuvat suoraan sulfaatiksi tai liukenevat sulfideina.

Sulfideja käytetään teollisuudessa pääasiallisesti erilaisina metallisulfideina pattereissa, värjäysaineissa, myrkyllisten yhdisteiden ja alkuaineiden saostamisessa.¹ Tästä johtuen sulfideja kulkeutuu ympäristöön teollisuudesta jätevesien, savukaasujen ja muun kiinteän aineksen kuten romun mukana kaatopaikoilta. Lisäksi sulfideja syntyy malmien louhinnan ja jalostuksen tuloksena, jolloin ne liukenevat malmijätteistä vesistöihin ja maaperään.

Sulfidipitoisuuden analysointi on tärkeää, sillä sulfidi esiintyy mielellään myrkyllisenä rikkivetykaasuna, joka aiheuttaa terveyshaittojen lisäksi maku- ja hajuhaittoja. Rikkivedyn myrkyllisyys on ollut tähän työhön kerätyissä julkaisuissa yleisin syy sulfidipitoisuutta käsittelevissä tieteellisissä julkaisuissa.

Kuten aikaisemmin tuli ilmi, sulfidi on yleinen ioni, joka reagoi monien yhdisteiden kanssa ja sillä on taipumus hapettua. Tämän vuoksi sulfidipitoisuuden määrittäminen riippuu näytteenkäsittelystä ja analyysiolosuhteet on valittava tarkoin. Sulfidipitoisuutta voidaan määrittää melkein minkälaisesta vesinäytteestä tahansa. Yleisesti sulfidipitoisuuden mittauksia tehdään meri-, järvi-, joki-, jäte-, käyttö- ja pohjavesistä. Seuraavissa luvuissa tutustutaan ensin sulfidin kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin, yleiseen sulfidipitoisten vesinäytteiden esikäsittelyyn, jonka jälkeen käsitellään

analyysimenetelmät klassisista, sähkökemiallisista, kromatografisista ja spektrometrisista menetelmistä. Kussakin luvussa käsitellään yleisin sulfidipitoisuuden määrittämissä käytetty analyysimenetelmä.

2.2 Sulfidin kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet

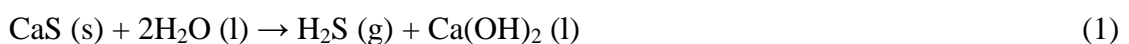
Sulfidi S^{2-} on alkuainerikin pelkistynyt muoto, jossa kaksi rikkiatomiä on sitoutunut toisiinsa kaksoissidoksella.

Rikkivetyä H_2S on sulfidi, johon on kiinnittynyt kaksi vetyatomiä. H-S –sidospituus on 134 pm ja vetyjen välinen kulma 92° . Rikkivety on myrkyllinen, väritön kaasu, jolle on ominainen mädän kananmunan tuoksu. Alla on listattu muutamia rikkivedyn ominaisuuksia (taulukko 1).

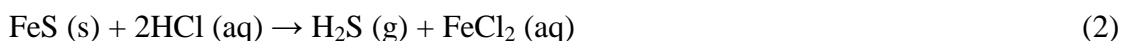
Taulukko 1. Rikkivedyn ominaisuuksia²

sp, (K)	kp, (K)	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (kp), (kJ/mol)	$\Delta_f H^\circ$ (298K), (kJ/mol)	pKa (1)	pKa (2)
187,5	214	18,7	-20,6	7,04	19

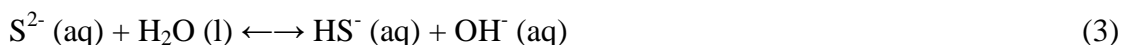
Metallisulfidit ovat yleisesti hyvin niukkaliukoisia veteen. Ainoastaan alkali- ja maa-alkalimetallien ja alumiinisulfidit ovat helppoliukoisia³:

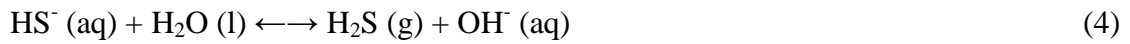


Metallisulfidit pelkistyvät³ rikkivedyksi happamissa olosuhteissa.

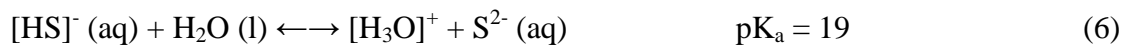
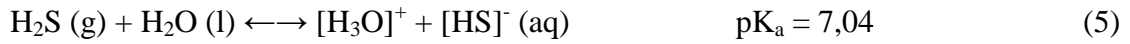


Sulfidi hydrolysoituu vedessä H_2S :ksi liuoksen happamuuden kasvaessa. HS^- :n pelkistyminen H_2S :ksi tapahtuu hyvin happamissa olosuhteissa¹:

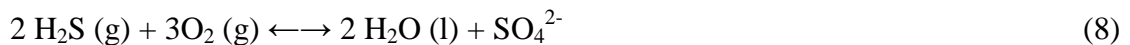
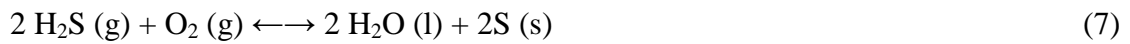




Vedessä H_2S hydrolysoituu³ jonkin verran takaisin sulfidiksi muodostaen heikosti happamia liuoksia:



Lisäksi H_2S hapettuu helposti ja hapetuksen lopputuote riippuu läsnä olevan hapen määrästä.



2.3 Yleisesti sulfaateista

Sulfaatti on yleinen alkuainerikin ja rikkiyhdisteiden hapetustuote³ ja siten sen esiintyminen ja ympäristövaikutukset ovat vahvasti sidoksissa rikin kiertoon sekä luonnossa että ihmiskunnassa.

Yleinen sulfaatin antropologinen lähde on rikkihappo (H_2SO_4), jota käytetään teollisuudessa lannoitteiden, väriaineiden ja pigmenttien valmistuksessa ja lisäksi bensiinin jalostuksessa ja terästeollisuudessa.³ Sulfaatteja siirtyy ilmaan savupartikkelien pinnalla rikin ja rikkiyhdisteiden poltossa ja vesistöihin jätevesien mukana liuenneina ioniyhdisteinä. Lisäksi sulfaatteja syntyy metallimalmien louhinnan ja jalostuksen tuloksena, jolloin ne liukenevat malmijätteistä vesistöihin ja maaperään. Sulfaatin luonnollisia lähteitä ovat esimerkiksi tulivuorten, vedenalaisten purkausten ja kuumien lähteiden rikkiyhdisteet, jotka hapen vaikutuksesta hapettuvat suoraan sulfaatiksi tai syntyvät rikkihapon liuetessaan veteen.

Happamat sateet vaikuttavat maaperän ja vesien laatuun. Erityisesti kuivalaskeumassa ilmassa olevien partikkelien pinnalla olevat sulfaatti-ionit laskeutuvat partikkelien

mukana maaperään ja vesistöön, jossa ne muodostavat rikkihappoa.⁴ Toisaalta myös märkälasseumassa rikkihapon liukeneminen maaperän vesiin synnyttää sulfaatti-ioneja.⁴ Happamat sateet aiheuttavat maaperän ja vesistöjen happamoitumista, jolla on suuret vaikutukset maaperän metallikoostumukseen ja siten myös maan ja vesistöjen eliöstöön. Lisäksi maan ja vesistön pilaantumista edistävät kaivostoiminnan ja ihmiskunnan jätteiden huoleton käsittely. Tällä on vaikutusta vesien käyttöön juomavetenä ja lisäksi eliöstöön.

Koska sulfaattiyhdisteet ovat yleensä runsasliukoisia ja liukenevat veteen, sulfaattipitoisuuden määrittäminen on tehokas keino tutkia vesien laatua. Tällöin pystytään tutkimaan ilmansaasteiden määrää ja lisäksi kaivostoiminnan ja jätevesien vaikutuksesta veden laatuun. Koska sulfaatti saattaa muodostaa myrkyllistä rikkivetyä, joka aiheuttaa erilaisia haju- ja makuhaittoja, sulfaattipitoisuus kertoo myös käyttöveden laadusta.

Kuten sulfidi myös sulfaatti on yleinen ioni, joka reagoi mielellään monien yhdisteiden kanssa. Tämän vuoksi sulfaattipitoisuuden määrittäminen on samalla haastavaa, mutta toisaalta antaa mahdollisuuden useisiin erilaisiin analyysimenetelmiin. Lisäksi sulfaattipitoisuutta voidaan määrittää melkein minkälaisesta vesinäytteestä tahansa. Yleisesti sulfaattipitoisuuden mittauksia tehdään meri-, järvi-, joki-, jäte-, käyttö- ja pohjavesistä. Seuraavissa luvuissa tutustutaan ensin sulfaatin kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin, jonka jälkeen yleiseen sulfaattia sisältävien vesinäytteiden esikäsittelyyn, jonka jälkeen käsitellään tärkeimmät analyysimenetelmät klassisista, sähkökemiallisista, kromatografisista ja spektrometrisista menetelmistä.

2.4 Sulfaatin kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet

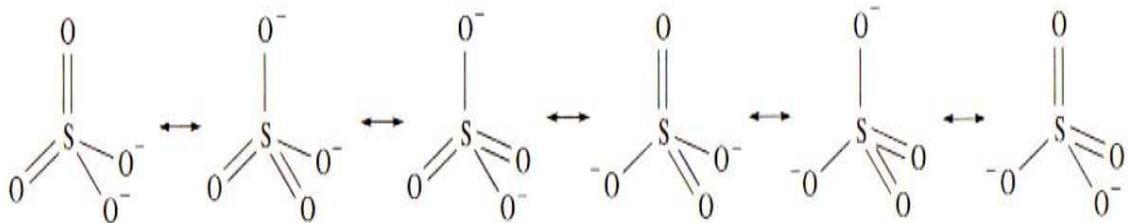
Sulfaatti (empiirinen kaava SO_4^{2-}) on moniatominen molekyyli, jossa neljä happea on kiinnittynyt rikkiatomiin (S-O 149 pm). Sen molekyyli massa on 96,06 g/mol CAS-numero 14808-79-8. Sulfaatti on tetraedrinen ja sen symmetrinen lyhenne on T_d .⁵

Taulukko 2. Sulfaatin(aq) ominaisuuksia⁶

M (g/mol)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	S°_m (J/Kmol)	C°_m (J/Kmol)
96,06	- 909,27	- 744,53	20,1	293

Sulfaatti reagoi mielellään monien alkuaineiden ja yhdisteiden kanssa. Lisäksi sulfaatti voi toimia yksi- tai kaksihampaisena kelaattina tai siltaligandina.¹ Sulfaatti on rikkihapon H_2SO_4 suola.⁵

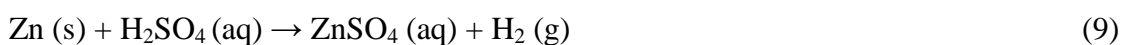
Sulfaatilla on useita resonanssikaavoja³, mutta kuvassa 1 ovat sitoutumisen kannalta oleellisimmat.



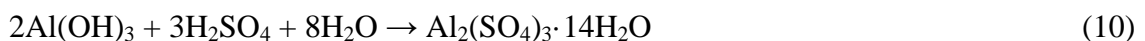
Kuva 1. Sulfaatin resonanssirakenteita.³

Sulfaatti-ionit reagoivat moninaisesti ja ohessa esitellään muutamia yleisiä reaktioita ja esimerkkejä.

Alkuainemetallit liukenevat vesiliukoiseen H_2SO_4 :on¹



H_2SO_4 neutraloituu metallioksidilla tai – hydroksideilla⁵



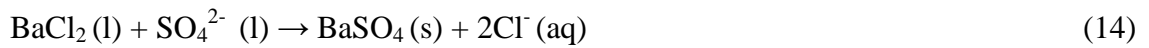
Metallisulfidit tai – sulfidit hapettuvat hapettimien vaikutuksesta emäksisissä olosuhteissa



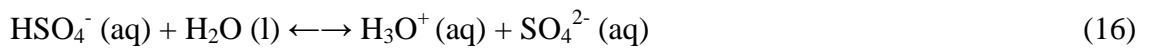
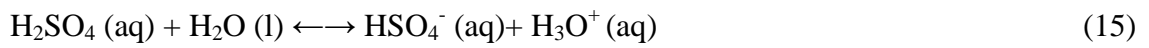
Sulfaatin pelkistyy sulfidiksi ja vetysulfidiksi happamissa olosuhteissa



Metallisuolan ja sulfaatin reaktio (BaSO_4)⁷



H_2SO_4 hydrolysoituu reversiibelisti vedessä¹



3. Sulfidipitoisuuden analyysimenetelmät

3.1 Näytteenkäsittely

Sulfidipitoisuus määritetään yleensä tietyistä sulfidiyhdisteistä tai vapaasta sulfidi-ionista. Koska pH vaikuttaa oleellisesti sulfidin esiintymismuotoon, näytteen oikea pH on merkityksellinen analyysin onnistumisen kannalta. Hyvin happamassa liuoksessa sulfidi-ioni pelkistyy rikkivetykaasuksi ja tällöin on vaarana sulfidin karkaaminen ilmaan näytteestä. Hyvin emäksissä olosuhteissa sulfidin vaarana on hapettua sulfaattiksi. Alhaisemmassa pH:ssa sulfidi esiintyy HS^- -ionina.

Näytteenkäsittelyn suurin päämäärä on sulfidi-ionin säilyttäminen halutussa muodossaan ja sen lisäksi sulfidin reagoiminen muiden yhdisteiden kanssa.

3.2 Klassiset analyysimenetelmät

Klassisiin analyysimenetelmiin luetaan yleisesti titrimetria ja gravimetria. Niiden käyttö on vähentynyt analyysilaitteiden kehittyessä. Toisaalta kyseiset menetelmät eivät ole täysin hävinneet tarkkuutta vaativissa mittauksista, sillä ne elävät muiden nykyaikaisempien menetelmien osana. Esimerkiksi titrimetriasta on kehittynyt potentiometrinen titraus, jossa yhdistyvät sähkökemiallinen potentiometria ja titrimetria. Gravimetria puolestaan on siirtynyt termoanalyysin, jossa näytteen massamuutosta tutkitaan lämpötilaeroilla. Ohessa esitellään sulfidin määrittäminen titrimetrisesti.⁷

Standard methos for the examination of water and wastewater – kirjassa⁷ sulfidi määritetään jodimetrisesti (4500- S^{2-} F). Menetelmässä sulfidi reagoi happamissa olosuhteissa jodidin kanssa ja lopputuotteena saatu K_2S takaisintitrataan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – liuoksella.

Sulfidipitoisuus lasketaan seuraavan kaavan mukaan:

$$\text{S}^{2-} \text{ (mg/l)} = \frac{[(A \times B) - (C + D)] \times 16000}{\text{näytteen tilavuus (ml)}} \quad (17)$$

jossa (A) = jodidiliuos (ml), (B) = jodidiliuoksen konsentraatio, (C) = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - liuos (ml) ja (D) = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - liuoksen konsentraatio

Jodimetrinen titrausmenetelmä on herkkä muiden yhdisteiden ja alkuaineiden häiriölle. Esimerkiksi sinkki on taipuvainen kompleksoitumaan sulfidin kanssa ZnS:ksi. Ongelmaa voidaan ratkoa laimentamalla näytettä. Lisäksi menetelmän ongelmaksi voivat muodostua suuri käsillä tekemisen määrä, josta syntyy enemmän virhettä kuin automatisoiduissa laitteissa.

Analyysissa näyteliuokseen lisätään jodidiliuosta kunnes jodin väri pysyy liuoksessa. Tämän jälkeen liuos takaisintitrataan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - liuoksella. Loppupisteen lähestyttyessä liuokseen lisätään vielä muutama tippa tärkkelysliuosta, jotta titrauksen loppupiste erottuu selkeästi.

3.3 Sähkökemialliset analyysimenetelmät

Sähkökemialliset menetelmät⁸ jaetaan potentiometriin ja elektrolyyttisiin menetelmiin. Potentiometrissa mitataan liuoksen potentiaalia, joka määräytyy liuoksessa olevien ionien pitoisuudesta. Elektrolyyttisissä menetelmissä kemiallinen reaktio saadaan aikaan ulkoisesti tuodulla jännitteellä. Näihin menetelmiin luetaan sähkögravimetriset analyysit, coulometriset, amperometriset ja voltametriset menetelmät.

Sulfidien määrittämissä käytetyimpiä analyysimenetelmiä ovat potentiometriset⁹⁻¹⁵ ja voltametriset¹⁶⁻¹⁸ menetelmät. Lisäksi sähkökemiallisia elektrodeja käytetään esim. spektrometrinen ja kromatografisten laitteiden detektoreina. Näihin kuuluvat potentiometriset ja amperometriset¹⁹ detektorit. Koska potentiometriset analyysimenetelmät ovat yleisimmät sulfidipitoisuuden analysoinnissa, sitä käsitellään seuraavassa tarkemmin.

3.3.1 Potentiometriset analyysimenetelmät

Potentiometrisesti näytteet voidaan määrittää joko suoraan^{10,13,15} tai titrimetrisesti^{7,9,12}. Potentiometrissa käytetään kolmenlaisia ioniselektiivisiä elektrodeja (ISE); kiinteän olomuodon, nestekalvon ja elektrodeja, joiden pinnalle on sitoutunut yhdisteitä.¹⁰ Kiinteän olomuodon elektrodit^{10,11} perustuvat kiteisiin epäorgaanisiin yhdisteisiin⁸, nestekalvon elektrodit⁹ käyttävät mobiilikantajaa, joka kuljettaa analysoitavan ionin kantajalla kyllästetyn kalvon yli. Yhdiste-elektrodeissa on tavallinen pH-elektrodi, jonka ympärillä on kalvo, joka eristää analysoitavia ioneja tai molekyyliä elektrodin ympärille.⁸ Nämä elektrodit soveltuvat hyvin kaasumaisten yhdisteiden analysointiin joko kaasufaasista yleisesti tai nesteeseen liuenneena.⁸

3.3.2 Elektrodien ominaisuudet

Sulfidimäärityksissä ioniselektiivisinä elektrodeina käytetään edelleen perinteistä Ag/S^{7,12} ja erilaisilla ionoforeilla kyllästettyjä elektropolymeerisiä kalvoja kuten PVC-kalvosensoria⁹, makrohuokoista Hg-filmi-elektrodiä¹⁰, Cu-As₂S₃-pohjaista lasikidesensoria¹¹, pienikokoisia johtomuotoisia Ag/Ag₂S elektrodeja¹³ ja koboltti ftalosyaniinin (CoPc) johdannaisista valmistetut elektrodit.^{14,15}

Tässä työssä tarkastelluissa tutkimuksissa elektrodit olivat joko kaupallisesti valmiita^{7,12} tai ne valmistettiin itse muokkaamalla valmiita elektrodeja. Tällöin muokattiin elektrodin ioninvaihtajakalvoa^{9-11,14,15}, elektrodin pintaa^{14,15} tai elektrodiin liitettiin kiinteitä osia^{9,11}.

Ioninvaihtajakalvoina käytettiin yleensä kaupallisia yhdisteitä (Nafion®, Tosflex ja PVC), jotka voitiin käyttää sellaisenaan^{10,14,15} tai muokattuina^{9,11}. Kalvo päällystettiin vielä halutulla yhdisteellä tai alkuaineella, kuten elohopealla.¹⁰ Kalvon tehtävänä oli toimia ioninvaihtajakantajana, mutta se saattoi myös suojata elektrodin pintaa.^{14,15} Lisäksi joitakin elektrodeja ei voinut enää käyttää uudelleen, kun valmistettu kalvokerros oli kulunut käytön myötä pois.¹⁰ Kalvo päällystettiin elektrodiin esimerkiksi leikkaamalla niistä osia, jotka liitettiin elektrodiin⁹ tai kalvo liitettiin sähkön¹⁰ avulla.

Muokattujen elektrodien eduiksi laskettiin: alhaiset toteamisrajat⁹, mittaus laajemmalla pH-alueella⁹, korkeampi toleranssi muita ioneja kohtaan^{9,11,13}, selektiivisyyden parantuminen⁹, hapen helppo eliminointi¹⁰, sulfidien esi-erotuksen poistuminen¹⁰ ja elektrodin muodon ja koon muokkausmahdollisuudet¹³. Lisäksi epäsuorassa potentiometriassa mitattavan ionin voimakas lipofiilisyyden ei häiriinny muista tavanomaisista ioneista niin helposti.

Muokattujen elektrodien haitoiksi ja ongelmiksi laskettiin, herkkyys matriisihäiriöille¹⁰, pitkät elektrodien valmistusajat^{9-11,13-15}, lyhyt käyttöikä¹⁰, päällysteen liukeneminen^{14,15}. Lisäksi pohdittiin kuinka herkkä CoPc-elektrodin kobolttiytimen pelkistyminen (hapettaessaan sulfidia) altistaa elektrodia muille pelkistäjille, kuten sulfiitti, jodi ja ditioniitti ja kuinka syanidi-ioni vaikuttaa CoPc-kompleksin aksiaalisessa osassa.²⁰

Yllä olevia ongelmia ratkaistiin päällystämällä elektrodi ioninvaihtajakalvolla, joka pidensi käyttöikää¹⁰, suojasi matriisihäiriöiltä¹⁰ ja suojasi päällystettä liukenemiselta¹⁵.

Kaupallisesti valmiiden Ag/S-elektrodien eduksi laskettiin AgS -suolan niukkaliukoisuus monissa matriisiympäristöissä²⁰ ja nopea käyttöönotto.

Ag/S-elektrodien haitaksi laskettiin: herkkyys humusperäiselle ainekselle⁷, herkkyys vahvoille hapettimille^{7,12}, antioksidanttien (mainittu edellä) välttämättömyys⁹, näytteen korkea pH, jolloin sulfidi on S²⁻-muodossa kompleksoituu helposti¹², kompleksien muodostuminen muiden ionien kanssa (pois lukien kromaatin, sulfaatin ja oksalaatin ylimäärät)^{7,12}, jätevesien analysoinnissa Cr(III) saostuminen OH⁻-ionien kanssa emäksissä olosuhteissa, joka absorboi sulfidi-ioneja¹², poikkeama Nernstin käyttäytymisessä²⁰, pitkät vasteet²⁰, ja referenssielektrodin kontaminoituminen sulfidilla²⁰.

Yllä olevia ongelmia ratkaistiin tai lievennettiin lisäämällä askorbiinihappoa hapettumisen estämiseksi emäksisissä olosuhteissa ja Cr(OH)₃-kompleksin saostuminen ehkäistiin happamoimalla lopullinen analyysinäyte.¹²

3.3.3 Näytteenkäsittely

Potentiometrisesti on tutkittu sulfidipitoisuuksia jätevesistä^{9,10,12}, sedimenttien huokosvesistä¹³ tai muista^{7,11,14,15} liuoksista. Koska sulfidi hapettuu herkästi, veteen liunneen tai vapaan hapen läsnäolo on ehkäistävä. Tätä ehkäistiin lisäämällä näytteeseen emäksistä antioksidanttia (AAR)⁷ tai muita puskureita. Antioksidanttien koostumus vaihtelee menetelmästä ja tekijästä riippuen. AAR- liuosten koostumus oli pääasiallisesti Na₄EDTA:n tai Na₂H₂EDTA:n⁷, NaOH:n ja askorbiinihapon liuoksia, jossa em. liuosten suhteet toisiinsa vaihtelivat menetelmän mukaan¹². Lisäksi esimerkiksi askorbiinihappoa käytettiin yksistään ehkäisemään sulfidin hapettumista.¹² Sulfidin hapettumista ehkäistiin myös vaihtamalla analysointi-ilmakehä¹⁵, esimerkiksi tyypeen⁷.

Näytteenkeruussa vesinäytteet kerättiin joko polyeteenisiin¹² tai yleensä tummiin pulloihin¹⁰. Pullot täytettiin näytevedellä niin, ettei suljettuun pulloon jäänyt ilmaa. Liuokset suositeltiin mittaamaan mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen. Mikäli näytteet varastoitiin, kehoitettiin joko saostamaan liuoksessa oleva sulfidi sinkkiasetaatilla⁷ tai lisäämään sinkkiasetaatin lisäksi NaOH:a¹². Näytteitä säilytettiin jääkaapissa¹⁰.

Ennen mittausta näytettä käsiteltiin eri tavoin menetelmästä riippuen. Näyteliuoksesta poistettiin kiinteä aine joko suodattamalla tai sedimentoimalla.¹⁰ Kronopotentiometrisessä menetelmässä happi poistettiin jännitteen muutoksilla, jolloin antioksidanttien käyttö on tarpeetonta.¹⁰

Erityisesti hopea/sulfidi elektrodien takia liuokseen lisättiin emäksisiä antioksidantteja (AAR). Muokatuissa elektrodeissa liuokset puskuroitiin hapoilla ja emäksillä haluttuun pH:n^{14,15}. Epäsuorassa mittauksessa näytteenkäsittelyssä keskityttiin enemmän halutun reaktion optimointiin⁹. Kenttäolosuhteissa näytteet mitattiin ilman esikäsitelyä.¹³ Ag/S-elektrodeilla jouduttiin sulfidin pitoisuutta kasvattamaan, mikäli sulfidin pitoisuus näytteessä oli alle 0,032 mg/l.⁷ Muokatuilla elektrodeilla sulfidipitoisuuden kasvattaminen vältettiin niiden alhaisten mittausrajojen takia.

3.3.4 Analyysin kulku ja tulokset

Sulfidien pitoisuus määritetään näytteen antamasta potentiaalista joko suoraan tai epäsuorasti jonkin reaktion kautta. Epäsuorassa mittauksessa sulfidin reagoiminen synnyttää uuden yhdisteen, jonka potentiaali mitataan.

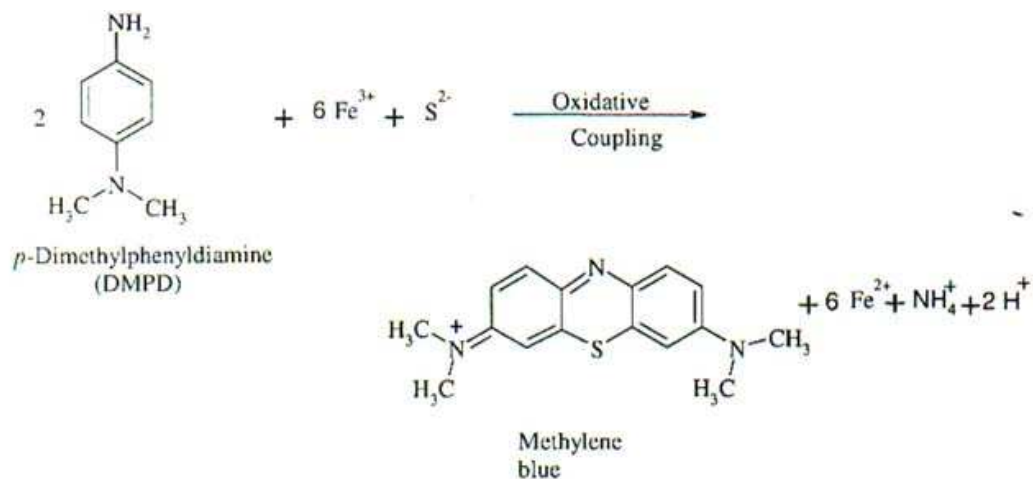
Tavallisesti sulfidipitoisuus määritettiin suoraan sulfidi-ionin hapettuessa elektrokatalyyttisesti elektrodin pinnalla^[4,7-11]. Yleisin käytetty elektrodi oli hopeaelektrodi.^{7,12,13} Lisäksi käytettiin modifioituja elektrodeja^{11,14,15}, mutta niiden toimintaperiaate oli sama kuin hopeaelektrodilla.

*Standard Methos for the exanmination of water and wastewater*⁷ käyttää sulfidiselektiivistä hopeaelektrodia. Menetelmässä esinäytteeseen lisätään alkalisia antioksidanteja, jotka estävät sulfidin reagoimisen hapen kanssa ja säilyttävät pH:n ja ionivahvuuden halutunlaisena. Antioksidantti koostuu askorbihapon, NaOH:n ja Na₂H₂EDTA:n liuoksista. Tämän jälkeen alkalinen liuos mitataan; sulfidipitoisuus lasketaan kalibrintisuoralta, joka saadaan standardiliuoksista. Menetelmällä voidaan mitata sulfidipitoisuuksia 0,032 -100 mg/l alueella. Menetelmän RSD on 23 % pitoisuudella 0,0091 mg/l ja 5 % pitoisuudella 0,182 mg/l.

Menetelmä on häiriöaltis monille tekijöille. Elektrodista johtuvat ongelmat on käsitelty edellisessä elektrodien ominaisuutta käsittelevässä kappaleessa. Muut ongelmat tulevat lähinnä sulfidin labiilista luonteesta ja taipumuksesta hapettua hapen läsnä ollessa.

Sulfidipitoisuuden analysointi epäsuorasti näytteen antamasta potentiaalista on monimuotoisempaa kuin pitoisuuden analysointi suoraan näytteen potentiaalista. Vesinäytteen sulfidi-ionin annetaan esimerkiksi reagoida muun yhdisteen kanssa ja reaktion lopputuotteen potentiaalia mitataan selektiivisellä elektrodilla.

Hassan *et al.*⁹ määrittivät sulfidipitoisuuden epäsuorasti eri teollisuusalojen jätevesistä. Analyysimenetelmä perustui ns. Caron reaktioon, jossa *p*-dimetyylifenyylidiamiinin (DMPD) ja sulfidi-ionien reagoidessa keskenään syntyy kationinen MB-ioni, jonka potentiaali mitattiin MB-selektiivisellä polyvinyylikloridikalvoelektrodilla (kuva 2).



Kuva 2. Caron reaktio⁹, jossa DMPD reagoi sulfidi-ionin kanssa muodostaen metyleenisinin, joka mitattiin potentiometrisesti.

Työssä DMPD ja Fe(III)-liuokset lisättiin sulfidiliuokseen ja liuosta sekoitettiin. Tämän jälkeen liuokset termostoitettiin 45 asteeseen muutamaksi minuutiksi ja lisättiin 1 ml EDTA-KOH -liuosta ja näytteen pH säädettiin arvoon 5,5. Liuokset laimennettiin 10 ml:ksi vedellä ja mitattiin. Reaktio tapahtui 45 °C:ssa. Lämpötilasta johtuen sulfidin mahdollinen karkaaminen H₂S:na ehkäistiin lisäämällä Fe(III) hapettimiksi. Menetelmässä valmistettiin sulfidinäytteet, joista saatiin seuraavat arvot (taulukko 3).

Taulukko 3. Metyleenisini-menetelmän⁹ parametreja

Parametri	
pitoisuusalue	0,12 – 15 mg/l
havaintoraja	0,012 mg/l
näytteen pH	5,5
reaktiolämpötila	45 °C

Menetelmää testattiin eri teollisuusalojen jätevesinäytteisiin ja tuloksia verrattiin standardisoituun spektrofotometriseen menetelmään. Tulokset näkyvät taulukossa 4.

Taulukko 4. Sulfidipitoisuus teollisuuden jätevesissä⁹

Näytetyyppi	sulfidirikin pitoisuus (mg/l)	
	MB-elektrodi	standardimenetelmä
glukoosi- ja tärkkelysteollisuuden jätevesi	0,61 ± 0,03	0,59 ± 0,01
nahkateollisuuden jätevesi	303,6 ± 0,1	289,8 ± 0,3
raakaöljyn jalostamisprosessin jätevesi	333,3 ± 0,2	328,4 ± 0,5

Manova *et al.*¹⁰ määrittivät sulfidipitoisuuden kronopotentio-metrisesti nahkateollisuuden jätevesistä. Aluksi näyte valmistettiin lisäämällä 20–500 µl näytettä 50 ml:an 0,1 NaOH:ia. Itse menetelmä on moniosainen. Ensin näytteessä oleva HS⁻ -ioni pelkistetään HgS:ksi elohopeapintaiselle elektrodin pinnalle jännitettä muuttamalla. Tämä HgS hapetetaan takaisin HS⁻ -ioniksi, pelkistetään jälleen ja lopuksi hapetetaan takaisin HS⁻ -ioniksi, jonka potentiaali mitataan kronopotentio-grammiksi. Menetelmän suurena etuna on, että näytteessä oleva happi - joka hapettaa sulfidia sulfaatiksi – pelkistyy liuoksessa ja siten karkaa ilmaan. Tällöin menetelmän tarkkuus paranee suuresti. Menetelmän pitoisuusalue oli 0,005 – 0,4 mg/l ja havaintorajat 0,0016 mg/l (1 ml) ja 0,0005 mg/l (5 ml).

Menetelmää testattiin nahkateollisuuden jätevesien analysointiin ja tulokset esitetään taulukkoon 5. Menetelmä suoritettiin kahdessa erillisessä laboratoriossa kahden eri tekijän valmistamana. Lisäksi menetelmän tarkkuutta testattiin kontrollianalyysilla, jonka teki akkreditoitu laboratorio perustuen jodimetrisen titraukseen (Slovak Standard STN 830530, part No. 31b).

Laboratorioiden A ja B₁ näytteet 3 ja 6 antoivat pienemmän sulfidipitoisuuden kuin kontrollimenetelmä. Syynä tähän saattoi olla, että kontrollianalyysi voi joidenkin näytteiden kohdalla arvioida sellaisten sulfidien määrän, jotka eivät liukene lainkaan näytteeseen laboratoriolämpötilassa. Laboratorioin B₂ näytteet lämpökäsiteltiin ja siten tulokset vastasivat paremmin kontrollin tuloksia.

Taulukko 5. Nahkateollisuuden jätevesien sulfidipitoisuuksia (mg/l)¹⁰

näyte	laboratorio A	laboratorio B ₁	laboratorio B ₂ ^a	kontrollianalyysi
1	107, ± 4,6	95,1 ± 6,1	99,1 ± 7,2	97,3 ± 7,8
2	84,8 ± 10,8	89,3 ± 13,3	81,8 ± 9,2	76,1 ± 6,3
3	1,5 ± 0,3	3,5 ± 1,3	28,2 ± 1,8	27,5 ± 2,7
4	25,8 ± 3,2	21,1 ± 3,5	20,9 ± 2,9	28,5 ± 2,8
5	3,5 ± 0,4	3,9 ± 0,5	4,1 ± 0,6	4,7 ± 0,6
6	3,0 ± 0,5	2,9 ± 0,3	17,5 ± 1,5	16,5 ± 1,7
7	15,8 ± 2,4	17,8 ± 2,5	18,9 ± 3,5	18,5 ± 1,9
8	86,0 ± 1,7	85,6 ± 2,0	88,2 ± 2,5	91,3 ± 7,4
9	4,3 ± 1,8	3,0 ± 0,7	3,3 ± 1,1	3,15 ± 0,42

^a näytteet kuumennettiin 80–90 asteeseen ja jäädytettiin ennen mittausta

3.3.5 pH:n vaikutus analyysimenetelmiin

Riippuen käytettävästä elektrodista näyteliuoksen pH:n arvo ja alue huomattiin vaikuttavan tulokseen. Kuten aikaisemmin on tullut ilmi, sulfidi hapettuu kaasumaisiksi rikin oksideiksi ilmassa olevan ja veteen liunneen hapen kanssa.¹³ Tämä ongelma korostuu erityisesti vahvasti emäksisissä olosuhteissa, joissa sulfidi on vapaana ionina.¹³ Happamissa olosuhteissa sulfidi-ioni pelkistyy H₂S:ksi ja HS⁻, jolloin uhkana on niiden haihtuminen näytteistä.

Potentiometrissa näytteet mitattiin yleensä lievästi happamissa olosuhteissa, jolloin sulfidi oli HS⁻ -ionina. Myös muokatuilla elektrodeilla näyteliuos mitattiin tavallisesti hieman happamassa ympäristössä, mutta joillakin elektrodeilla mitattiin jopa pH-alueella 3-12^{11,14} tai emäksisissä olosuhteissa¹³. Epäsuorissa mittauksissa tehtiin kompromissi kemiallisen reaktion ja käytettävän elektrodin välillä, kun etsittiin menetelmän optimihappamuutta⁹. Tällöin myös mittaustapa päädyttiin vaihtamaan suorasta potentiometrisestä mittauksesta titrimetriseksi.

Hoopa/sulfidi elektrodien^{7,12} pH-alue on pulmallisempi, sillä tällöin käytetään emäksisiä antioksidanteja ehkäisemään sulfidin hapettumista. Antioksidanttien käyttö kuitenkin

nostaa näyteliuoksen pH:n vahvasti emäksiseksi, jolloin sulfidin hapettuminen ja erityisesti jätevesien Cr(III) ionin saostuminen kiihtyy. Ongelmia ehkäistiin lisäämällä vähemmän emäksisiä antioksidanteja kuten askorbiinihappoa ja lopullinen näyte mitattiin lievästi happamissa olosuhteissa.

3.3.6 Lämpötilan vaikutus

Lämpötila ja sen muutoksien huomattiin muuttavan menetelmän potentiaalia, sulfidin käyttäytymistä ja analyysitulosten yhdenmukaisuutta. Lämpötilan katsottiin vaikuttavan potentiaaliin joko nostavasti tai alentavasti, mutta asiaa ei selvitetty sen tarkemmin.⁷ Lämpötilasta johtuvia häiriöitä ehkäistiin yleisesti mittaamalla sekä standardit ja näytteet samassa lämpötilassa⁷, mutta myös tutkittiin mittauksia korkeammassa lämpötiloissa⁹. Vetysulfidin kaasuuntuminen korkeammassa lämpötilassa (45 °C) huomattiin kiihtyvän.⁹ Haihtumista ehkäistiin sekoittamalla lähtöaineen reagenssia ja hapetinta keskenään, jolloin saatiin välituote, joka sitoi sulfidin.⁹ Haihtumista ehkäistiin myös käyttämällä suljettuja astioita. Kronopotentiometriassa näytteiden väliaikainen lämmittäminen paransi tuloksia.¹⁰ Kenttätutkimuksissa mitattiin myös 5-8 asteen lämpötilassa.¹³ Sulfidinäytteitä varastoitiin alhaisessa lämpötilassa, jolloin hidastettiin sulfidin pelkistymistä.

3.3.7 Muiden ionien vaikutukset

Muiden ionien ja yhdisteiden vaikutukset tutkittiin tai todettiin suurimmassa osassa menetelmiä. Tulokset taulukoitiin taulukkoon 6. Tuloksista huomattiin, että muokatuilla elektrodeilla toleranssi muiden ionien toiminnalle koettiin hyväksi.

Taulukko 6. Tutkitut ionit ja niiden vaikutukset sulfidin määrittämiseen

indikaattorielektrodi	tutkitut ionit
Ag/S ^{7,12}	Cr (häiritsee emäksisissä olosuhteissa) SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , CrO ₄ ²⁻ (eivät häiritse)
PVC-kalvosensori ⁹	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , NH ₄ ⁺ (nitraatteina) Cr ₂ O ₇ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , BO ₃ ³⁻ sitraatti (yli × 1000 pitoisuus, ei vaikutusta) NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , Cl ⁻ , CN ⁻ , ClO ₄ ⁻ (Na-suolana) (alle × 100 pitoisuus, ei vaikutusta)
Hg-filmi-elektrodi ¹⁰	SO ₃ ²⁻ (alle 1000 × pitoisuus, ei vaikutusta) 5000-kertainen pitoisuus, 8 % muutos signaaliin)
Cu-As ₂ S ₃ ¹¹	Cl ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CHC ₃ OO ⁻ (10 ³ - 10 ⁶ × kertaisena ei vaikutusta) Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ Cr-ioni (ei vaikutusta) Cu ²⁺ (LOD 10 ⁻⁶ M)
Ag/Ag ₂ S ¹²	OH ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , CN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ (logK (-15,1) – (-32,4) => ei vaikutusta)
CoPc ¹⁴	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SO ₃ ²⁻ (vaikuttavat vähäisesti)
CoPc ¹⁵	Cl ⁻ , Br ⁻ (10 ⁻³ M verrattuna, ei vaikutusta) I ⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ CN ⁻ (tarkkoja lukuja ei annettu)

3.4 Kromatografiset analyysimenetelmät

Kromatografia jaetaan yleisesti neste- ja kaasukromatografiaan. Yleisin tapa määrittää sulfidipitoisuus vesiliuoksista kromatografisesti on ionikromatografinen mittaus (IC).²¹⁻²⁵ Muita vähemmän käytettyjä menetelmiä ovat ioniparikromatografia (IPC)²⁶, korkean erotuskyvyn nestekromatografia (HPLC)²⁷, kapillaarielektroforeesi (CE)²⁸, ja kaasukromatografia (GC)²⁹. Seuraavassa käsitellään ionikromatografista analyysimenetelmää, koska se on yleisin.

Ionikromatografia luetaan nestekromatografiaan ja se soveltuu hyvin kationien ja anionien erotukseen.⁸ Ionikromatografian tärkeitä piirteitä ovat sen stationäärifaasien koostumus, suppressorikolonnit ja detektointi.³⁰ Stationäärifaasit valmistetaan inerteistä polymeeri- ja lasipartikkeleista, joiden pintaan on sidottu sähköstaattisin voimin aminoryhmiä sisältäviä tai sulfonoituja polymeeriryhmiä.³⁰ Detektoinnissa käytetään useimmiten joko johtokykydetektoria tai käänteistä UV-detektoria.³⁰ Suppressorikolonnia käytetään silloin, kun detektointiin käytetään johtokykydetektoria.³⁰ Suppressorikolonnin tehtävänä on alentaa eluentin taustakonduktiivisuutta, jolloin detektorin herkkyys paranee huomattavasti. Näitä osatekijöitä tarkastellaan lähemmin edempänä.

Sulfidipitoisuuksia mitattiin nahkateollisuuden jätevesistä²¹, suolaisista huokosvesistä²³, pintavesistä²⁵, viinistä²² ja muista vesinäytteistä²⁴.

3.4.1 Näytteenkäsittely

Näytteenkäsittelyssä kriittisiksi asioiksi katsottiin sulfidin hapettuminen, kompleksoituminen ja pelkistyminen. Yleisesti ottaen näytteet valmistettiin alkalisiin liuoksiin^{24,25} eri laimennussuhtein tai ne injektointiin pelkän suodattamisen jälkeen²³. Näytteiden alkalisointiin käytettiin tavallisia NaOH-liuoksia^{21,24} sekä NaOH-liuoksia²⁵, joista happi oli kaasutettu pois. Mikäli näytteet olivat oikeasta ympäristöstä, ne suodatettiin. Näytettä saatettiin myös säteilyttää ultravioletisesti²³, jolloin näytteessä olleet mikrobit tuhottiin. Varastoliuoksia käsiteltiin joko 50 % NaOH:lla²⁴ niiden

stabiloimiseksi tai niitä säilytettiin typpi tai heliumatmosfäärissä²⁵. Lisäksi näytteitä ja vertailuliukoja saatettiin myös huuhdella heliumkaasulla ennen mittauksia hapen poistamiseksi liuoksista.²⁵

3.4.2 Kromatografialaitteisto

Kolonnit

Mikäli sulfidipitoisuuden mittauksissa käytettiin konduktiivista detektoria, tällöin käytettiin myös suppressorikolonnia. Suppressorin pääasiallisena tarkoituksena on heikentää eluentin johtokykyä niin, ettei se häiritse varsinaisen näytteen johtokyvyn mittausta.³⁰ Tällöin johtokykydetektorin tarkkuuskin paranee, kun eluentin häiritsevä tausta on pienentynyt merkittävästi.³⁰ Suppresorit jaetaan onttokeilu- ja mikromembraanisuppressoreihin tai suppressorikolonneihin.³⁰ Näistä kaksi ensimmäistä ovat kehittyneempiä kuin perinteinen suppressorikolonne. Onttokeilu- tai mikromembraanisuppressorien periaate on sama kuin suppressorikolonnilla, mutta niiden tilavuus on pienempi, jolloin kolonnien vyöhykeleveneminen on vähäisempää ja siten eluoituminen on tasaisempaa.³⁰ Lisäksi molemmat regeneroituvat²¹ jatkuvasti, jolloin ne ovat jatkuvatoimisia. Suppressorikolonnin käyttö ei kuitenkaan ole välttämätöntä, mikäli eluentin ominaisuuksiin kiinnitetään huomiota. Tällöin eluentin johtokyvyn tulee olla hyvin alhainen ja taustasta tuleva virranmuodostus tulee kompensoida elektronisesti.³⁰

Suppressorikolonnien lisäksi mukana käytettiin muitakin kolonneja. Kolonnien määrä vaihteli eri menetelmien välillä, jolloin kolonneja saattoi olla yksi^{22,23}, kaksi²⁵, kolme²¹ tai neljä²⁴. Kolonnien määrää vaihteli niiden tehtävien vuoksi. Ylimääräiset kolonnit saattoivat toimia varsinaista erotuskolonnina suojaavana kolonnina^{21,25}, esikolonnina²⁴, analyysikolonnina²¹ tai kehittävänä kolonnina²⁴.

Detektorit

Vaikka yleisesti³⁰ ionikromatografiassa käytetään käänteistä UV-detektoria ja johtokykydetektoria, käsitellyissä artikkeleissa kokeiltiin erilaista detektorien toimivuutta. Lisäksi detektorien lukumäärä saattaa vaihdella myös sen mukaan mitä muita ioneja määritetään.^{22,25}

Giuriati *et al.*²⁵ käyttivät myös amperometristä detektoria (pulssista), mutta edellisestä poiketen, he käyttivät hopeaelektrodia. Detektorin avulla he kykenivät analysoimaan sekä sulfidin että syanidipitoisuuden vesiliuoksista.

Rozan ja Luther III²³ käytti perinteistä ultraviolettista detektoria määrittäessään sulfidipitoisuuden suolaisista huokosvesistä, joiden sulfidipitoisuus oli suuri. Lisäksi he pystyivät analysoimaan sulfidin lisäksi nitriitin ja nitraatin samanaikaisesti.

Kolotina ja Dolgonosov²⁴ käyttivät perinteistä johtokykydetektoria, jonka avulla he analysoivat sulfidin lisäksi boraatteja mineraalivesistä.

Ainoastaan Ohira ja Toda²² käyttivät määrittäessään kahta erillistä detektoria. Fluorometristä detektoria käytettiin sulfaatin ja sulfiitin analysointiin ja amperometristä (PAD) hopeaelektrodia taas sulfidin ja metaanitiolaatiin analysointiin.

Detektorien valinta toi omat haasteensa ja etunsa. Fluoresenssiin perustuvan detektion toiminta-alue on riippuvainen fluoresenssireagenssin pitoisuudesta, mutta toisaalta detektorit voi saavuttaa suuren herkkyuden alhaisella fluoresenssireagenssipitoisuudella erityisesti sulfidin määrittäessä.²² Lisäksi amperometrisen detektorin elektrodi on herkkä kontaminoitumaan ja erityisesti korkeat (10 mM) sulfidikonsentraatiot voivat jopa inaktivoida elektrodin.²² Lisäksi liuoksen pH voi vaikuttaa detektorien toimintaan.²³

3.4.3 Eluentti

Liikkuva faasina eli eluenttina käytetään puskuriliuosta.³¹ Lisäksi puskuriliuoksen pH:ta säätämällä muokataan yhdisteiden retentiota haluttuun suuntaan eli eluentin pH vaikuttaa faasin kykyyn sitoa ioneja.³¹ Eluenttina käytettiin esimerkiksi 2,4 mM Na₂CO₃/2,2 mM NaHCO₃ puskuriliuoksessa, NaClO₄²³ (stabiloitiin NaOH:lla pH:n 10), 2,5 mM ja 3,0 mM NaOH²⁴, Na₂CO₃/NaHCO₃/2,5 % asetonilla tai ilman²² ja NaOH + 7,5 mM oksalaattia²⁵. Perkloraattieluentin eduksi laskettiin sen kyky eluoida anioneja nopeasti ja alhainen affiniteetti muita metalleja kohtaan.²³ Tämän katsottiin olevan erityisen tärkeää, sillä eluentin kompleksoituminen ja saostuminen rautaa sisältävissä huokosvesissä oli yleinen ongelma.²³

3.4.4 Analyysin kulku ja tulokset

Sulfidi määritettiin yleisesti HS⁻ ionina.²²⁻²⁵ Itse analyysin kulku vaihteli näytevalinnan ja detektorien mukaan. Tämän vuoksi jokaisen tarkasteltavan työn kulku esitetään lyhyesti.

Jeyakumar *et al.*²¹ määrittivät sulfaatin nahkateollisuuden jätevesistä. Menetelmässä oli kaksi vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa näyteliuos jaettiin kahteen osaan ja ensimmäisessä osassa määritettiin SO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻ ja SCN⁻ -ionien pitoisuudet. Tämä tapahtui siten, että em. liuoksen anionit erotettiin isokraattisesti erotuskolonissa ja konduktiivisella detektorilla. Eluenttina käytettiin 2,4 mM Na₂CO₃ ja 2,2 mM NaHCO₃ ja sen virtausnopeus oli 2,5 ml/min. Eluentin pH vaikutti myös siihen, kuinka näytteessä olevat ionit erottuivat toisistaan. Jeyakumar *et al.*²¹ valitsivat vahvan Na₂CO₃ / NaHCO₃ – alkalisen puskurieluentin, koska sulfaatti (ja myös sulfiitti) omasi vain keskimääräisen affiniteetin verrattuna muihin tutkittuihin ioneihin (S₂O₃²⁻ ja SCN⁻). Näin myös sulfaatti ja sulfiitti pystyttiin määrittämään samanaikaisesti S₂O₃²⁻ ja SCN⁻ kanssa.

Analyysin toisesta osasta tutkittiin sulfidipitoisuus ensimmäisen osassa määritetyn sulfaattipitoisuuden avulla. Tällöin alussa jaetun näytteen toisessa liuoksessa olleet anionit hapetettiin SO₄²⁻ -ioneiksi lisäämällä NH₃/H₂O₂-liuosta. Tästä liuoksesta

määritettiin sulfaatti-ionin pitoisuus. Lopullisen näytteen sulfidipitoisuuden laskeminen oli monivaiheinen. Ensiksi laskettiin muuttujakertoimet (taulukko 7)

Taulukko 7. Muuttujakertoimet näytteen sulfidipitoisuuden laskemiseksi²¹

Reaktio X→ Y	muuttujavakio Y/X
$2 \text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-} = 1,2$
$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1,7$
$\text{S}^{2-} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{S}^{2-} = 3$
$\text{SCN}^- + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{SCN}^- = 1,66$

Tämän jälkeen taulukossa 7 saatujen muuttujavakioiden avulla laskettiin 1.vaiheen rikkianionien pitoisuudet ekvivalenttisesti sulfaatille. Kursivoidut ionit viittaavat alaindeksiin.

$$[\text{SO}_3^{2-}] \times 1,2 = (\text{SO}_4^{2-})\text{SO}_3^{2-} \quad (18)$$

$$[\text{SO}_4] \times 1,0 = (\text{SO}_4^{2-})\text{SO}_4^{2-} \quad (19)$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \times 1,7 = (\text{SO}_4^{2-})\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \quad (20)$$

$$[\text{SCN}^-] \times 1,66 = (\text{SO}_4^{2-})\text{SCN}^- \quad (21)$$

Näin saatiin näytteen rikkianionien hapettuneen sulfaatin ja valmiiksi olleen sulfaatin yhteispitoisuus.

$$(\text{SO}_4^{2-})\text{S}^{2-} = (\text{SO}_4^{2-})_{\text{total(2. vaihe)}} - [(\text{SO}_4^{2-})\text{SO}_3^{2-} + (\text{SO}_4^{2-})\text{SO}_4^{2-} + (\text{SO}_4^{2-})\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + (\text{SO}_4^{2-})\text{SCN}^-] \quad (22)$$

$$\text{Sulfidin määrä näytteessä} = (\text{SO}_4^{2-})\text{S}^{2-} / 3 \quad (23)$$

Menetelmää testattiin siten, että määriteltiin sulfidipitoisuus nahkateollisuuden jätevesistä. Tulokset esitetään taulukossa 8. Taulukkoon on lisätty myös muiden rikkianionien pitoisuudet laskukaavojen vuoksi.

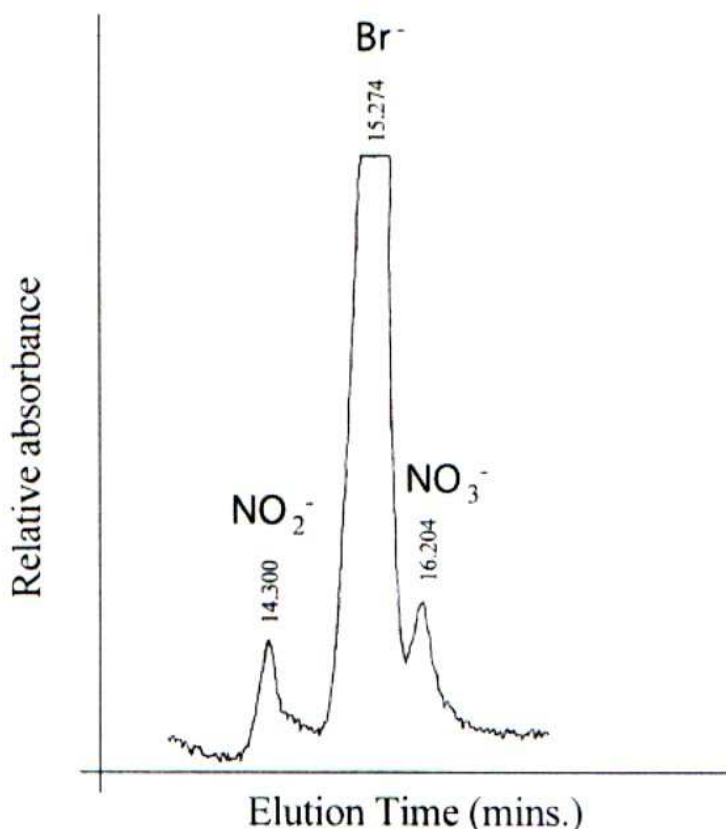
Taulukko 8. Rikkianionien pitoisuuksia nahkateollisuuden jätevesissä²¹

näyte	S ²⁻ (mg/l)	SCN ⁻ (mg/l)	SO ₃ ²⁻ (mg/l)	S ₂ O ₃ ²⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
näyte 1	6,5 ± 0,1	-	-	-	146 ± 2
näyte 2	1,32 ± 0,01	-	-	-	147 ± 5
näyte 3	-	-	-	-	51,9 ± 0,9
näyte 4	-	-	-	-	100,1 ± 3
näyte 5	10,1 ± 0,2	-	-	13,8 ± 0,2	214,5 ± 3
näyte 6	4,5 ± 0,1	-	-	21,1 ± 0,2	3,5 ± 0,1

Rozan ja Luther III²³ määrittivät sulfidin, nitriitin ja nitraatin sedimenttien suolaisista huokosvesistä. Kolonnissa käytettiin trimetyyliammoniumilla päällystettyä poly(styreenidivinylibenseeni) hartsia, jonka etuna pidettiin sen kykyä erottaa nitriitti ja nitraatti toisistaan detektointia varten. Kuitenkaan sulfidin analysointiin sillä ei ollut suurta merkitystä. Eluentina käytettiin 2,5 mM ClO₄⁻ -liuosta, jonka pH kohotettiin NaOH:lla arvoon 10. Kyseissä pH-arvossa HS⁻ -ioni on sulfidin pääasiallinen esiintymismuoto. Tällöin HS⁻:n pitoisuus voitaisiin mitata spektrometrisesti aallonpituudella 220 nm. Vetysulfidin optimaalinen aallonpituus on 230 nm, mutta tutkijoiden tarkoituksena oli määrittää sulfidin lisäksi nitraatti ja nitriitti (joiden optimaalisen aallonpituudet ovat 210 nm ja 218 nm). Tällöin valittiin kompromissi kolmen aallonpituuden välillä ja parhaimmaksi katsottiin 220 nm aallonpituus. Valitun aallonpituuden etuna oli, että Br⁻ -ionin absorptio väheni 95 % verrattuna 210 nm absorptioon ja NO₃⁻ ja NO₂⁻ -ionien eluointipiikit pienenevät enintään 15 % optimaalisen aallonpituudellaan (NO₃⁻ 210 nm ja NO₂⁻ 218 nm) (taulukko 9 ja kuva 3).

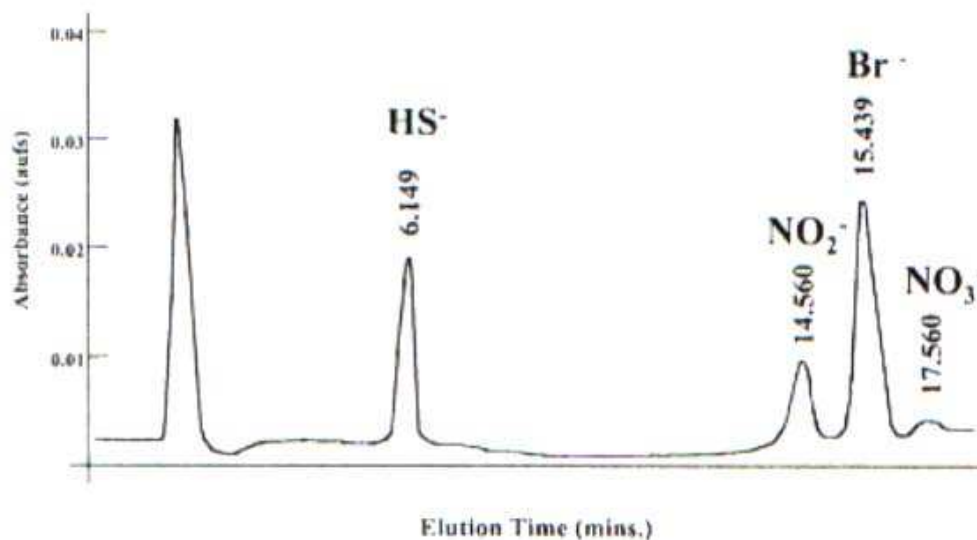
Taulukko 9. Suhteelliset absorbanssit eri aallonpituuksilla (15 μM NO₃⁻, 15 μM NO₂⁻, 8,4 μM Br⁻ ja 25 μM HS⁻)²³

aallonpituus, nm	absorbanssi			
	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	HS ⁻
210	3,0	2,0	4,0	-
214	3,1	1,8	2,1	1,1
220	2,7	1,5	0,06	4,2
230	1,1	0,04	-	5,1



Kuva 3. Sargassomeriveden (10 %) ionikromatogrammi²³ (UV-detektointi), jossa 100 nM NO₃⁻, 100 nM NO₂⁻ lisäys ja 84 μM Br⁻, 11,385 mg/l HS⁻. Eluentin pitoisuus oli 2,5 mM ClO₄⁻ (pH=10) ja virtausnopeus 1,0 ml/min.

Huokosvesinäytteet otettiin 0,4 cm syvyydestä sedimenttikerroksen pinnalta katsoen (Great Marsh, Lewes, DE). Näytteet laimennettiin kymmenesosaan alkuperäisestä tilavuudesta, suodatettiin ja säteilytettiin ultraviolettisesti ja injektointiin 100 μl näytettä. Ionien pitoisuudet määritettiin standardilisäysmenetelmällä. Kyseisessä menetelmässä valmistettuun näytteeseen lisätään tarkka määrä sulfidiliuosta, jonka jälkeen näyte mitataan. Mitatusta tuloksesta vähennetään lisätty sulfidimäärä ja nähdään siten sulfidin todellinen pitoisuus. Menetelmä on hyvä erityisesti silloin, kun sulfaattipitoisuus on hyvin pieni tai halutaan tutkia menetelmän tarkkuutta. Virtausnopeus oli 1,0 ml/min. Huokosvesien sulfidipitoisuudeksi saatiin 355 μM (kuva 4).

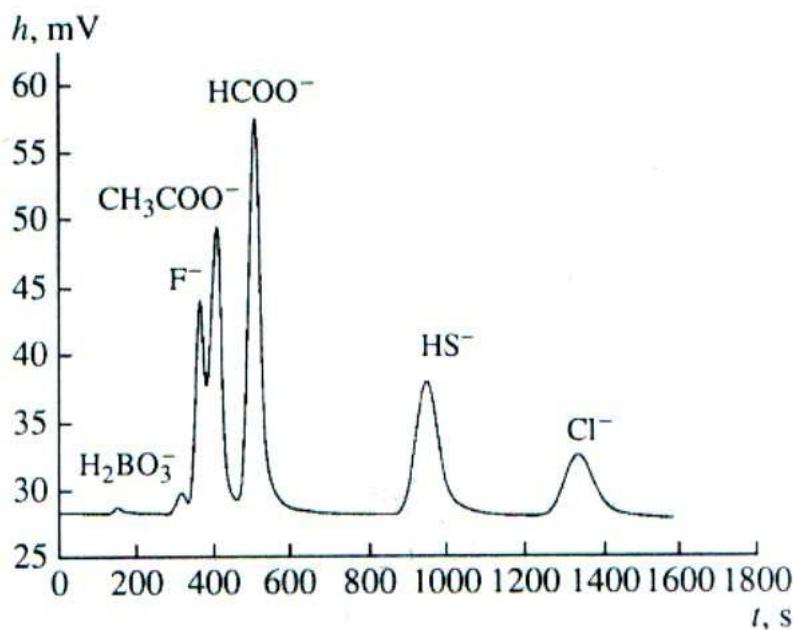


Kuva 4. Sulfidin, nitriitin, nitraatin ja bromin eluointipiikit²³ 1/10 laimennetusta sedimenttien suolaisesta huokosvedessä. Standardilisäysmenetelmällä saadut tulokset olivat 0,158 mg/l NO_3^- , 0,018 mg/l NO_2^- , 11,385 mg/l HS^- . Eluentin pitoisuus oli 2,5 mM ClO_4^- (pH=10) ja virtausnopeus 1,0 ml/min.

Menetelmää voidaan soveltaa myös muiden vesinäytteiden analysointiin. Kuitenkin näytteen suolapitoisuuden ollessa suuri hyvin suolaisissa merivesissä, laimennus on tarpeen ja lisäksi näytettä tulisi injektoida vain 10 μl . Makeissa vesissä kuten järvi- ja jokivesissä laimennos ei ole tarpeellinen. Yleisesti menetelmässä esiintyneet ongelmat liittyivät nitraatin ja nitriitin analysointiin, eikä niitä käsitellä tässä.

Kolotina ja Dolgonosov.²⁴ määrittivät sulfidi- ja boraattipitoisuuden synteettisestä näyteliuoksesta, mutta menetelmää voidaan soveltaa suolaisiin vesiin, kuten meriveteen. Menetelmässä käytettiin sulfidianalyysissä kolmen kolonnin kokonaisuutta: erotuskolonne, suppressorikolonne ja kehityskolonne. Lisäksi boraattianalyysissä käytettiin kahden kolonnin kokonaisuutta, suppressorikolonne ja kehityskolonne. Sulfidi määritettiin (katso kuva 5) neljästä eri anioinista koostuvasta standardiliuoksesta, jossa boraattipitoisuus oli 2 mg/l, fluoridia 0,4 mg/l, asetaattia 2 mg/l, formaattia 2 mg/l ja sulfidia 0,6 mg/l. Eluentina käytettiin 2,5 mM NaOH:ia, virtausnopeus oli 1,9 ml/min ja retentioaika oli noin 15,8 min. Kalibroitimittauksissa havaintoraja oli 10 $\mu\text{g/l}$, suhteellinen keskihajonta 5 % (0,04mg/l rikkiä). Sulfidianalyysissä sekä näyteliuos ja standardiliuos valmistettiin Na_2S :sta emäksiseen

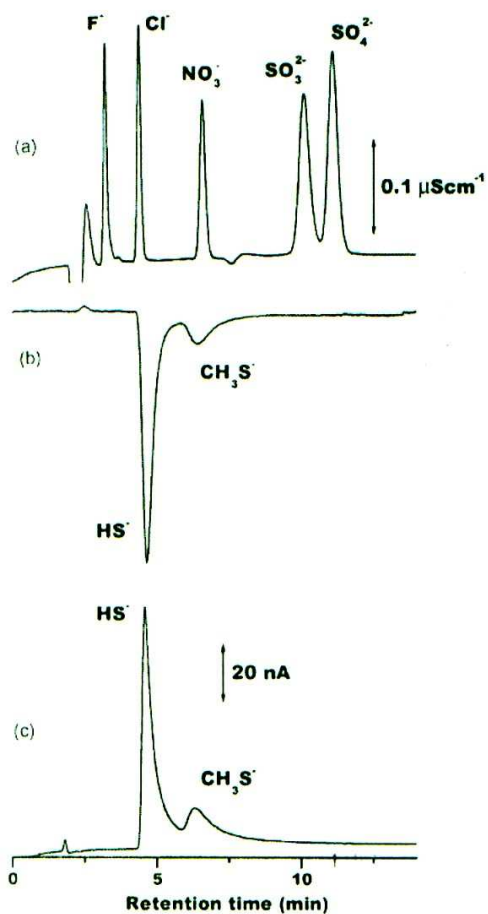
liuokseen. Sulfidi eluotui HS^- :na, joka määritettiin konduktometrisesti. Havaintoraja oli 0,04 mg/l (rikki). Standardiliuosten pitoisuusalue oli 0,01 -5 mg/l (rikki)



Kuva 5. Neljän standardiliuoksen seoksen kromatogrammi²⁴. Arvot on annettu yllä olevassa tekstissä.

Ohira ja Toda²² määrittivät sulfidin viinistä yhdessä metaanitiolaatin, sulfiitin ja sulfaatin kanssa kahden detektorin ionikromatografia laitteella. Menetelmässä käytettiin kahta detektoria, joista sulfidin ja metaanitiolaatin määrittämiseen käytettiin fluoresenssidetektoria ja sulfiitin ja sulfaatin määrittämiseen johtokykydetektoria. Sulfidin detektoinnissa käytettiin fluorometrista detektoria, koska H_2S :n happovakio (pK_a 7,0) on pieni ja siten sen konduktiivinen signaali on vaikea mitata suppressorikolonnia käytettäessä. Fluorometrisen detektorin käyttö perustuu siihen, että sulfidi reagoi fluoresoivan merkuriasetaatin (FMA) kanssa ja siten sulfidi-FMA-yhdiste myös fluoresoi. Suppressointi oli kuitenkin tarpeellinen sulfiitti- ja sulfaattianalyysissä. Sulfidianalyysissä valmistetuista 10 mM varastoliuoksista laimennettiin 10 μM vertailunäyte, jota injektoidiin 20 μl . Tämän jälkeen injektoidiin 30 nM merkuuriasetaattia ja NaOH:ia, joka sekoittui eluentin kanssa ennen fluoresenssidetektoria. Retentioaika oli 4,5 min ja virtausnopeus oli 1,2 ml/min ja FMA-eluentin virtausnopeus oli 0,6 ml/min. Havaintoraja oli $1,6035 \times 10^{-5}$ mg/l.

Lisäksi kokeiltiin amperometrista detektoria sulfidianalysissä ja tällöin havaintorajaksi saatiin 0,000962 mg/l. Kuvassa 6 näkyvät kaikkien kolmen detektorin antamat tulokset.



Kuva 6. Sulfidin, metaanitiolaatin, sulfiitin ja sulfaatin ionikromatogrammit²². (A) normaali detektointi, (B) fluoresenssidetektointi, (C) sähkökemiallinen detektointi. S²⁻ ja CH₃S⁻ -ionien konsentraatiot 5 μM ja 25 μM, muiden anionien 10 μM.

Menetelmää testattiin analysoimalla 5 viininäytettä, jossa sulfidipitoisuus oli 0,03 μM (RSD 3,3 %) tai pitoisuus oli alle toteamisrajan. Menetelmää voitiin soveltaa myös muihin vesinäytteisiin.

Giuriati *et al.*²⁵ määrittivät sulfidipitoisuuden (ja syanidipitoisuuden) pintavesistä siten, että erotus tapahtui ionikromatografisesti ja detektiossa käytettiin amperometristä pulsed field-detektoria (PAD). Koska näytteiden käsittelyyn kiinnitettiin työssä erityistä huomioita, analyysin kulkua ja näytteenkäsittelyä tarkasteltiin lähemmin.

Sulfidin ja syanidin varastoliuokset (1000 mg/l) valmistettiin kiinteästä $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:sta ja KCN:sta. Valmistetuista liuoksista poistettiin kaasut ja niitä säilytettiin heliumatmosfäärissä ennen käyttöä. Valmiiden Na_2S – liuosten pitoisuus tarkistettiin potentiometrisesti argentometrisellä titrauksella käyttäen hopeaelektrodia. Standardiliuokset valmistettiin varastoliuoksista.

NaOH-liuokset valmistettiin 50 % (karbonaatit olivat poistettu liuksesta) NaOH:sta, joka laimennettiin tarkoituksen mukaisesti tislattulla vedellä, josta oli myös poistettu kaasut. Liuosten pitoisuus tarkistettiin NORMEX HCl liuoksella. Elentina käytettiin 0,4 M NaOH + 7,5 mM oksalaattia.

Varsinaiset vesinäytteet liuotettiin muovipulloihin hapettoman 1M NaOH:in kanssa siten, että liuoksen lopullinen OH^- konsentraatio oli 0,1 M. Näytteitä säilytettiin tyypiatmosfäärissä ja varsinainen mittausta tuli suorittaa alle 48 tunnissa. Koska näytteenkäsittelyssä käytetään hapetonta NaOH:ia ja näytteitä säilytetään tyypiatmosfäärissä, tämän vuoksi myös tarkkaan rajattu määräaika on ilmeisesti tarpeen. Ennen varsinaista mittausta liuokset huuhdeltiin 10 minuutin ajan heliumilla ja suodatettiin ja injektoidiin kolmesti näytemäärän ollessa 500 μl /näyte.

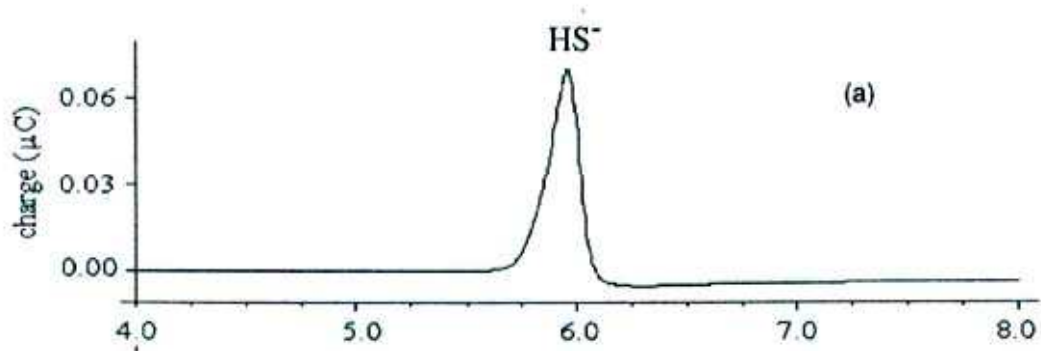
Sulfidin määrittämiseen valittiin PAD-detektorin, koska pulssittaiset potentiaalit sekä määrittämisessä, puhdistuksessa ja säilymisessä vähentävät kontaminoitumista.

Laitteena käytettiin metallivapaata korkeapaineista ionikromatografia, joka oli mallia DX-600 (Dionex). Tähän kuului kulmapumppu (gradient pump) mallia Gp40, AS50 autosampleri ja ED40 sähkökemiallinen detektorin. Työskentelyelektrodina oli hopeaelektrodi, ruostumaton teräs Ag/AgCl laskemisessa ja KCl-elektrodi referenssinä. Sulfidin ja syanidin erotukseen käytettiin analyttistä kolonnin 240 mm \times 4 mm IonPac AS7 (Dionex) ja suojakolonnina käytettiin 50 mm \times 4 mm (i.d) IonPac AG7, joka sijoitettiin erotuskolonnin eteen, jolloin suojakolonnin ehkäisi erotuskolonnin potentiaalihäiriöitä. Virtausnopeudeksi asetettiin 1,0 ml/min ja näytemäärä 500 μl , joka injektoidiin kolmesti. PAD – elektrodin potentiaalia muokattiin niin, että sulfidin potentiaali pysyi aina välillä -0,1 – 0,1V.

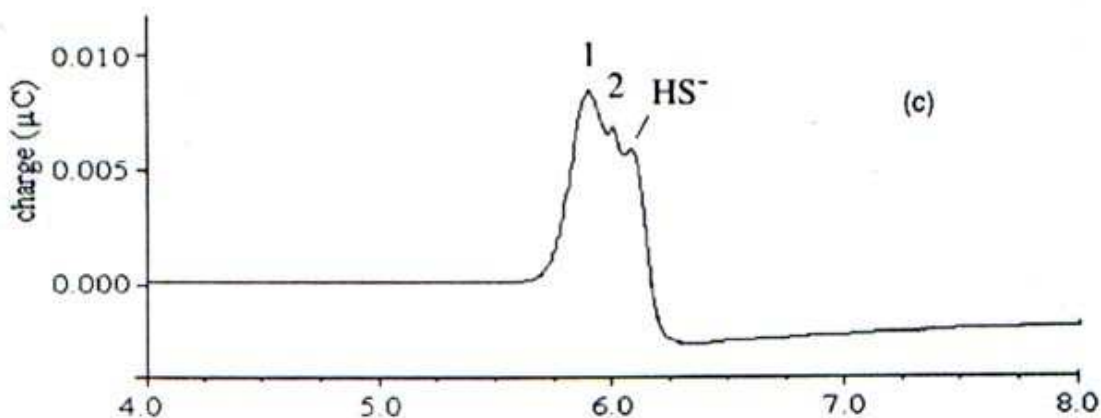
Alkalisissa olosuhteissa (pH lähellä 13) sulfidin määrittämiseksi eluettiin lisäti oksalaattia, jonka tarkoituksena oli reagoida metallien kanssa, jolloin sulfidi ei kontaminoitunut muilla ioneilla. Sulfidin hapettumiseen kiinnitettiin erityistä huomiota.

Giuriati *et al.*²⁵ huomasivat, että mikäli eluenteista ei poistettu kaasuja, standardiliuosten aiheuttamien piikkien koko kromatogrammissa oli noin 71 % pienempi kuin niiden joiden eluenteista kaasut oli poistettu. Lisäksi he tekivät kaasuttomilla eluenteilla kokeita viikon, 13 ja 14 päivän välein ja seurasivat HS⁻:n eluotumista. Huomattiin että ensimmäisellä viikolla HS⁻:n eluointipiikki pieneni ja samalla kasvoi vasemmalle puolella uusi eluointipiikki. 13 päivän jälkeen ensimmäisen ja HS⁻ piikin väliin kasvoi toinen piikki (kuva 8) ja 14 päivän jälkeen viimeksi tullut piikki yhteni HS⁻ -piikin kanssa. Tämä selitettiin siten, että ajan kuluessa HS⁻ hapettuu OH⁻ -ionin kanssa, jolloin syntyy polysulfideja, jotka eluotuvat HS⁻ -piikin viereen vasemmalle puolelle. Tämän vuoksi päädyttiin, että sekä näytteet että standardiliuokset tulisi mitata alle 48 tunnissa ja niitä tulisi säilyttää helium- tai typpi-atmosfäärissä.

Sulfidi määritetään HS⁻ -ionina. Kalibrointialue ylsi 100 µg/l:aan asti ja havaintorajaksi saatiin 1,0 µg/l. Menetelmän suurin ja vaikein ongelma on sulfidin herkkä hapettuminen. Mikäli mittaus on onnistunut, kromatogrammissa näkyy vain yksi piikki (kuva 7) Kromatogrammissa näkyvä sulfidipiikkiryppäät kertovat, että näytteenkäsittely tai varastointi on epäonnistunut (kuva 8).



Kuva 7. Onnistunut IC-mittaus²⁵ tuoreesta näytteestä, jossa HS⁻ -ioni näkyy yhtenä piikkinä.



Kuva 8. Sulfidimäärityksen IC-kromatogrammi²⁵ 13 päivää vanhasta näytteestä. Kromatogrammi näytti samanlaiselta mikäli näytteenkäsittely tai varastointi on epäonnistunut.

Tämän vuoksi saantotestit ovat asianmukaisia analyysimenetelmän varotoimenpiteitä. Parhaimmat saantoprosentit saatiin vesinäytteistä, jotka analysoitiin standardilisäysmenetelmällä (katso taulukko 10).

Taulukko 10. IC-menetelmällä mitattuja näyteliuosten sulfidipitoisuuksia²⁵

näyte	keskiarvo(mg/l)	keskihajonta (mg/l)
pintavesi 1 ^a (100 µg/l stand.lisäys S ²⁻)	93 ^e	3
pintavesi 2 ^b (20 µg/l stand.lisäys S ²⁻)	13 ^e	1
standardiliuos 1 ^c (5 µg/l)	5,03 ^f	0,96
standardiliuos 2 ^d (10 µg/l)	10,53 ^f	2,25

Saantoprosentti ^a 93 ± 3, ^b 65 ± 1 ja RSD (%) ^c 0,96 ja ^d 2,25, ^e keskiarvo ja -hajonta laskettu 10 näytteestä, ^f keskiarvo ja -hajonta 10 eri injektioista.

3.4.5 pH:n vaikutus analyysimenetelmissä

Ionikromatografisissa menetelmissä eluutin pH vaikuttaa faasin kykyyn sitoa ioneja³¹ ja detektorien toimintaan²³. Eluutin emäksisyys vaikuttaa myös IC:ssä käytettävien UV-detektorien toimintaan. UV-detektoinin kannalta on tärkeää, että sulfidi-ioni esiintyy vain yhdessä muodossa, jolloin sen aallonpituus on vakio. Koska sulfidi-ionin esiintymismuoto vaihtelee liuoksen happamuuden mukaan, on tärkeää että liuoksen pH

asetetaan tarkasti tiettyyn arvoon, jotta sulfidi-ioni esiintyisi mahdollisimman paljon vain yhdessä muodossa. Asettamalla liuoksen pH-arvo 10:ksi NaOH:lla, sulfidi-ioni esiintyy suurimmaksi osaksi HS^- -ionina, joten sen aallonpituus pystyttiin mittaamaan UV-detektorilla aallonpituudella 230 nm.²³ Yleisesti sulfidimäärittelyssä käytettiin alkalisia eluenteja.²¹⁻²⁵

3.4.6 Muiden ionien vaikutukset

Koska kromatografiassa mittaukset suoritetaan alkalisissa liuoksissa, sulfidi esiintyy yleisimmin HS^- tai S^{2-} -ioneina. Tällöin ongelmaksi voi muodostua niiden sitoutuminen happeen tai liuoksessa oleviin metalli-ioneihin. Lisäksi ongelmaksi voivat muodostua anioninvaihtajakolonnit, joiden pinnalle kertyy näytteestä siirtymämetalleja, jotka häiritsevät sulfidin eluoitumista ja näin osaltaan voi vääristää tulosta.²⁵ Ennalta mainittua ehkäistään huuhtelemalla kolonnin ennen mittausta oksalaattiliuoksella. Myös suuret halogeenipitoisuudet kuten bromi ja kloori häiritsevät kolonnin toimintaa samalla tavalla ja aiheuttavat HS^- -ionin liian nopean eluoitumisen kolonnin ylikuormittumisen vuoksi.²³

Näyteliuoksen²³ suolapitoisuus vaikuttaa tarvittavan eluentin pitoisuuteen, virtausnopeuteen ja laimennoksien määrään. Vähäsuolaisissa tai makeissa vesissä virtausnopeuksia voitiin kasvattaa, käyttää suurempia eluenttipitoisuuksia ja laimennoksien tarve väheni. Tällöin päästiin alhaisempiin havaintorajoihin ja liuottamisesta voitiin luopua.

3.5 Spektrometriset analyysimenetelmät

Sulfidia määritetään monin spektrometrisin tavoin. Työssä tutkituissa artikkeleissa spektrometria menetelmiä olivat UV-VIS spektrofotometria³²⁻⁴¹, FIA-laite, jossa on UV-detektori⁴² tai liekkifotometrinen detektori⁴³, ICP-OES⁴⁴, ICP-MS⁴⁵, kylmähöyry atomiabsorptiopektrometria CVAAS⁴⁶, spektrofluorometria⁴⁷.

Spektrofotometrinen mittaus antaa vapaammat kädet määrittää sulfidi vesiliuoksista. Sulfidi itsessään on vaikea määrittää suoraan, mutta antamalla sen reagoida jonkin värireagenssin kanssa, reaktiosta syntyvä johdos voidaan määrittää spektrifotometrisesti. Tämä tarkoittaa, että sulfidi määritetään usein epäsuorasti.

Sulfidi mitattiin useilla erilaisilla värireaktioilla. Värireagensseina käytettiin mm. brillianvihreää (BG)³³, metyleeninsinistä (MB)^{34,35}, indigokarmiinia (ICar)³⁶ metyylinvihreää (MG)³⁷, fuksiinia eli aniliinia^{39,40} ja malakiittivihreää⁴¹. Vaikka värireagenssien käyttö oli yleisintä, sulfidin annettiin reagoida myös muunlaisten yhdisteiden kanssa³², jolloin menetelmän näytteenkäsittely tai sulfidin rooli muuttuivat. Sulfidin rooli reaktiossa siis saattoi olla lähtöaineen^{33-35,39-41} lisäksi katalyytti³² tai inhibiittori³⁶. Ainoastaan yhdessä tieteellisessä artikkelissa sulfidi mitattiin myös suoraan spektrofotometrisesti.³⁸

Mittauksissa tutkittiin yleensä joko syntyvän yhdisteen absorptiota³⁴ tai toisen lähtöaineen absorptiovähennemää^{33,35,36,39-41}.

Sulfidin mittaukset voivat tuottaa suuret määrät tietoa, joka käsittää satoja datapisteistä. Näiden tietojen suora käsittely on hidasta. Tämän vuoksi on kehitelty useita tietokoneelle sopivia kalibrointiohjelmia. Niiden tehtävänä on käsitellä mittauksista saatavaa tietoa siten, että näytteen matriisista tulevien satojen muuttujien määrä saadaan pienemmäksi.^{32,33} Näin ollen käytettävä kalibrointiohjelma oli monesti yhtä olennainen osa sulfidimäärittämisessä kuin näytteenkäsittely ja mittaustapahtuma. Käytettyjä kalibrointiohjelmia olivat PC-WNN³² (principal component wavelet neural network), PC-ANN³² (principal component artificial neural network) ja PLS^{41,42} (partial least squares).

WNN ja ANN ovat käyttökelpoisia menetelmiä, kun näytteen pitoisuus ei ole lineaarinen tarkasteltaessa näytteen antamaa absorbanssia ajan funktiona. Niiden toiminta perustuu siihen, että ne kykenevät vähentämään näytteen matriisin antaman muuttujien määrää sadoista muutamiin.³²

WNN:n rakennekaavio koostuu kolmesta tasosta input-, hidden ja output-taso. Input-tasoon syötetään halutut PC-arvot (ks. alempana) ja lopputuloksena on laskettu näytteen

pitoisuus^[29]. Erityisesti ANN:n etuna katsotaan olevan sen kyky tuottaa tietoa ja mallintaa näytettä vaikka näytteen antama informaatio olisi monimutkainen, saastunutta (noise contaminated), epälineaarista tai epätäydellistä. Tällöin ei tarvita etukäteen tietoa reaktion nopeusvakioista, reaktion kortaluvusta tai systeemistä.³²

PCA (principal component analysis)³² on matemaattinen tekniikka, jonka antamia tuloksia käytetään hyväksi neural network – menetelmissä. Sen suurin etu on, että se vähentää matriisista tulevan tiedon määrää useiksi itsenäisiksi ja ortogonaalisiksi komponenteiksi. PCA:n perustuvassa kalibroinnissa suurin ongelma on kuitenkin kuinka valita merkittävimmät ja informatiivisimmat PC-pisteet. Tähän on esitetty ratkaisuna top-down muuttujavalintaa, jossa PC-pisteet järjestetään kasvavan ominaisarvonsa mukaan. Näistä suurimman ominaisarvon omaavat PC-pisteet valitaan käytettäväksi. Toinen menetelmä on järjestää PC-pisteen korrelaatioarvon mukaisesti. Tätä menetelmää kutsutaan korrelaatiojärjestykseksi (*correlation ranking*).

PLS- menetelmää⁴⁰ käytetään usein kineettisissä tutkimuksissa. Ohjelma on kvantitatiivinen spektraalihajoitelma tekniikka. PLS:n perusidea on saada mahdollisimman paljon tietoa näytteen pitoisuudesta jo ensimmäisillä lasketuilla vektoreilla. PLS1 laskee ominaisvektorit ja – pisteet ja vertaa niitä pitoisuuteen kemiallisen hajoamisen aikana.

PLS oikeastaan muuntaa alkuperäisiä muuttujia pienempään määrään ortogonaalisiksi muuttujiksi, joita kutsutaan tekijöiksi tai peruskomponenteiksi. Nämä ovat puolestaan alkuperäisten muuttujien lineaarikombinaatioita.⁴¹ Ensimmäiset tekijät sisältävät tarpeelliset tiedon ja viimeiset tarpeettoman tiedon, joka vääristää tuloksia ja siten jätetään pois.

PLS algometrit voidaan jakaa kahteen ryhmään. PLS1:ssä erilliset joukot pisteitä ja ominaisvektoreita lasketaan kiinnostuksen mukaan. Tällöin joukkoja voidaan muokata halutunlaiseksi.⁴⁰ PLS2 laskee pisteet ja ominaisvektorit samassa joukossa.⁴¹ Tällöin voidaan yksinkertaistaa laskemista, tulosten tulkitsemista ja mahdollistaa yhtäaikainen graafinen tarkastelu. Näin ollen PLS2:n prosessi on nopeampi kuin PLS1:n. Kuitenkin käytäntö on osoittanut, että PLS1 kykenee laskemaan ja tulkitsemaan näytteen antamia

tuloksia yhtä hyvin tai paremmin kuin PLS2. Tällöin PLS1 suositellaan, kun tutkimukselta vaaditaan suurta tarkkuutta.

3.5.1 Näytteenkäsittely

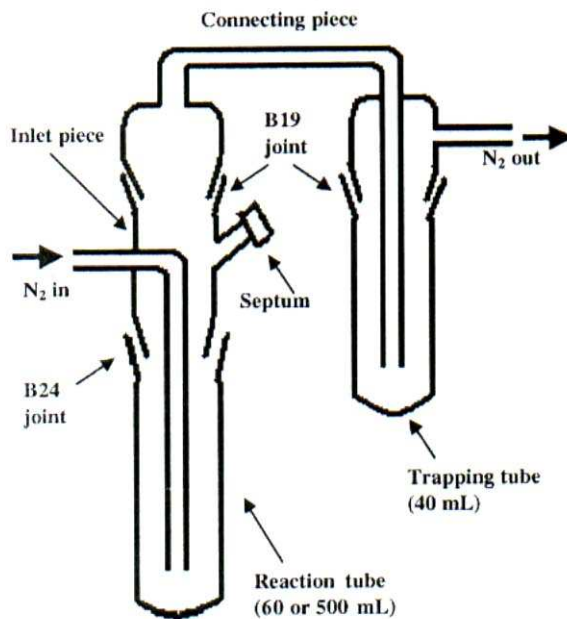
Spektrofotometriset mittaukset vaativat näytteenkäsittelyltä tarkan pH:n säätämisen reaktioissa käytettävien värireagenssien vuoksi. Tämän vuoksi useimmiten näyteliuokseen lisätään puskuria, joka estää suuremmat pH-vaihtelut.^{32,33,35-37,39-41} Näytteenkäsittelyn^{32,33,39-41} yleinen kaava oli, että värireagenssin pH säädettiin puskurilla haluttuun pH:n ja sekoitettiin huolellisesti. Juuri ennen mittauksen alkua väriliuokseen lisättiin sulfidia sisältävää liuosta ja valmistettu näyte mitattiin välittömästi lisäyksen jälkeen. Sulfidinäytteestä poistettiin suodattamalla isot partikkelit ja häiritsevät ionit ennen kuin se lisättiin väriliuokseen.

Ensafi *et al.*³² käsittelivät vesinäytteet seuraavasti. Vesinäytteet laitettiin teflonpintaisiin pulloihin ja 4 °C ennen mittausta. Näytteet suodatettiin (0,42 µm) ja mittaukset suoritettiin viimeistään 5 tuntia näytteenoton jälkeen. 10 ml dekanterilasiin lisättiin 5 ml vesinäytettä, 1 ml puskuriliuosta (asetaattia pH 4,5) ja 0,20 ml 2,5 M NaN₃. Liuos laimennettiin vedellä 8 ml ja lisättiin 1,0 ml 0,0018 M jodidiliuosta ja täytettiin merkkiin asti. Mittaukset suoritettiin välittömästi jodidilisäyksen jälkeen aallonpituudella 349 nm.

Safavi *et al.*³³ käsittelivät vesinäytteensä seuraavasti. 100 ml astiaan lisättiin 16,8 ml $1,04 \times 10^{-4}$ M BrilliantGreen – liuosta ja 20 ml puskuriliuosta (0,05 M KH₂PO₄ – NaHPO₄ liuos). Liuos termostoitiin 25 °C. Liuoksesta otettiin 2,4 ml, joka injektoidiin kvartsilasiin ja lisättiin 100 µl vesinäytettä. Mittaus suoritettiin välittömästi aallonpituudella 628 nm.

Bowles *et al.*³⁴ käsittelivät vesinäytteensä kahdella tavalla käyttäen joko happohaihtuvassulfidi-menetelmää (AVS) tai kromilla pelkistävä sulfidit-menetelmää (CRS). Molemmissa menetelmissä käytettiin erityistä reaktio- ja kaasukerääjää (kuva 9). Reaktioputkessa vesinäytteen sulfidi muutettiin H₂S:ksi. Tämän jälkeen syntynyt

rikkivetykaasu johdettiin toiseen kaasukerääjäputkeen, jonka reaktioastiaan lisättiin joko HCl-liuosta (AVS) tai hapanta Cr(III) – liuosta (CRS).

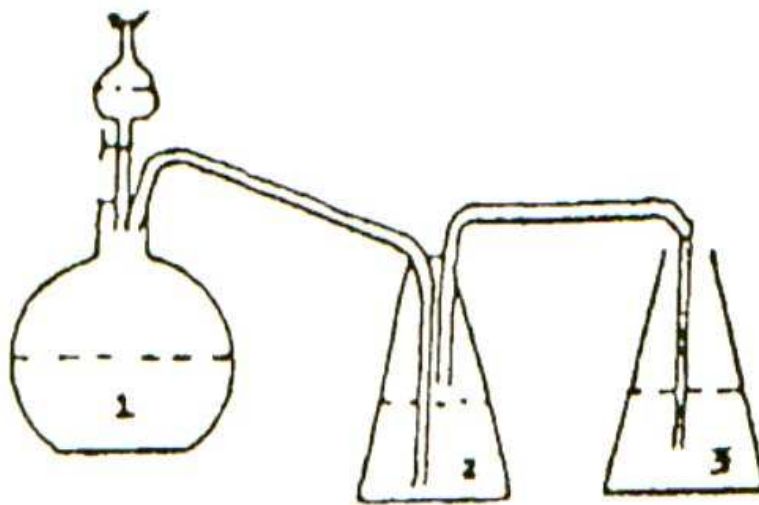


Kuva 9. Reaktiokerääjä³⁴ AVS/CRS menetelmille.

AVS-menetelmässä reaktioputkeen pipetoitiin 30 ml vesinäytettä ja 0,05 M NaOH:ia. Laitteen läpi ajettiin typpikaasua, jolloin happi saatiin syrjäytettyä. Tämän jälkeen lisättiin 5 ml 5 M HCl liuokseen septumin kautta, josta syntyi H₂S kaasua n. 20 minuutin kuluessa. H₂S kulkeutui kaasukerääjän toiseen putkeen (trapping tube) Loppuliuos dekantoiitiin 40 ml borosilikaattipulloon, joka suljettiin. MDR – reagenssi (diamiiniseos) lisättiin liuokseen ja 30 minuutin kuluttua lisäyksestä AVS-liuoksen metyleenisininensulfidi (MBS) mitattiin.

CRS-menetelmässä laitteeseen lisättiin jälleen NaOH:ia kuten edellisessä ja lisättiin 30 ml näytettä. Typen kulkiessa lisättiin 5 ml 1 M Cr(III)-liuosta. Puhdistusta tapahtui 30 minuuttia, jonka jälkeen liuos mitattiin. Mikäli näyte ei ollut aikaisemmin analysoitu AVS:llä, liuokseen lisättiin 5 ml 0,5 M HCl:ää, jonka jälkeen lisättiin edellisen tavoin Cr(III) liuosta. Molemmissa menetelmissä saadut näyteliuokset mitattiin aallonpituudella 670 nm.

Mousavi ja Sarlack³⁵ käsittelivät vesinäytteensä seuraavasti. Koska reaktiota saattoivat häiritä useat ionit, sulfidi erotettiin vesinäytteestä toiseen liuokseen H₂S:nä (kuva 10). Ensimmäiseen astiaan lisättiin 10 ml 6 M HCl:a toiseen ja kolmanteen 30–50 ml 0,1 M NaOH:ia. Toisen ja kolmannen astian välinen putki huuhdeltiin vielä 0,001 M NaOH:lla ja 2. ja 3. astia yhdistettiin. 10 ml dekkiaan lisättiin 1 ml 10 µg/ml Te(IV)-liuosta, 5 ml 10 µg/ml metyleenin sinistä ja 2 ml sitraattipuskuria (pH 4,3). Liuokseen lisättiin 1 ml tislattua vettä. Liuos termostoitettiin 25 °C:seen ja lisättiin 1 ml edellä valmistettua sulfidiliuosta. Mittaus suoritettiin 663 nm aallonpituudella.



Kuva 10. Kaasunkerääjä³⁵, jolla sulfidi erotetaan vesinäytteestä omaksi näytteekseen.

Haghighi ja Safavi³⁶ käsittelivät vesinäytteensä seuraavasti. He käyttivät kahta eri näytteen esikäsittelytekniikkaa. Ensimmäisessä tekniikassa liuos sekoitettiin kyvetissä. 0,3 ml 163,1 mg/l indigokarmiiniliuosta, 1,5 ml puskuriliuosta (0,1 M etikkahappoa ja 0,1 M natriumasettaattia 100ml dekanterilasissa, pH 6,3), 0,3 ml 1,0 mM Fe(CN)₆³⁻, 0,3 ml sulfidiliuosta ja 0,3 ml tislattua vettä lisättiin 4 ml kyvettiin. Liuosta sekoitettiin mekaanisella sekoittajalla, lisättiin hopealiuos ja mitattiin.

Titraustekniikassa 5 ml indigokarmiinia (1,5312 · 10⁻⁴ M), 5 ml Fe(CN)₆³⁻ (6,25 · 10⁻⁴ M), 20 ml 0,1 M asetaattipuskuria (pH 6) ja tunnettu määrä sulfidiliuosta lisättiin titrausastiaan. Reagenssit laimennettiin 50 ml tislatulla vedellä ja sekoitettiin mekaanisesti. Titrauskyvettiin lisättiin hopealiuosta. Samalla kun hopealiuosta lisättiin, mitattiin liuosta spektrofotometrisesti aallonpituudella 612 nm.

Barzegar *et al.*³⁷ käsittelivät vesinäytteensä seuraavasti. Menetelmässä sulfaattipitoisuus määritettiin standardilisäysmenetelmällä. Lisäysmenetelmässä mitattavaan näyteliuokseen lisätään tarkasti tietty määrä sulfidia tai yleensä tutkittavaa yhdistettä. Mittauksen jälkeen erotetaan lisäys saadusta tuloksesta ja saadaan näytteen todellinen pitoisuus. Menetelmä sopii hyvin näytteisiin, jossa sulfidipitoisuus on pieni tai kun ei olla täysin varmoja menetelmän tarkkuudesta. Jätevesinäyte käsiteltiin NaOH:lla (käsittelyllä poistettiin mittausta häiritsevät ionit saostamalla) ja suodatettiin. Suodoksen pH asetettiin HCl:llä arvoon 7,5. 2,0 ml metyylinvihreää ($1,0 \cdot 10^{-5}$ M) lisättiin 1 ml:aan 0,01 M fosfaattipuskuria (pH 7,5) ja laimennettiin 7 ml:ksi vedellä. Sekoitettiin ja lisättiin 50 -100 μ l sulfidiliuosta aallonpituudella 637 nm.

Guenther *et al.*³⁸ käsittelivät kolme erilaista vesinäytettä seuraavasti. Kaivosta otetut vesinäytteet säilöttiin ruskeisiin polyeteenipulloihin, jotka täytettiin aivan täyteen ja suljettiin. Mittaukset suoritettiin muutaman tunnin sisällä. Näytteitä ei laimennettu, eikä niitä säteilytetty. Kaivovesien pH vaihteli 7,7 – 8,0.

Lämminvesiputkesta saatuja näytteitä säilytettiin ruiskuissa. Näytteet suodatettiin tarvittaessa. 0,44 M NH_4OH lisättiin, jotta näytteen pH-arvoksi saatiin 7-8. Kaasurikkaat näytteet liuotettiin hapettomaan meriveteen, jotta kaasujen poistuminen kvartsilasissa estettäisiin. Liuos mitattiin metyleeninsinisen tavoin.

Sedimenttien huokosvesinäytteet suljettiin näyteputkiin sulfidin säilyttämiseksi ja niitä säilytettiin 2 viikkoa. Tämän jälkeen näytteet konfiguroitiin ja supernantti suodatettiin typpiatmosfäärissä ja analysoitiin saman tien heti UV:llä ja MB-menetelmällä. Kaikkiin edellä mainittuihin näytteisiin – jotka mitattiin MB-menetelmällä - lisättiin N'N-dimetyyli-p-fenyleenidiamiinivetyklorifia ja FeCl_3 .

Ghasemi *et al.*³⁹ ja Ghasemi ja Mohammadi⁴⁰ käsittelivät vesinäytteensä seuraavasti. Fuksiiniliuos puskuroitiin pH:n 8. Väriliuos laimennettiin merkkiin asti tislattulla vedellä ja sekoitettiin. Näyte termostoitettiin 25 °C:en ja sulfidia sisältävä liuos lisättiin väriliuokseen. Mittaus suoritettiin välittömästi viimeisimmän lisäyksen jälkeen aallonpituudella 540 nm. Afkhami *et al.*⁴¹ käsittelivät vesinäytteensä edellä mainitulla

tavalla, mutta väriagenssina he käyttivät malakiittivihreää mittausta tapahtui 617 nm aallonpituudella.

3.5.2 Analyysin kulku ja tulokset

Ensafi *et al.*³² tutkimuksessa sulfidipitoisuus määritettiin vesijohto-, jäte- ja jokivesistä. Menetelmässä käytettiin reaktiota, jossa sulfidi toimii katalyyttinä I hapettaessa NaN_3 . Mittausalue oli 0,02 – 0,4 mg/l, aallonpituudella 349 nm, mittausaika 300 sekuntia, intervalli 1 sekuntia, lämpötila 25 °C, Mittaustulokset laskettiin PC-WNN – menetelmällä ja tulokset listattiin taulukkoon 11.

Safavi *et al.*³³ tutkimuksessa sulfidipitoisuus mitattiin lähdevesistä. Menetelmässä BG reagoi sulfidin kanssa ja BG:n vähenemä mitattiin spektrofotometrisesti. Pitoisuusalue oli 0,05 – 3,6 mg/l. Absorptio mitattiin ajan funktiona aallonpituudella 628 nm, intervalliaika 0,1 sekuntia ja mittausaika 240 sekuntia. Mittaukset tehtiin 25 °C:n lämpötilassa ja käytettiin kvartsikyvettä. Mittaustulokset laskettiin PC-ANN-menetelmällä tietokoneella ja tulokset listattiin taulukkoon 12.

Bowles *et al.*³⁴ määrittivät sulfidipitoisuuden useista vesilähteistä. Menetelmä perustui reaktioon, jossa sulfidi reagoi metyleeninsinisen (MB) kanssa muodostaen metyleeninsinisen ja sulfidin yhdisteet. MB mitattiin kahdella eri kvartsikyvetillä riippuen näytteen pitoisuudesta. Näyteliuokset joiden sulfidipitoisuus oli yli 300 nM, kvartsikyvettien optinen matka oli 2 cm. Näyteliuoksille, joiden sulfidipitoisuus oli alle 300 nM, kvartsikyvettien optinen matka oli 10 cm. Käytäntö on hyödyllinen, kun näytteiden pitoisuusalueet ovat suuret. Tällöin vältetään näytteen laimentamiselta ja konsentroimiselta. MBS:n pitoisuudet laskettiin vertaamalla mitattuja tuloksia standardiliuosten antamaan kalibrointikäyrään. Näytteet otettiin viidestä eri paikasta ja taulukossa 13 on selvitetty niiden erikoispiirteitä. Näytteiden kuvaus on tarpeen, sillä tällöin ymmärretään tulosten erilaisuus. Tulokset on esitetty taulukossa 14.

Taulukko 11. Vesijohto-, jäte- ja jokivesien sulfidipitoisuuksia³²

näyte	lisätty (mg/l)	mitattu (mg/l)	Virhe %
hanavesi	-	ei määritetty	-
hanavesi	0,035	0,0387 ± 0,0038	10,6
hanavesi	0,050	0,0556 ± 0,0049	11,2
hanavesi	0,200	0,2042 ± 0,0061	2,1
hanavesi	0,100	0,0997 ± 0,0032	0,3
jätevesi	-	0,028 ± 0,0011	-
jätevesi	0,035	0,0662 ± 0,0026	9,1
jätevesi	0,390	0,3934 ± 0,0057	6,3
jätevesi	0,100	0,1305 ± 0,0021	2,5
jätevesi	0,200	0,2295 ± 0,0032	0,8
jokivesi	-	ei määritetty	-
jokivesi	0,035	0,0379 ± 0,0046	8,3
jokivesi	0,100	0,1042 ± 0,0031	4,2
jokivesi	0,200	0,2043 ± 0,0034	2,2

Taulukko 12. Lähdevesien sulfaattipitoisuuksia³³

näyte	näytteen pitoisuus (mg/l)	lisätty (mg/l)	mitattu (mg/l)	saanto %
1	0,6	1,5	2,05	96,7
2	1,2	0,4	1,62	105,0
3	1,7	1,0	2,78	108,0

Taulukko 13. MB-menetelmässä käytetyt näytetyypit³⁴

lyhenne	näytetyyppi
HH	Suuri järvi, jonka äärellä on teollisuutta ja järvellä harrastetaan veneilyä
SPC	maalais/urbaani vedenjakaja, jossa on hidas virtaama, sameavetinen
SMC	maalaisvedenjakaja, jossa suuri virtausnopeus ja suuri määrä partikkeleita
BS	maaseutusuoalue, vesi on värillistä, hidas virtaama, vähän partikkeleita
DC	kanaalivesi, johon on laskettu jätevettä, hidas virtaama ja keskimääräinen määrä partikkeleita

Taulukko 14. MB-menetelmällä mitatut vesien sulfidipitoisuudet³⁴

näyte	TOC (mg/l)	pH	AVS _{tot} (nM)	AVS _{filter} (nM)	CRS _{tot} (nM)	CRS _{filter} (nM)
HH	5	8,1	1,7 ± 0,1	0,60 ± 0,06	40 ± 0,8	20 ± 2
SMC	6,1	7,7	2,5 ± 0,2	0,78 ± 0,02	68 ± 1	39 ± 5
SPC	6,8	7,7	10 ± 0,7	1,6 ± 0,01	106 ± 36	54 ± 10
BS	7,3	7,0	11 ± 0,3	1,8 ± 0,3	54 ± 3	45 ± 2
DJC	21	7,0	2,7 ± 0,1	0,74 ± 0,04	89 ± 0,4	66 ± 5

Mousavi ja Sarlack³⁵ määrittivät sulfidipitoisuuden lähde- ja jätevesistä. Kineettis-spektroskopinen menetelmä perustui reaktioon, jossa näytteen sulfidi (HS⁻) pelkisti MB:en värittömäksi yhdisteeksi pH:n ollessa 4,3. Reaktio on em. olosuhteissa hidas, mutta Te(IV) ollessa reaktion katalyyttinä reaktionopeus kasvaa huomattavasti. Pelkistymisprosessissa mitattiin MB:n vähentymistä. Absoptiomuutosta seurattiin spektrofotometrisesti 663 nm aallonpituudella (MB:n maksimiabsorptio) lasikvyetissä. Näytteet mitattiin 30 sekunnin kuluessa viimeisestä reagenssi lisäyksestä. Tulosten laskemisessa käytettiin fixed time-menetelmää. Pitoisuusalue oli 0,05 - 2 mg/l, havaintoraja 0,025 mg/l, RSD % 2,1 % (1 mg/l). Tulokset on esitetty taulukossa 15.

Taulukko 15. Vesinäytteiden sulfidipitoisuus MB-menetelmän mukaan³⁵

näyte	lisätty (mg/l)	mitattu (mg/l)	%RSD (n=4)	saanto %
lähdevesi	0,0	2,22	1,7	-
lähdevesi	0,9	3,18	1,2	107
lähdevesi	1,2	3,42	1,5	100
lähdevesi	1,5	3,68	0,9	97
jätevesi	0,0	4,28	1,0	-
jätevesi	0,8	4,96	1,4	85
jätevesi	1	5,18	1,2	90
jätevesi	1,3	5,46	1,1	91

Haghighi ja Safavi³⁶ määrittivät sulfidipitoisuuden vedestä standardilisäysmenetelmällä. Analyysi perustui reaktioon, jossa sulfidi inhiboi indigokarmiinin (ICar) hapettumista heksasyanoferraattiksi(III) hopean läsnä ollessa. Inhibointi perustuu siihen, että sulfidi

reagoi katalyyttina toimivan hopean kanssa, jolloin indigokarmiinin hapettuminen on erittäin hidasta. Mittauksessa tutkittiin siis indigokarmiinin absorptiovähenemää.³⁶

Mittauksissa vertailtiin kolmenlaista menetelmää: initial time ja fixed time – menetelmiä käytettiin kyvettisekoituksessa sekä titrausmenetelmää. Titrausmenetelmässä sulfidia titrattiin hopealiuoksella, kunnes kaikkia sulfidi oli reagoinut hopean kanssa ja ylimääräinen hopea alkoi katalysoida indigokarmiinin hapettumista. Kyvettisekoituksissa käytettiin 662 nm aallonpituutta ja titrausmenetelmässä 612 nm aallonpituutta. Hopealiuosta lisättiin titrausmenetelmässä 0,2 ml/min. Tulokset on esitetty taulukossa 16.

Taulukko 16. Titraus-, Initial time ja fixed time – menetelmillä saatuja sulfaattipitoisuuksia³⁶

menetelmä	lisätty S ²⁻ (mg)	mitattu S ²⁻ (mg)	virhe %
fixed time	$3,55 \times 10^{-4}$	$3,62 \times 10^{-4}$	+1,9
	$4,50 \times 10^{-4}$	$4,43 \times 10^{-4}$	-1,6
	$5,25 \times 10^{-4}$	$5,23 \times 10^{-4}$	-0,4
initial time	$3,55 \times 10^{-4}$	$3,59 \times 10^{-4}$	+1,1
	$4,50 \times 10^{-4}$	$4,46 \times 10^{-4}$	-0,9
	$5,25 \times 10^{-4}$	$5,24 \times 10^{-4}$	-0,2
titraus	$3,55 \times 10^{-4}$	$3,45 \times 10^{-4}$	-2,8
	$5,25 \times 10^{-4}$	$5,39 \times 10^{-4}$	+2,7
	$7,50 \times 10^{-4}$	$7,39 \times 10^{-4}$	-1,5
	$10,00 \times 10^{-4}$	$10,11 \times 10^{-4}$	+1,1

Barzegar *et al.*³⁷ käyttivät metyyliivihreää värireagenssina. Metyyliivihreä on happo-emäs indikaattori, joka esiintyy kahdessa eri muodossa. Sulfidin lisääminen pH-alueella 6,0 – 8,0 (25 °C) saa aikaan nopean reaktion, jolloin liuoksen väri häviää. Saatua dataa käsiteltiin perinteisellä kulmakerroinmenetelmällä. Aallonpituuden ollessa 637 nm, Fixed slope menetelmässä reaktiota mitattiin ensimmäiset 10 sekuntia. Vesijohtoveden sulfaattipitoisuudeksi saatiin 18,26 mg/l ja jäteveden sulfidipitoisuudeksi saatiin 32,64 mg/l.

Guenther *et al.*³⁸ määrittivät sulfidipitoisuuden kaivovedestä, lämminvesiputkista ja sedimenttien huokosvesistä. Kokonaissulfidi mitattiin myös suoraan spektrofotometrisesti HS⁻ - ionina. Kaivoveden ja huokosveden näytteet mitattiin kvartsikyvetillä ja lämminvesiputken näyte läpivirtauskyvetillä.

Läpivirtauskyvetissä³² näyteliuosta ei vaihdeta mittausten välissä vaan spektrofotometriin asennettu pumppu imee liuokset kyvetiin. Tällöin sekä kalibrintiliuokset ja näytteet mitataan samalla kyvetillä ja kyvettien väliset erot poistuvat. Läpivirtauskyvetin seinämiin saattaa kuitenkin adsorboitua tutkittavia yhdisteitä, jolloin vaarana on kontaminoituminen.

Näytteen absorbanssi laskettiin kaavalla, joka on absorbanssien summakaava.

$$A_{\lambda}/L = \epsilon_{HS,\lambda} [HS^-] + \sum (\epsilon_{j,\lambda}[j]) + \exp(a+b\lambda) + c \quad (24)$$

jossa ϵ on molaarinen absorptiovakio tietyllä aallonpituudella λ , j on komponenttien summa, a leikkauspiste, b kulmakerroin ja L kyvetin pituus. Kaivoveden absorptio mitattiin 220–300 nm aallonpituudella. Mittaustuloksia käsiteltiin epälineaarilla least-squares fitting – menetelmällä. Sulfidi määritettiin HS⁻ -ionina ja tulokset on esitetty taulukossa 17.

Ghasemi *et al.*³⁹ määrittivät sulfidin appelsiinin ja viinirypäleiden mehusta. Menetelmä perustui reaktioon, jossa sulfidi reagoi additiivisesti fuksiinin kanssa. Fuksiinin absorptiovähenemä mitattiin 540 nm aallonpituudella, intervalliaika oli 1 sekunti (noin 200 datapistettä 200 sekunnissa). Tulokset näkyvät taulukossa 18.

Taulukko 17. UV-spektrometrisesti ja metyleenisini-menetelmällä saadut HS⁻ - pitoisuudet³⁸ kaivovedestä, lämpövesiputkesta ja huokosvedestä

näyte	λ (nm)	havaintoraja (mg/l)	pitoisuus _{UV} (mg/l)	pitoisuus _{SMB} (mg/l)
kaivovesi	220 – 300	0,020	0,056	0,043
lämpövesiputki	246 - 300	0,026	0,086	-
huokosvesi	234 - 300	0,165	-	0,076

Taulukko 18. Hedelmämehejen sulfidipitoisuuksia.³⁹ Menetelmässä sulfidi reagoi additiivisesti fuksiinin kanssa.

näytetyyppi	lisätty (mg/l)	mitattu (mg/l)	saanto -%
hedelmämehu	2,36	2,48	105,1 ± 2,1
hedelmämehu	0,06	0,07	116,7 ± 3,6
hedelmämehu	1,50	1,53	102,0 ± 2,6

Ghasemin ja Mohammadin⁴⁰ sulfidimääritys perustui samaan reaktioon kuin edellisessä³⁹, mutta näytetyypiksi valittiin lähdevesi. Tulokset laskettiin käyttäen PLS-menetelmää ja fixed time- menetelmää. Mittaukset tehtiin pH:n ollessa 8 ja 25 °C:en lämpötilassa. Absorptiovähenemä mitattiin 540 nm aallonpituudella, intervalliaika oli 1 sekunti ja mittausalue 0,05 - 2,5 mg/l Tulokset näkyvät taulukossa 19.

Taulukko 19. Lähdevesien sulfidipitoisuuksia.⁴⁰ Menetelmässä sulfidi reagoi additiivisesti fuksiinin kanssa

vesinäyte	lisätty (mg/l)	mitattu ^a (mg/l)	saanto ^a -%	mitattu ^b (mg/l)	saanto -% ^b
näyte 1	2,20	2,02	91,82	1,96	89,09
näyte 2	1,80	1,61	89,44	1,54	85,56
näyte 3	1,60	1,47	91,88	1,43	89,38
näyte 4	1,00	0,91	91,00	0,86	86,00
näyte 5	0,55	0,52	94,55	0,44	80,00

^a PLS-menetelmä, ^b fixed time- menetelmä

Afkhami *et al.*⁴¹ määrittivät sulfidipitoisuuden hanavedestä, lähdevedestä ja ihmisen verestä. Menetelmä perustuu sulfidin reaktioon malakiitinvihreän (MalG) kanssa pH:ssa 7,0 ja 25 °C:n lämpötilassa. MalG:n absorptiovähenemä mitattiin 617 nm aallonpituudella ja intervalliaika oli 2 sekuntia ja 10–180 sekunnin kuluessa viimeisimmästä lisäyksestä. Tulosten käsittelyyn käytettiin PLS-menetelmää ja ne on esitetty taulukossa 20. Mittausalue oli 0,030–1,2 mg/l.

Taulukko 20. MG-menetelmän avulla mitattuja veren, hanaveden ja lähdeveden sulfidipitoisuuksia⁴¹

näyte	lisätty (mg/l)	mitattu (mg/l)	näyte	lisätty (mg/l)	mitattu(mg/l)
veri 1	-	0,11 ± 0,04	lähdevesi 1	-	0,85 ± 0,04
veri 2	0,20	0,24 ± 0,05	lähdevesi 2	1,0	1,83 ± 0,05
veri 3	0,10	0,18 ± 0,06	lähdevesi 3	0,75	1,56 ± 0,02
veri 4	0,35	0,48 ± 0,08	lähdevesi 4	0,050	0,90 ± 0,04
hanavesi 1	-	ei määritelty	lähdevesi 5	1,2	1,95 ± 0,06
hanavesi 2	0,20	0,19 ± 0,05	lähdevesi 6	0,50	1,31 ± 0,01
hanavesi 3	0,70	0,66 ± 0,03	lähdevesi 7	0,80	1,65 ± 0,05
hanavesi 4	0,40	0,37 ± 0,04	lähdevesi 8	0,20	1,04 ± 0,06
hanavesi 5	0,80	0,83 ± 0,02			
hanavesi 6	0,50	0,48 ± 0,07			

3.5.3 Lämpötilan ja pH:n vaikutus analyysimenetelmiin

Lämpötila vaikuttaa reaktionopeuteen ja tämän vuoksi useissa määrityksissä näytteet termostoitiiin 25 °C:en lämpötilaan ennen varsinaista mittausta.^{32,35,37,39-41} Lämpötilan lisäksi näytteiden pH vaikuttaa sekä reaktion kulkuun että reaktionopeuteen ja absorboitumiseen. Lisäksi pH vaikuttaa reagenssien käyttäytymiseen, kuten saostumiseen ja ionimuotoon. Näytteiden pH vaihteli hieman riippuen käytettävästä menetelmästä, mutta olivat suunnilleen joko hieman happamia tai hieman emäksisiä. Koska spektrofotometrisillä mittauksissa käytetään paljon värireagensseja (jotka ovat yleensä happo-emäs-indikaattoreita), näytteen pH:n säätäminen on erityisen tärkeää. Optimaalinen pH takaa suurimman absorptiomaksimin varsinaiselle näytteelle ja vähäisen absorption nollanäytteelle ja siten lisäksi suurimman absorptioeron nollanäytteen ja varsinaisen näytteen välillä.

3.5.4 Muiden ionien vaikutukset

Yleisesti ottaen muut ionit eivät suuremmin häirinneet sulfidin määritystä. Muiden ionien aiheuttamat haitat koostuivat lähinnä niiden saostumisesta yhdessä sulfidin

kanssa.³⁵ Lisäksi samat ionit häiritsevät mittausta eri tavoin riippuen menetelmästä. Esimerkiksi sulfaatti häiritsee metyylinvihreän reagoimista sulfidin kanssa³⁷, mutta taas sulfidin käyttäytymiseen indigokarmiinin hapettuessa³⁶ sulfaatti ei vaikuta juurikaan. Tällöin ei ole täysin vedenpitävää sanoa, häiritseekö jokin tietty yhdiste mittausta vai ei. Mikäli kuitenkin muut yhdisteet häiritsevät mittaustapahtumaa liian paljon, ionit tai niiden toiminta on eliminointava. Eräs tapa on irrottaa sulfidi alkuperäisestä näytteestä H₂S:nä ja siirtää omaan liuokseen, josta varsinainen mittausta tehdään.³⁵ Tähän käytetään kaasunkerääjiä³⁶, joita tarkasteltiin jo näytteenkäsittelyn yhteydessä. Toinen tapa on saostaa^{36,39,40} vahingolliset ionit pois jodidilla tai hydroksidi-ioneilla (kationit) tai formaldehydillä tai jodidille (sulfaatti, jodaatti)³⁷. Guenther *et al.*³⁸ vähensivät liuennon orgaanisen hiilen (DOC) vaikutusta pienentämällä aallonpituusaluetta (214–300 nm) aina 214–278 nm:in. Tällöin tausta-absorptio väheni. Lisäksi DOC:n haittoja vähennettiin laimentamalla näytteitä merivedellä.

4. Sulfaattipitoisuuden analyysimenetelmät

4.1 Näytteenkäsittely

Kuten sulfaatin johdannossa huomattiin, sulfaatti reagoi mielellään monin eri tavoin. Näytteenkäsittelyn kannalta suurin haaste on sulfaatin käyttäytyminen eri pH-alueilla. Sulfidit hapettuvat vahvasti emäksisessä liuoksessa sulfaatiksi yhtälön 11 mukaisesti. Tällöin ionin reaktiivisuus kasvaa, jolloin on vaarana sen kompleksoituminen muiden ionien kanssa. Joskus kuitenkin analyysimenetelmä vaatii, että mittausolosuhteet ovat emäksiset. Tällöin huolehditaan, että sulfaatti reagoi vain haluttujen yhdisteiden kanssa tai ei ollenkaan. Yleisin menetelmä on käyttää yhdistettä, jonka reaktiivisuus sulfaattiin on hyvin suuri tai haitalliset ionit poistetaan liuoksesta ennen mittausta.

Vahvasti happamissa vesiliuoksissa sulfaatti pelkistyy mielellään vetysulfidiksi tai sulfidiksi (yhtälöt 12,13). Vetysulfidi on huoneenlämpötilassa kaasu, jolloin on vaarana että analysoitava sulfaatti karkaa haihtumalla näytteestä. Mikäli analyysimenetelmä vaatii happamia mittausolosuhteita, vetysulfidin karkaaminen ehkäistään työskentelemällä esimerkiksi typpi-atmosfäärissä tai käytetään suljettavia astioita. Sulfaatin pelkistyminen sulfidiksi aiheuttaa saman ongelman kuin sulfaatin kohdalla eli sulfidi reagoi mielellään muiden yhdisteiden kanssa.

Ennalta mainitut ongelmat ovat kuitenkin suhteellisia, sillä analyysimenetelmä saattaa perustua juuri sulfaatin käyttäytymiseen erilaisissa olosuhteissa. Sulfaatti voidaan esimerkiksi määrittää vetysulfidina tai metallisulfaattina.

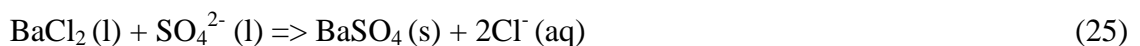
Näytteen happamuuden lisäksi näytteenkäsittelyssä tulisi huomioida sulfaatin taipumus reagoida muiden ionien kanssa. Analyysin kannalta haitalliset ionit saattavat kilpailla sulfaatin tai muun yhdisteen kanssa muodostettaessa analyysimenetelmän mukaisia yhdisteitä. Yleisesti yllä mainittuja ongelmia ehkäistään saostamalla haitalliset ionit pois tai vahvistamalla haluttua reaktiota.

Yleisesti ottaen sulfaatin reaktiivisuuden vuoksi näytteet tulisi analysoida mahdollisimman nopeasti heti näytteenoton jälkeen. Mikäli tämä ei ole mahdollista,

näytteet yleensä kestäväidään. Tällöin näytteet säilytettiin yleensä näytettä lievästi happamoimalla. Lisäksi näytteitä säilytetään jääkaapissa (+ 4 °C) ja tarvittaessa myös suojataan valolta.

4.2 Klassiset analyysimenetelmät

Ehkä tavallisin klassinen sulfaatin määritysmenetelmä on sulfaatin määrittäminen gravimetrisesti⁷ bariumsulfaattina (BaSO₄). Kuten sulfidin kohdalla todettiin, myös sulfaatin klassiset määritystavat ovat jääneet nykyaikaisempien menetelmien ja laitteiden varjoon. Reaktiossa kiteytyy bariumsulfaattia alla olevan reaktion mukaisesti, kun näyteliuokseen lisätään bariumkloridia ja tehdään ensin happamaksi HCl:llä.



Sulfaatin massa lasketaan seuraavalla kaavalla:

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/l}) = (\text{BaSO}_4(\text{mg}) \times 411,6) / \text{näytteen tilavuus (ml)} \quad (26)$$

Gravimetria on hyvin herkkä monille tekijöille. Piidioksidi, bariumkloridi, NO₂⁻, SO₃²⁻ ja kiinteä orgaaninen aines vaikuttavat tulokseen lisäävästi. Esimerkiksi piidioksidi voi esiintyä liukenemattomana liuoksessa, SO₃²⁻ voi ilman vaikutuksesta hapettua sulfaatiksi tai bariumkloridi voi muodostaa kompleksin nitraatin kanssa. Useat alkalimetallit voivat muodostaa sulfaatin kanssa kompleksin bariumin sijasta. Tällöin tulos on todellista massaa alhaisempi, sillä alkalimetallit ovat huomattavasti kevyempiä kuin raskas barium. Jotkut raskasmetallit kuten kromi ja rauta muodostavat myös komplekseja sulfaatin kanssa, jolloin ne vaikuttavat samalla tavoin kuin alkalimetallit. Lisäksi korkea lämpötila aiheuttaa sulfaatin karkaamisen happamissa olosuhteissa vetysulfidina. Kuten yleensä klassisissa menetelmissä, tulokseen voi vaikuttaa suuri käsillä tekemisen määrä, jolloin virheen mahdollisuus kasvaa. Haitallisten alkuaineiden ja yhdisteiden poistaminen ja huolellinen työskentely on lähes ainoa keino vähentää häiriöitä.

Näyte happamoidaan vetykloridilla pH-arvoon 4,5 – 5,0. Liuos kuumennetaan kiehuvaan ja lisätään varovasti bariumkloridia samalla liuosta sekoittaen. Muodostunut bariumsulfaattisakka erotetaan liuoksesta ja sitä kuivatetaan vähintään kaksi tuntia 90 asteessa. Tämän jälkeen saostuma pestään tislattulla vedellä, jotta kloridi-ionit saadaan pois. Lopullisen massan suuruus saadaan joko hehkuttamalla tai kuivaamalla.

Hehkutusmenetelmässä saostuman lopullinen massa saadaan punnitsemalla taaratulla astialla ja hehkuttamalla näytettä 800 asteessa yksi tunti.

Kuivausmenetelmässä käytetään punnittua suodatinpaperia tai kalvoa. Pesty saostuma kuivataan vakuuimissa vakiopainoonsa.

4.3 Sähkökemialliset analyysimenetelmät

Käytetyimpiä sähkökemiallisia sulfaattianalyysimenetelmiä ovat potentiometria⁴⁸⁻⁵⁰, amperometria⁵¹ ja coulometria⁵². Koska potentiometriset analyysimenetelmät ovat yleisin sähkökemiallinen menetelmä, seuraavassa käsitellään sitä tarkemmin. Potentiometriä on käsitelty yleisesti sulfidin kohdalla.

Sulfaatin määrittämisessä käytetään kahta menetelmää; suoraa⁴⁸⁻⁵¹ tai potentiometrista titrausta⁴⁸. Sulfaatin määrittämisessä eräs suuri ongelma on, että ioni hydratoituu mielellään, jolloin sulfaatti-ionin ympärille sitoutuneet vesimolekyylit estävät sulfaatin ja elektrodin kohtaamista⁴⁸. Sulfaatti on siis hyvin hydrofiilinen⁵⁰.

Sulfaattipitoisuus määritettiin esimerkeissä meri-^{48,49}, mineraalivedestä^{48,50}, virtsasta⁴⁸.

4.3.1 Elektrodien ominaisuudet

Samalla tavalla kuin sulfidipitoisuuden määrittämisessä, myös sulfaatin määrittämisessä elektrodit päällystetään kemiallisella kalvolla. Päällysteiden teko oli yleensä monivaiheista ja lisäksi aikaa vievää.⁴⁸⁻⁵⁰ Päällystetyt kalvot olivat yleensä selektiivisiä

joko sulfaattiyhdisteille⁴⁸ tai muille yhdisteille⁴⁹. Seuraavassa käsitellään elektrodeja tarkemmin erikseen.

Lomako *et al.*⁴⁸ valmistivat sulfaattiselektiivisen elektrodin, jonka päällyste koostui neutraalista anionikantajasta (*n*-heksyyli-4-trifluoroasetyylibentsoaatista) ja kvaternäärisestä ammoniumsuolasta (QAS), jonka anioninvaihtokeskuksena toimii [(2,3,4, tris-dodesyloksi)bentsyyli trimetyyli ammoniumkloridi] (TDDBTMA). Anionikantaja muodostaa kompleksin sulfaatin kanssa ja TDDBTMA toimii anioninvaihtajana.

Lomako *et al.*⁴⁸ tutkivat myös elektrodien päällystettä muovaavien tekijöiden vaikutusta. Muovaajien tarkoituksena on muuntaa liuoksen plastisuutta ja juoksevuuutta. Yleisesti uskotaan, että muovaavat tekijät ei vaikuta ioniselektiivisten elektrodien (ISE) (joissa on neutraaleja kantajia) potentiometriseen selektiivisyyskertoimeen K_{ij}^{pot} . Kuitenkin ne vaikuttavat joissakin tapauksissa toteamisrajoihin (LOD), potentiaalil lisääntymiseen ja elektrodin käyttöikänsä. Parhaimmiksi muovaajiksi katsottiin käyvän muovaaja, jolla on alhainen polaarisuus. Tällöin menetelmään valittiin seuraavat muovaajat: dioktyylifalaatti (DOP), bis(2-etyyliheksyyli)sebakaatti (EHS) ja bis(1-butyylipentyyli)adipaatti (BPA). Käytettäessä jotakin edellä mainituista muovaajista yhdessä anioninkantajan, QAS:n ja TDDBTMA:n kanssa, valmistetun elektrodin selektiivisyys parani, potentiaalimittauksen toistettavuus parani ja elektrodin käyttöikä piteni.

Masadome ja Asano⁴⁹ tutkivat sulfaattipitoisuutta takaisintitrausmenetelmällä, jossa elektrodi oli selektiivinen titrantille. Tällöin elektrodin pinta päällystettiin polyvinylikloridilla, joka oli selektiivinen natriumtetrakis(4-fluorofenyyli)boraatille (FPB).

Morigi *et al.*⁵⁰ käyttivät pinnoitettu lanka – tyyppistä elektrodia, jonka metallisena johtimena toimi lasihiili. Elektrodi päällystettiin polymeerillä [poly(dimetyylisiloksaani)], johon oli levitetty hydrataalsiittipartikkeleita ($Mg_6Al_2(OH)_{16} \cdot SO_4 \cdot 4H_2O$). Hydrataalsiitit (HT) toimivat elektrodin pinnalla ionoforien kaltaisina yhdisteinä, jotka kuljettavat ja eristävät sulfaatti-ioneita näytematriisista elektrodin detektointipinnalle.

4.3.2 Näytteenkäsittely

Näytteenkäsittelyssä suurin huomio kiinnittyi liuosten oikean happamuuden säätämiseen. Muuten näytteenkäsittely oli vähäistä.

4.3.3 Analyysin kulku ja tulokset

Masadone ja Asan⁴⁹ määrittivät sulfaattipitoisuuden merivedestä takaisintitrausmenetelmällä, jossa käytettiin selektiivistä elektrodia. Menetelmässä näytteeseen lisättiin tarkka määrä 2-aminoperimidiniumina (Ap), joka reagoi yhdessä sulfaatti-ionin kanssa. Jäljelle jäänyttä Ap:ta titrattiin FPB:llä. Titrauksen loppupiste määrittiin suuren potentiaalimuutoksen kohdalla, kun FPB:n pitoisuus näytteessä kasvoi. Menetelmässä käytettiin standardilisäysmenetelmää ja merivesinäytteet laimennettiin 40-kertaisesti. Tulokset näkyvät taulukossa 21.

Taulukon 21 tuloksista nähdään, että meriveden sulfaattipitoisuus on aika pieni, mutta kuitenkin määritettävissä. Lisäksi sulfaattipitoisuuden saantoprosentti on hyvä, joten menetelmä soveltuu tavallisten merivesien sulfaattipitoisuuksien määrittämiseen.

Taulukko 21. Takaisintitrausmenetelmällä mitatut meriveden sulfaattipitoisuudet⁴⁹

Näyte	lisätty (mg/l)	määritetty (mg/l)	saanto-%
1	28,8	29,8	103,3
2	38,4	41,3	107,5

Lomako *et al.*⁴⁸ määrittivät sulfaattipitoisuuden meri- ja mineraalivedestä, makeasta vedestä ja virtsasta. Virtsasta sulfaattipitoisuus mitattiin suoraan potentiometrisesti. Meri- ja mineraalivesien pitoisuudet mitattiin hieman erilaisilla elektrodeilla. Merivesinäytteissä käytetyssä elektrodissa käytettiin EHS- muovaajaa ja mineraalinäytteissä elektrodia, jossa käytettiin DOP-muovaajaa. Sulfaattipitoisuudet laskettiin joko kalibrointisuoralta tai rajoittavien liuosten menetelmällä. Tulokset on esitetty taulukossa 22. Potentiometriä tuloksia vertailtiin spektrometriin (ICP-OES), nefelometriin tai gravimetriin menetelmiin.

Taulukon 22 tuloksista huomataan, että mineraali- ja merivesi ja virtsa sisältävät runsaasti sulfaattia, kun taas makean veden näytteiden sulfaattipitoisuus on varsin pieni edellisiin verrattuna. Lisäksi potentiometrisen menetelmän tulokset ovat täysin vertailukelpoisia muihin menetelmiin verrattuna.

Taulukko 22. Merivesi ja makeanveden sulfaattipitoisuuksia⁴⁸

Näyte (merivesi)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	luotta- musraja	SO ₄ ²⁻ ICP-OES (mg/l)	luotta- musraja	RE %
merivesi 1	1410	± 0,08	1370	± 0,13	+ 2,3
merivesi 2	1340	± 0,09	1350	± 0,12	- 3,0
merivesi 3	1310	± 0,09	1300	± 0,12	- 2,9
Näyte(mineraali- , makeavesi)			SO ₄ ²⁻ nefelometria (mg/l)		
sulattettu vesi	38	± 0,002	37	± 0,003	+ 3,5
Minskaya - 2	151	± 0,008	150	± 0,009	+ 0,7
Minskaya - 3	680	± 0,04	-	-	- 3,3
Minskaya - 4	390	± 0,02	-	-	+ 1,8
Darida	440	± 0,02	420	± 0,02	+ 41
Berezinskaya	341	± 0,016	-	-	- 7,0
Sosny -1	610	± 0,04	620	± 0,03	- 1,6
Akvatrayple	293	± 0,013	300	± 0,014	- 1,0
Gelenovskaya	420	± 0,014	405	± 0,016	+ 3,7
järvivesi	13	± 0,001	13	± 0,001	- 4,6
kaivovesi	70	± 0,004	70	± 0,007	0,0
Näyte (virtsa)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)		SO ₄ ²⁻ gravimetria (mg/l)		
näyte 1	2363	± 1,5	2209	± 0,1	+ 7,0
näyte 2	2286	± 1,4	2402	± 0,1	- 4,8
näyte 3	2574	± 1,2	2715	± 0,2	- 5,3
näyte 4	2670	± 1,3	2603	± 0,1	+ 2,6
näyte 5	3545	± 1,3	3650	± 0,1	- 2,9

Morigi *et al.*⁵⁰ määrittivät sulfaattipitoisuuden Italiassa myytävistä kaupallisista mineraalivesistä. Kalibrointiliuosten ja näytetaustan ionikonsentraatio varmistettiin lisäämällä liuokseen 2-[4-(2-hydroksietyyli)-1-piperarazinyyli]etaanisulfonihappoa (HEPES). Liuokset mitattiin pH-alueella 4-7. Vertailun vuoksi mittaukset suoritettiin myös ilman HEPES:iä. Sulfaattipitoisuus laskettiin vertaamalla mitattuja tuloksia Na₂SO₄ – standardiliuossarjaan. Tulokset näkyvät taulukossa 23.

Taulukko 23. Sulfaattipitoisuus useissa erilaisissa kaupallisissa mineraalivesissä.

näyte	HEPES ^a	ei- HEPES	SO ₄ ²⁻ (mg/l) ^b	pH ^b	Cl ⁻ (mg/l) ^b	HCO ₃ ⁻ (mg/l) ^b
1	12,3 ± 0,5	-	13,7	7,8	0,3	56,5
2	22,1 ± 0,6	-	24,5	7,8	0,6	88,5
3	5,1 ± 0,4	-	5,8	7,7	2,9	281
4	20,2 ± 0,7	37±1	18	8,0	2,1	154
5	7,5 ± 0,5	9,0±0,7	6	6,1	21	1372
6	146,4 ± 4	170±5	151	6,0	121,4	683

^a kolmen määrittäksen keskiarvo

^b arvot ilmoitettu kaupallisten mineraalivesinäytteiden etiketeissä

Tuloksista huomataan, että erityisesti HEPES:iä sisältävät näytteet vastasivat paremmin ilmoitettua sulfaattipitoisuutta. Lisäksi huomataan erityisesti HEPES:n vaikutus vetykarbonaattiin. Happamassa liuoksessa HEPES protonoi vetykarbonaatin ja tällöin sen häiritsevät vaikutus voidaan suurimmalta osin poistaa.

4.3.4 pH:n vaikutus analyysimenetelmiin

Näytteen happamuudella oli suuri merkitys haitallisten ionien aiheuttamien häiriöiden poistamisessa. Esimerkiksi karbonaatin vaikutus voitiin poistaa asettamalla näytteen pH-arvoksi 3.⁴⁸

4.3.5 Muiden ionien vaikutukset

Näytteessä olevat ionit voivat häiritä mittausta useilla tavoilla. Ensinnä ionit ja yhdisteet voivat reagoida vapaan sulfaatti-ionin kanssa muodostaen saostumia. Toiseksi alussa mainittu sulfaatin hydratoituminen saattaa estää sulfaatin ja elektrodin kontaktin toisiinsa. Lisäksi on otettava huomioon, että näytteessä olevat muut ionit voivat reagoida elektrodin päällysteen kanssa tai titrauksessa titrantin tai muun mittauksessa käytettävän yhdisteen kanssa. Esimerkiksi Masadone ja Asan⁴⁹ tutkivat titraukseen perustuvassa menetelmässään kuinka fluoridi- ja nitraatti-ionit reagoivat 2-aminoperimidiniumin (Ap) kanssa. Ionien vaikutusten tutkiminen oli tarpeen, sillä em. menetelmä perustui sulfaatti-ionin ja Ap:n reaktioon, jonka lopputuote titrattiin. Tulokset osoittivat, että jopa 20-kertainen määrä fluoridia ja nitraattia suhteessa sulfaatin pitoisuuteen eivät vaikuttaneet mittaukseen.

Karbonaatin vaikutukset eliminoitiin happamoimalla näyteliuos pH-arvoon 3.⁴⁸ Useat metallikationit muodostavat mielellään komplekseja sulfaatti-ionien kanssa ja näin vääristävät sulfaatti-ionin määrää liuoksessa. Ratkaisuna esitettiin joko liuoksen läpiajoa kationinvaihtajakolonnin läpi tai näytteen laimentamista.⁴⁸ Laimentaminen katsottiin paremmaksi vaihtoehdoksi, vaikka kolonnin käyttäminen olisi ollut tehokkaampaa. Näytteen laimentuessa myös hapetusasteeltaan yhden arvoisten kationien kompleksoituminen sulfaatin kanssa väheni.⁴⁸ Lisäksi näytteen ollessa riittävän laimea, metallikationit muodostivat komplekseja liuoksen happamuutta säätelevän fosforihapon kanssa.⁴⁸ Tällöin erityisesti vähennettiin raudan vaikutusta, kun rauta kompleksoitui FeHPO_4^+ ja $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$ -yhdisteiksi. Laimentaminen oli tarpeen erityisesti suolapitoisissa vesinäytteissä, kuten merivesi ja virtsanäytteissä.⁴⁸ Tällöin 50-kertainen laimennus antoi tarkkoja tuloksia. Hyvin vähäsuolaiset vesinäytteet, kuten kaivo- ja järvivesi eivät tarvitse laimentamista.⁴⁸

4.4 Kromatografiset analyysimenetelmät

Yleisin tapa määrittää sulfaattipitoisuus vesiliuoksista kromatografisesti on ionikromatografinen mittaus.^{21,22,54-56} Muita vähemmän käytettyjä menetelmiä ovat

korkean erotuskyvyn (tai suorituskyvyn) nestekromatografia (HPLC)²⁷ ja kapillaarielektroforeesi (CE)⁵⁷. Ohessa tutkitaan tarkemmin ionikromatografista (IC) analyysimenetelmää sen yleisyyden vuoksi.

4.4.1 Näytteenkäsittely

Näytteenkäsittelymenetelmät vaihtelivat määritystavasta ja näytetyypistä riippuen. Yleistä kuitenkin olivat näytteen suodattaminen^{21,55} ja laimentaminen^{21,53,54}. Muutamissa menetelmissä näytteisiin lisättiin kromihappoa säilyvyyden parantamiseksi. Lisäksi näytettä säilytettiin viileässä⁵⁶ tai erityisessä hartsikerääjässä⁵³ (kuva 11).

Jeyakumar *et al.*²¹ käsittelivät nahkateollisuuden jätevesistä keräämiään viittä näytettä laimentamalla ja suodattamalla näytteet muovipulloihin. Lisäksi näytteiden pH nostettiin NaOH:lla 13.

Simkin *et al.*⁵³ käyttivät näytteenkeräyksessä erityistä hartsikolonilla varustettua kerääjää (kuva 11), jota käytettiin metsänlatvuston läpi valuvan sadeveden keräämiseen. Kerääjä koostuu suppilosta, joka on kiinnittynyt ioninvaihtaja hartsikolonniin. Sadeveden anionit kiinnittyvät hartsissa oleviin positiivisiin osiin ja muu neste valuu pois. Tällöin näyte on kiinnittynyt hartsiin eikä veteen, jolloin sen kuljettaminen ja varastointi helpottuu ja lisäksi kerääjien vaihtovälit pitenevät viikoista kuukausiin.

Laboratoriossa anionit erotettiin KI-liuoksella kolonnista ja määritettiin ionikromatografisesti. Koska KI-liuoksen ionivahvuus on suuri, varsinaiset näytteet laimennettiin vielä 30-kertaisesti ja nollanäytteet 20-kertaisesti. Näillä laimennoksilla anionit eluoituivat normaalisti ja eluointipiikit vastasivat paremmin standardiliuoksien tuloksia.

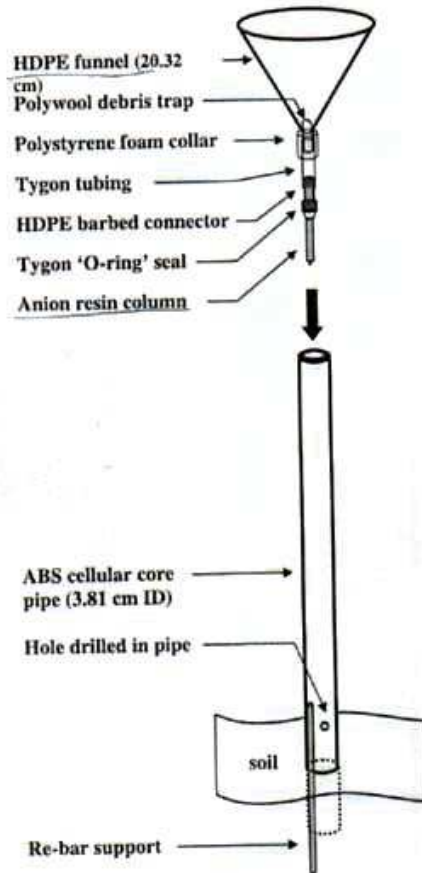


Figure 1. Resin throughfall collector design.

Kuva 11. Metsätalvuston sadeveden keräämiseen tarkoitettu kerääjä⁵³.

Asada ja Oikawa⁵⁴ tutkivat pohjavesinäytteitä, joiden kloridipitoisuus oli suuri. Näytteet käsiteltiin laimentamalla ne 50-kertaisesti tislattuun veteen. Varsinainen näytteen suodattaminen muista ioneista kuten kloridista ja suurista makromolekyyleistä tapahtui ionikromatografiin asennetussa suolanpoistopatruunassa ja dialyysilaitteessa.

Neal *et al.*⁵⁶ suodattivat vesinäytteet kenttäolosuhteissa käyttäen 0,45 µm selluloosa-asetattimembraania. Näytteisiin lisättiin kromihappoa ja näytteitä säilytettiin tislattulla vedellä puhdistetuissa lasipulloissa. Näytteitä säilytettiin pimeässä 4 °C näytteen pilaantumisen ehkäisemiseksi.

4.4.2 Kromatografialaitteisto

Kolonnit

Sulfaattipitoisuuksien mittaauksissa käytettiin yleisesti suppressorikolonnia^{21,22,54}, jota käsiteltiin jo sulfidin kohdalla aikaisemmin.

Kuten aikaisemmin on tullut ilmi, suppressorikolonnin käyttö ei kuitenkaan ole välttämätöntä, mikäli eluentin ominaisuuksiin kiinnitetään huomiota. Tällöin eluentin johtokyvyn tulee olla hyvin alhainen ja taustasta tuleva virranmuodostus tulee kompensoida elektronisesti.³¹ Ainoastaan Frenzel ja Rauterberg⁵⁵ eivät muista poiketen käyttäneet suppressoria yhdessä johtokykydetektorin kanssa. Suppressorin korvattiin käyttäen lyhyitä suoja- ja erotuskolonneja. Lyhyt erotuskolonne alensi retentioaikoja, mutta erotuskyky heikentyi. Kuitenkin sulfaattipiikki erottui hyvin selkeästi. Lopuksi päädyttiin lyhyeen Wescanin suojakolonnein (15 × 4,6 mm).

Suppressorikolonniin lisäksi käytettiin analyysimenetelmästä riippuen myös muita kolonneja kuten analyysi-^{21,53,54}, suoja-,^{21,53,54} erotus-²² ja jälkikolonneja²². Edellä mainittujen kolonniin merkitys kasvoi suuresti, mikäli suppressoria ei käytetty.⁵⁵

Detektorit

Kuten aikaisemmin tuli ilmi, suppressorin läsnä ollessa detektointiin käytettiin johtokykydetektoria. Käsitellyissä artikkeleissa käytettiin joko johtokykydetektoria^{21,22,53-55} tai muuta sähkökemiallista detektoria⁵⁶. Kuitenkin detektoreissa oli joitakin eroja, jotka selittyvät suurimmaksi osaksi analyysimenetelmien erilaisuudesta. Esimerkiksi Ohira ja Toda²² käyttivät kahden detektorin systeemiä, jossa oli suppressoriavusteinen johtokykydetektori ja sen lisäksi he käyttivät fluoresenssidetektoria ja amperometrinen detektori, joita käytettiin muiden ionien detektointiin. Suppressorin taas puuttuessa johtokykydetektori on herkempi eluentin häiriöille. Vastaavassa tapauksessa Simkin *et al.*⁵³ säätelivät eluentin taustakonduktiivisuutta autosuppressoimalla 100 mA virralla ja lisäksi lämpötilan

korjausvakiota säätämällä 1,7 °C, jotta lämpötilasta johtuvat pohjatason siirtymät voitiin ehkäistä.

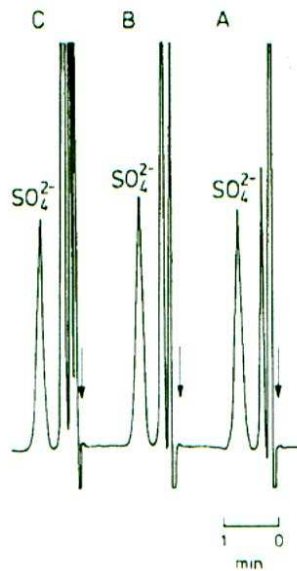
4.4.3 Eluentti

Aikaisemmin huomattiin, että eluentin merkitys on suuri käytettäessä erityisesti johtokykydetektoria. Yleisesti eluenttina käytettiin Na_2CO_3 ja/tai NaHCO_3 -liuoksia, jotka olivat joko valmiiksi emäksisiä tai niiden pH-arvoa nostettiin esimerkiksi NaOH :lla. Emäksisyyden ansiosta sulfaatti erottui paremmin muista analysoitavista tai häiritsevistä ioneista, kuten esimerkiksi sulfiitista.^{21,22} Lisäksi emäksiseen eluenttiliuokseen voitiin lisätä muita yhdisteitä kuten asetonia. Ohira ja Toda²² käyttivät eluenttina $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3/2,5$ % asetonia, jos mitattiin sulfaattia ja sulfiittia tai ilman asetonia jos määritettiin sulfidia ja metaanitiolaattia. Asetonia käytettiin, jolloin sulfiitin retentioaika lyheni ja näin sulfiitti ja sulfaattipiikit erottuivat omiksi piikeikseen. Mikäli asetonia käytettiin 3 %, metaanitiolaatti peitti sulfaattidipiikin, jolloin asetonin optimitipitoisuudeksi määritettiin 2,5 %.

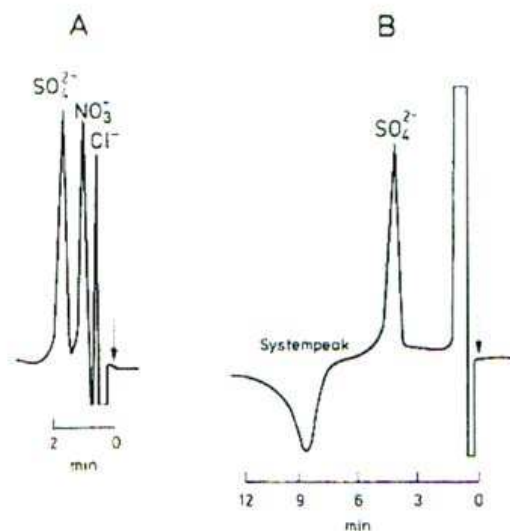
Ainoastaan Frenzel ja Rauterberg⁵⁵ käyttivät muuta kuin ennalta mainittuja eluentteja. Eluenttina käytettiin kaliumvetyftalaattia. Ilmeisesti erilaisen eluentin valintaan vaikutti se, että menetelmä vaati eluentin, jonka taustasta tuleva johtokyky olisi mahdollisimman pieni. Eluentin pH:ta säädettiin tipoittain NaOH :lla ja sen sisältämät kaasut poistettiin ultraäänen avulla vähäisessä paineessa. Kaliumvetyftalaatin optimiarvoiksi saatiin lopulta 0,5 mM kaliumvetyftalaattia, pH 6,5 ja virtausnopeus 4 ml/min. Nopea virtausaika toisaalta lyhensi ionien retentioaikaa, mutta negatiivisen liuotimpiikin ja sulfaattisignaalin välille tuli huonompi resoluutio. Huono resoluutio kuitenkin oli edullista, sillä liuoksessa olevien nitraatti- ja kloridi-ionien aiheuttamat eluointipiikit peittivät systeemipiikkiä ja toisaalta paransivat sulfaattipiikin erottumista (kuva 12).

Sekä kaliumvetyftalaatin pH, pitoisuus ja virtausnopeus vaikuttavat sekä retentioaikoihin että ioniparien erottumiseen. Eluentin pH:n ollessa yli 6,5, kuvaajassa ei havaita suurta systeemipiikkiä, mutta nitraatin läsnä ollessa sulfaatin pohjataso resoluutio häviää. Resoluutiota voitaisiin korjata nostamalla eluentin pH:ta entisestään,

mutta tällöin kaliumvetyftalaatin pitoisuus pienenee suuresti ja tällöin retentioajat suurenevat liikaa. Eluentin pH:n olessa alle 4.3 kestää taas lähes 12 minuuttia saavuttaa kunnollinen pohjataso, vaikka sulfaatti- ja systeemipiikki erottui selvästi ja systeemipiikki erottui selvästi (kuva 13).



Kuva 12. Kloridi- ja nitraatti-ionien vaikutus sulfaattisignaaliin. Kaikki näytteet sisälsivät 10 mg/l SO_4^{2-} ja (A) 10 mg/l, (B) 20 mg/l, (C) 100 mg/l NO_3^- ja Cl^- . Virtausnopeus oli 4 ml/min, kaliumvetyftalaatin pitoisuus 0,5 mM ja pH 6,5.⁵⁵



Kuva 13. pH:n vaikutus eluotumiseen. Eluentin pH oli (A) 6,5 ja (B) 4,5. Molemmissa kaliumvetyftalaatin pitoisuus oli 1 mM ja virtausnopeus 1 ml/min.⁵⁵

4.4.4 Analyysin kulku ja tulokset

Ohira ja Toda²² määrittivät sulfaatin yhdessä sulfiitin, sulfidin ja metaanitiolaatin kanssa viinistä, mutta menetelmää voidaan soveltaa myös vesinäytteisiin. Menetelmässä käytettiin kahta detektoria ja sulfaatin määrittämiseen käytettiin perinteistä johtokykydetektoria. Menetelmässä käytettiin kahta detektoria, koska sulfidin ja metaanitiolaatin määrittäminen konduktiivisesti on hyvin vaikeaa suppressorin vuoksi, kun taas se sopii sulfaatin ja sulfiitin määrittämiseen hyvin. Valmistetuista 10 mM varastoliuoksista laimennettiin 10 µM vertailunäyte, jota injektoidiin 20 µl. Eluentin virtausnopeus oli 1,2 ml/min. Sulfaatin pitoisuus vaihteli viidessä eri viininäytteessä 1169 -1770 µM (RSD % 1,7 - 3,2).

Simkin *et al.*⁵³ määrittivät sulfaatin metsälatvoksen läpi valuvasta sadevedestä. Työssä tutkittiin sadevesien ionienpitoisuuksien vaihtelua vuoristoisessa maastossa, jonka kasvillisuus oli moninaista. Työssä käytettiin erityisiä valumaveden kerääjiä, joihin ioninvaihtajanakolonni toimii hartsikolonni (kuva 11). Sadevesi kerääntyy suppiloon, josta se kulkee kolonnin läpi. Liuoksen anionit tarttuvat ioninvaihtajaan hartsin positiivisesti varautuneisiin osiin ja tällöin ionisidokset anionin ja hartsin välillä ovat lujemmat kuin anionin ollessa liuoksessa. Tällöin kerääjien vaihtoväli pitenee viikoista 1-2 kuukauteen ja näytteiden kuljetus helpottui anionien ollessa sitoutunut hartsin eikä veteen.

Laboratoriossa hartsikolonneista erotettiin sulfaatti ja muut ionit seuraavasti. Ensiksi jokaista hartsikolonnia sekoitettiin 3×30 minuuttia 120 rpm voimakkuudella, jossa oli 50 ml 1,0 M KI-liuosta. KI-liuos valittiin, koska se oli turvallinen ja parempi kuin NaHCO₃ ja natriumsitraatti. NaHCO₃ ei sopinut, koska se ei erottanut nitraattia tarpeeksi hyvin ja natriumsitraatilla liuotettaessa anionien palautuvuus oli heikkoa. Hartsin anionit liukenivat KI:n. Jokaisen erotuksen jälkeen supernantti dekantoitiin muovisen BioRad Econo-Pac kolonnin läpi keltaiseen polyeteenipulloon, jolloin hartsin jäi erotussuppiloon. Koska KI on fotosensitiivinen ja näin hajoaa valon vaikutuksesta, tekijät käyttivät keltaisia polyeteenipulloja ehkäistäkseen KI:n hajoamista.

Kaliumjodidin lopputilaavuudeksi tuli 150 ml, johon olivat liuenneet hartsista sulfaatti, nitraatti ja kloridi. Koska KI-liuokset sisälsivät pieniä määriä anioneja, valmistettiin

myös kolme nollanäytettä. Tämä tapahtui siten, että jo käsitellyt hartsikolonnit käsiteltiin edellä mainitulla tavalla ja valmistettiin kolme nollanäytettä. Sulfaatin ja muiden anionien keskimääräiset määrät nollanäytteissä laskettiin varsinaisten näytteiden määrästä. Koska KI-liuoksen ionivahvuus on suuri, varsinaiset näytteet laimennettiin lopuksi 30-kertaisesti ja nollanäytteet 20-kertaisesti. Näillä laimennoksilla anionit eluoituivat normaalisti ja eluoituneet signaalit vastasivat paremmin standardiliuoksien tuloksia.

Valmistetut KI näytteet ajettiin ionikromatografian läpi seuraavin arvoihin. Eluentin virtausnopeus oli 1,6 ml/min, injektointimäärä 25 µl ja eluointiajaksi saatiin 21 minuuttia. Eluentin taustakonduktiivisuus auto-suppressoitiin 100mA virralla ja lämpötila kompensatio tekijä 1,7 % / °C sovellettiin johtokykydetektioon, jolloin pyrittiin minimoimaan pohjatason siirtymiä, jotka johtuvat ympäristön lämpötilan muutoksista. Standardisuoralla tutkittiin 25 näytettä kerrallaan.

Tuloksia vertailtiin USA:n tehtyyn NADP – ohjelmassa (National Atmospheric Deposition program) tutkittuun märkävalunnasta saatuihin arvoihin. NADP – ohjelmassa käytetyt kerääjät mittasivat sulfaatin 3,20 kg/ha, kun taas kahdet eri hartsikerääjäalueet mittasivat 3,16 kg/ha ja 4,04 kg/ha. Hartsikerääjien erojen arvioitiin johtuvan kerääjien sijoittelusta, epätasaisesta kontaminoitumisesta ja havaintorajojen epätarkkuudesta.

Menetelmän erääksi ongelmaksi katsottiin kerääjien tukkeutuminen erilaisilla partikkeleilla, kuten siitepölyllä tai kaarnalla. Mikäli tukkeutuminen voitaisiin estää, kerääjien vaihtoväli pitenisi 4-6 kuukauteen. Lisäksi alueen karhut tuhosivat kerääjiä. Tämän katsottiin johtuvan kerääjissä olevien OH⁻ -ionien tuottamasta kalantuoksusta, joka houkutteli eläimiä. Erääksi ratkaisuksi katsottiin laimentaminen, jolloin hajun intensiivisyys pieneni. Lisäksi hartsikolonniin määritys vaati enemmän tarvikkeita laboratorioissa kuin virtaavan vesikerääjän määritys. Koska toisaalta hartsikerääjän merkittävät edut ajansäästössä, kuljetuksessa ja näytteiden pysyvyydessä olivat paljon suuremmat kuin vesikerääjällä, katsottiin hartsikerääjän olevan parempi menetelmä.

Jeyakumar *et al.*²¹ määrittivät sulfaatin nahkateollisuuden jätevesistä. Menetelmässä oli kaksi vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa näyteliuos jaettiin kahteen osaan ja

ensimmäisessä osassa määritettiin SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ja SCN^- -ionien pitoisuudet konduktiivisella detektorilla. Toisesta osasta tutkittiin sulfidipitoisuus ensimmäisen osassa määritetyn sulfaattipitoisuuden avulla. Eluentina käytettiin 2,4 mM Na_2CO_3 ja 2,2 mM NaHCO_3 ja sen virtausnopeus oli 2,5 ml/min. Sulfaatin pitoisuus mitattiin nahkateollisuuden jätevesivirran viidestä eri osasta ja tulokset näkyvät taulukossa 24. Tällöin saatiin myös SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ja SCN^- -ionien pitoisuudet määritettyä. Sulfidipitoisuuden määrittämiseksi työ jatkui ja sitä on käsitelty sulfidin kohdalla aikaisemmin.

Taulukko 24. Sulfaattipitoisuus nahkateollisuuden jätevesissä²¹

näyte	SO_4^{2-} (mg/l)
näyte 1	146 ± 2
näyte 2	147 ± 5
näyte 3	51,9 ± 0,9
näyte 4	100,1 ± 3
näyte 5	214,5 ± 3
näyte 6	3,5 ± 0,1

Asada ja Oikawa⁵⁴ määrittävät pohjavesien sulfaattipitoisuutta. Näyte esikäsiteltiin dialyysilaitteella (A 754 Dialysis Unit), joka oli asennettu ionikromatografiin. Esikäsitelyllä haluttiin poistaa määrittystä häiritsevät ionit kuten kloridi ja suuret partikkelit. Dialyysilaitteessa oli suolanpoistokenno ja erillinen dialyysikenno. Pohjavesinäyte laimennettiin vielä 50-kertaiseksi ennen injektointia. Näytettä injektointiin 20 µl. Standardieluentiksi valmistettiin 1 mM Na_2CO_3 ja 6 mM NaHCO_3 – eluointiliuos ja eluentin virtausnopeus oli 1,0 ml/min.

Näytteen esikäsitely dialyyttisesti:

Aluksi 20 µl näytettä ajettiin suolanpoistoyksikön läpi, jossa käytettiin Selemion AST kalvoa (Asahi Glass, Tokio, Japani), joka koostuu styreenidivinyylibentseenistä. Kalvon ansioista yhdenarvoiset ionit kuten kloridi, diffundoituivat kalvon läpi ja reagoivat NaHCO_3 :n kanssa, jolloin ne siirtyivät jäteliuokseksi. Kuitenkin suuremman varauksen omaavat ionit kulkeutuivat näytteen mukana dialyysikennoon.

Dialyysikennossa epäorgaaniset ionit kuten haluttu sulfaatti siis kulkeutuivat lopulliseen näyteliuokseen, kun taas makromolekyylit ja kiinteät aineet jäivät pois. Dialyysikennosta saatu näyte injektoidui suoraan analyysikennoon. Sekä näyte että standardiliuokset käsiteltiin samalla tavalla, jotta menetelmän tarkkuus voitiin varmistaa. Dialyysikennossa käytettiin polytetrafluoroetyleenikalvoa (PTFE) (Millipore, Bedford, MA, USA), jonka huokoskoko oli 2 µm. Sulfaatin pitoisuudeksi pohjavedessä saatiin 48,9 mg/l, havaintoraja oli 10 µg/l, RSD 0,28 %, pitoisuusalue 1-100 mg/l.

Frenzel ja Rauterberg⁵⁵ määrittivät sulfaatin Berliinin kalsiumrikkaasta vesijohtovedestä ionikromatografisesti ilman suppressointikolonnia. Kuten edellä kolonnien kohdalla todettiin, suppressorin tarkoitus on vähentää eluentin johtokykyä, kun käytetään konduktiivista detektoria.⁵⁴ Tällöin eluentin johtokyky on pidettävä alhaisena muilla keinoilla. Tällöin eluentiksi valittiin 0,5 mM kaliumvetyftalaatti, jonka pH oli 6,5 ja virtausnopeus 4 ml /min. Erotuskolonniksi valittiin lyhyt Wescanin suojakolonne (15 × 4,6 mm). Lyhyt erotuskolonne alensi retentioaikoja, mutta sen erotuskyky heikentyi. Kuitenkin sulfaattipiikki erottui hyvin selkeästi, jolloin se palveli työn tarkoitusta. Pitoisuusalue oli 0,5 - 200 mg/l. Suuren kalsiumpitoisuutensa vuoksi koe ei täysin onnistunut, mutta kuitenkin tutkijat katsoivat menetelmän soveltuvan sulfaattipitoisuuden selvittämiseen vesijohtovedestä.

Neal *et al.*⁵⁶ määrittivät sulfaatin sadevedestä, usvasta ja jokivesistä ionikromatografisesti. Työn päätarkoituksena oli verrata ICP-OES, kolorimetria ja ionikromatografiamenetelemillä saatuja tuloksia toisiinsa.. Tällöin itse työn kulkuun ei juurikaan kiinnitetty huomiota. Ainoastaan näytteenkäsittelyä on selvennetty (ks. näytteenkäsittely). Sadeveden sulfaattipitoisuudeksi saatiin 1,41 mg/l, (LOD = 0,2 mg/l), sumun 15,26 mg/l (LOD = 0,2 mg/l) ja jokiveden 3,34 mg/l (LOD = 0,2 mg/l).

4.4.5 pH:n vaikutus analyysimenetelmiin

Sekä eluentin että näytteen pH vaikuttavat mittaustulokseen. Näytteen korkea pH oli tärkeää varsinkin, jos näytteitä säilytettiin. Tällöin säilytettävien näytteiden pH asetettiin esimerkiksi NaOH:lla arvoon 1.²¹

Eluentin pH vaikutti myös siihen, kuinka näytteessä olevat ionit erottuivat toisistaan. Jeyakumar *et al.*²¹ valitsivat vahvan Na₂CO₃ / NaHCO₃ – alkalisen puskurieluentin, koska sulfaatti (ja myös sulfiitti) omasi vain keskimääräisen affiniteetin verrattuna muihin tutkittuihin ioneihin (S₂O₃²⁻ ja SCN⁻). Näin myös sulfaatti ja sulfiitti pystyttiin määrittämään samanaikaisesti S₂O₃²⁻ ja SCN⁻ kanssa.

Ionien erottumisen lisäksi Frenzel ja Rauterberg⁵⁵ tutkivat eluentin pH:n vaikutusta eluointiaikaan. He totesivat sekä eluentin pH:n että kaliumvetyftalaatin pitoisuuden vaikuttavan sekä retentioaikoihin että ioniparien erottumiseen. Eluentin pH:n ollessa yli 6,5 systeemipiikki oli hyvin pieni (nitraatin ollessa läsnä), mutta sulfaatin pohjataso katosi. Alle pH:ssa 4,3 kesti lähes 12 minuuttia saavuttaa pohjataso, vaikka sulfaattipiikki erottui selvästi ja saatiin systeemipiikki (kuva 13). Mikäli eluentin pH:ta nostetaan korkealle, kaliumvetyftalaatin pitoisuus on olematon ja tällöin retentioajat suurenevät liikaa. Tulokset olivat lähinnä suuntaa antavia, eikä suurta tarkkuutta voitu saavuttaa.

4.4.6 Muiden ionien vaikutukset

Analyysimenetelmästä riippuen sulfaatin määrittystä häiritsivät eri ionit. Samoin niiden aiheuttamien häiriöiden poistaminen vaihteli menetelmästä riippuen. Tärkeimmät sulfaattipitoisuuden määrittämistä häiritsevät ionit olivat kloridi, nitraatti, kalsium ja sulfiitti. Sulfiitti on käsitelty edellä, jossa kuvataan pH:n vaikutusta tuloksiin.

Asada ja Oikawa⁵⁴ poistivat kloridin esikäsitelyllä. He käyttivät anioninvaihtaja membraania, joka läpäisi spesifisesti yhdenarvoisia ioneja. Tällöin ionikromatografiin asennettiin dialyysiyksikkö (A 754 Dialysis Unit, Metrohm, Herisau, Sveitsi). Lisäksi dialyysiyksikköön kiinnitettiin suolanpoistoyksikköjä sarjaan. Ensiksi näyte ajettiin suolanpoistoyksikön läpi, jolloin kalvon läpi kulkevat yhdenarvoiset ionit kuten kloridi, jolloin niistä tuli jätettä, kun ne reagoivat NaHCO₃:n kanssa. Suurivaraukselliset ionit kuitenkin kulkevat näytteen mukana dialyysikennoon. Dialyysikennossa epäorgaaniset ionit kuten haluttu sulfaatti kulkeutuvat lopulliseen näyteliuokseen, kun taas makromolekyylit ja kiinteät aineet jäävät pois. Dialyysikennosta saatu näyte injektoidaan suoraan analyysikennoon. Sekä näyte että standardiliuokset käsitellään samalla tavalla,

jotta menetelmän tarkkuus voidaan varmistaa. Dialyysikennossa käytettiin polytetrafluoroetyleenikalvoa (PTFE) (Millipore, Bedford, MA, USA), jonka huokoskoko oli 2 µm. Suolanpoistokennoissa käytettiin Selemion AST (Asahi Glass, Tokio, Japani)-nimistä membraania, joka koostuu styreenidivinyylibenteenistä.

Frenzel ja Rauterberg⁵⁵ tutkivat kloridin ja nitraatin vaikutusta sulfaatin eluointipiikkiin. Kloridin ja nitraatin suuret pitoisuudet aiheuttavat liuotinpiikin poistumisen, mutta toisaalta sulfaattisignaali parani. Anionien erottumiseen vaikuttivat eluentin pH, kaliumvetyftalaatin pitoisuus ja virtausaika. Vaikka suurempi virtausaika (4 ml /min) aiheutti huonomman resoluution negatiivisen liuotinpiikin ja sulfaattisignaalin välillä, katsottiin sen ajavan menetelmän etuja. Jopa suuret pitoisuudet nitraattia ja kloridia eivät häirinneet sulfaatin pohjataso resoluutiota. Näin todettiin, etteivät nitraatti ja kloridi häirinneet määrittystä. Sama koski myös fluoridia, bromidia ja nitriittejä, jotka eluoutuivat ennen nitraattia. Karbonaatti ja fosfaatti muodostavat negatiivisen signaalin ensimmäisen 20 sekunnin aikana injektioista, eivätkä häiritse muuten mittausta. Kahden ja kolmenarvoiset metalli-ionit saattavat muodostaa hyvin laajan signaalin, jolloin ne voivat osittain peittää sulfaattipiikin. Tätä selitettiin sillä, että ym. metalli-ionit saattavat reagoida kiinteän faasin silanoliisien kanssa. Työssä käytetyn hartsikolonin polymeerinen kanta ja ionit voivat reagoida vastaavalla tavalla. Lisäksi lisättiin 5 – 10 mg/l kalsium-ioneja, jotka saturoivat kaikki aktiiviset osat, mutta eivät häiritse itse sulfaatin määrittystä dieselnoesta ja lentokonepäästöjen partikkeleista. Kuitenkin kalsiumionien pitoisuus berliiniläisessä hanavedessä oli niin suuri, että koe meni pieleen. Kuitenkin Frenzel ja Rauterberg⁵⁵ katsoivat, että menetelmä sopii hanavesien sulfaattipitoisuuden selvittämiseen.

4.5 Spektrometriset analyysimenetelmät

Sulfaatin yleisimmät menetelmät spektrometrisesti olivat ICP-OES⁵⁸⁻⁶², virtausinjektioanalyysi (FIA), jossa oli UV-detektori⁶³ ja spektrofluorometria⁶⁴. Koska plasmaemissioteknikassa käytetty ICP-OES on yleisin edellä esitetyistä menetelmistä sulfaatin määrittämisessä, sitä tarkastellaan lähemmin.

Plasmaemissiospektrometriassa³¹ voidaan määrittää teoriassa lähes kaikki alkuaineet. Laitteen menetelmä perustuu liuosmaisen näytteen atomisoitumiseen ja virittymiseen plasmasoihdussa, jonne se on kulkeutunut aerosolina argonkaasun mukana. Kun viritystila purkautuu, näytteessä olevat alkuaineet emittoivat kullekin ominaista ja useista aallonpituuksista koostuvaa säteilyä. Säteily jaetaan spektreihin monokromaattorilla ja näytteen alkuaineet tunnistetaan tuotettujen spektriviivojen avulla.

Spektraaliset häiriöt ja emissioviivojen suuri määrä ovat tavallisia ongelmia plasmaemissiotekniikassa. Häiriöt voivat johtua esimerkiksi toisista alkuaineista tai tutkittavan alkuaineen liian suuresta pitoisuudesta. Sulfaatin tapauksessa suurin häiriötekijä on kalsium. Häiriötä voidaan ehkäistä poistamalla häiritseviä alkuaineita näytteen esikäsittelyllä ja laimentamalla näytteen pitoisuus tarpeeksi pieneksi. Plasmaemissiotekniikassa käytetään mahdollisimman suurta resoluutiota, koska on tarpeellista erottaa lähekkäiset emissioviivat.

Koska plasmaemissiotekniikassa³¹ ICP-OES:lla itse laite mittaa vain alkuainepitoisuuksia ja sulfaatin tapauksessa siis rikin pitoisuutta, on sulfaatin pitoisuus määritettävä epäsuorasti. Lisäksi on otettava huomioon näytteessä olevat mahdolliset sulfidin ja kalsiumin kaltaiset häiriötekijät. Sulfaatin pitoisuus voidaan laskea häiriötekijöistä huolimatta joko matemaattisesti^{59,60} tai muuttamalla mittaussparametreja^{58,62}. Lisäksi vaihtoehtona on häiriötekijöiden poisto mekaanisesti.⁶¹

ICP-OES:lla määritettiin sulfaattipitoisuus lähdevesistä⁵⁸, kaivosteollisuuden jätevesistä⁵⁹, pintavesistä ja suolapitoisesta vedestä⁶⁰, luonnonvesistä ja höyrykattiloiden syöttövesistä⁶¹ sekä pohja- ja juomavedestä⁶².

4.5.1 Näytteenkäsittely

Yleisesti näytteenkäsittely suoritettiin siten, että näytteet suodatettiin^{58,59,62} ylimääräisistä roskista ja happamoitiin joko HCl:llä⁵⁸ tai HNO₃:lla⁵⁹⁻⁶². Mikäli liuokset olivat hyvin suolaisia, niitä laimennettiin tarpeen mukaan.⁶⁰

Cox *et al.*⁶¹ käyttivät näytteenkäsittelyssä ns. virtausinjektio laitetta, joka oli kytketty ICP-OES:iin. Laitteen tarkoitus oli vähentää vesinäytteessä olevan kalsiumin haittavaikutuksia mittaustapahtumassa. Käytännössä virtausinjektio laitteessa oli mikrokolonne, joka oli vuorattu sisäpuolelta aktivoitulla aluminalla (hapan muoto). Näytteen kulkeutuessa kolonnin läpi alumina hidastaa anionien kuten sulfaatin kulkua ja kationeja kolonne ei pidätä lainkaan. Tällöin näytteen kulkeutuessa ICP-OES:iin näytteen kationit analysoidaan ensin ja varsinainen sulfaatin analysoidaan vasta niiden jälkeen. Tämän vuoksi kationinen kalsium ei häiritse mittausta (kuva 15 - luku 3.5.3: Aallonpituus).

Reisman *et al.*⁵⁹ jakoivat näytteet kahteen osaan. Ensimmäinen osa mitattiin suoraan (ICP) ja toinen osa käsiteltiin happohajotuksella mikroaltojen (ICPAD) avulla. Molemmat näytteet mitattiin lopuksi ICP-OES:lla. Lisäksi ICP-näytteet mitattiin vielä kahdessa osassa siten, että ensimmäiset näytteet sisälsivät typpihappoa ja toiset eivät. Menetelmien tarkoitus oli vertailla näytteenkäsittelyn vaikutusta mittaustulokseen ja huomattiin että kontrollinäytteiden mukaan näytteiden saanto oli 90–110 % molemmilla menetelmillä.

Sulfaattistandardiliuosten varastoliuokset tehtiin poikkeuksellisesti 10 000 mg/l^{58,60} tai 1000 mg/l^{59,61}, josta ne laimennettiin haluttuun pitoisuuteen. Poikkeuksena muista Brenner *et al.*⁶⁰ lisäsivät sekä standardiliuoksiinsa ja näytteisiin vielä skandiumia, siten että sen pitoisuus liuoksissa oli 50 mg/l. Skandium toimi sisäisenä standardina. Menetelmässä näytettä mitataan tietyllä aallonpituudella, jolla skandiumin antama signaali on tunnettu. Sulfaatin ja kalsiumin antamia signaaleja verrataan skandiumin signaaliin ja mikäli skandiumin signaali poikkeaa normaalista, voidaan olettaa että sulfaatin ja kalsiumin signaalit poikkeavat yhtä paljon. Esimerkiksi mikäli skandiumin antama signaali poikkeaa normista +5 %, voidaan olettaa että myös sulfaatti- ja kalsiumsignaalit poikkeavat +5 %. Näin sulfaatin ja kalsiumin edellä mainitut ongelmat ratkaistiin skandium signaalin avulla ja määritettiin tarkasti sekä sulfaatin että kalsium pitoisuus.

4.5.2 Analyysin kulku ja tulokset

Miles ja Cook⁵⁸ mittasivat sulfaatin pohjavesistä. Käytetty aallonpituus oli 180,73 nm, taajuus 27,12 MHz ja argonkaasun virtausnopeus 11 l/min. Menetelmän suurimmaksi ongelmaksi koettiin kalsiumin aiheuttama sulfaattispektrin peitto, mutta ongelma ratkaistiin matemaattisesti. Menetelmän mittausalue oli 0,5–10000 mg/l ja sulfaattipitoisuudeksi saatiin 7,3 mg/l. Mittauksen virheeksi (RSD %) saatiin 0,8 (200mg/l).

Reisman *et al.*⁵⁹ käyttivät lähdevesimäärittämissään standardilisäysmenetelmää. Tämä tarkoittaa, että valmistettuun näytteeseen lisätään tarkka määrä sulfaattiliuosta, jonka jälkeen näyte mitataan. Mitatusta tuloksesta vähennetään lisätty sulfaatti jolloin saadaan näytteen sulfaattipitoisuus. Menetelmä on hyvä erityisesti silloin, kun sulfaattipitoisuus on hyvin pieni tai halutaan tutkia menetelmän tarkkuutta. Käytetty aallonpituus oli 182,034 nm. Sisäisenä standardina käytettiin yttriumia ja argonkaasun virtausnopeus 15 l/min. Sulfaattipitoisuus laskettiin tuloksista stoikiometrisen konversiovakion avulla, joka oli 2,996. Luku perustuu olettamukseen, että muiden rikkiyhdisteiden (sulfidien ja sulfiittien) kuin sulfaattien pitoisuus on varsin vähäinen. Tällöin 1 mg/l rikkiä vastaa 2,996 mg/l sulfaattia⁵⁹. Tulokset näkyvät taulukossa 25.

$$1 \text{ mg/l (S)} = (96,056/32,06) = \text{mg/l (SO}_4^{2-}) = 2,996 \text{ mg/l (SO}_4^{2-}) \quad (27)$$

Tuloksista voidaan huomata, että molemmat näytteenkäsittelymenetelmät soveltuvat hyvin sulfaatin mittaukseen lähdevesistä, joskin ICP eli määrittäminen ilman happohajotusta on lievästi parempi.

Taulukko 25. Standardilisäysmenetelmällä (500mg/l) mitatut sulfaattipitoisuudet⁵⁹

laimennos	ICP		ICPAD	
	pitoisuus (mg/l)	saanto - %	pitoisuus (mg/l)	saanto - %
40 ×	1657,8	106,5	1520,4	109,2
80 ×	1649,5	101,1	1541,5	110,6
100 ×	1698,1	98,9	1547,8	115,9

Brenner *et al.*⁶⁰ määrittivät sulfaatin pohjavesistä, Kuolleenmeren suolavedestä ja synteettisistä vesinäytteistä. Käytetty aallonpituus oli sulfaatin rikille 180,734 nm ja skandiumille 361,384 nm. Menetelmän havaintoraja oli 70 µg/l ja RSD % -arvo vaihteli näytteestä riippuen (pohjavesi 0,5–0,7 %, suolavesi 2,0–2,8 % ja synteettinen näyte 0,22–0,92 %). Menetelmän suurimmaksi ongelmaksi koettiin kalsiumin häiriöt emissiospektrissä. Ongelma ratkaistiin laskemalla seuraavan kaavan avulla,

$$C_{TR} = C_{OB} - kC_{IN} \quad (28)$$

jossa C_{TR} on todellinen sulfaattipitoisuus, C_{OB} on mitattu sulfaattipitoisuus, C_{IN} on häiritsevän alkuaineen pitoisuus ja k on korjausvakio. Korjausvakiota laskettaessa käytettiin 50–1000 mg/l kalsiumia yhdessä 3 mg/l sulfaattia. Korjausvakio on kuvaajan kulmakerroin, jossa näytteen pitoisuus esitetään kalsiuminpitoisuuden funktiona.

Cox *et al.*⁶¹ määrittivät sulfaatin useista vesilähteistä ja höyrykattiloiden syöttövesistä virtausinjektiolaitteen (FIA) avulla. Lisäksi vertailun vuoksi näytteet mitattiin suoraan ICP-OES:lla. Käytetty aallonpituus oli 180,73 nm, kalibrointialue 0-1 mg/l, havaintoraja 0,0028 mg/l, keskihajonta (RSD %) oli 7,0 % (0,010 mg/l) ja 0,8 % (1 mg/l). Tulokset on esitetty taulukossa 26.

Taulukko 26. Virtausinjektioanalyysillä mitatut sulfaattipitoisuudet erilaisista vesistä⁶¹

näyte	näytetilavuus	FI-ICP-OES (mg/l)	ICP-AES (mg/l)
Loch Fleet	200 µl	6,6	7,8
Loch Fleet	200 µl	4,0	4,1
Boxhall laivareitti	200 µl	15,5	15,6
Britty Hill	200 µl	16,0	15,8
Höyrykattilan syöttövesi 1	16 ml	0,004	-
Höyrykattilan syöttövesi 1	16 ml	0,010	-
IOSmerivesi (200×laimennos)	200 µl	14,2	13,0

Raue *et al.*⁶² määrittivät sulfaatin juomavedestä. Käytetty aallonpituus oli 182,037 nm, argonkaasun virtausnopeus 15 l/min, pitoisuusalue oli 0,5–100 mg/l ja havaintoraja 0,5 mg/l. Tulokset näkyvät taulukossa 27.

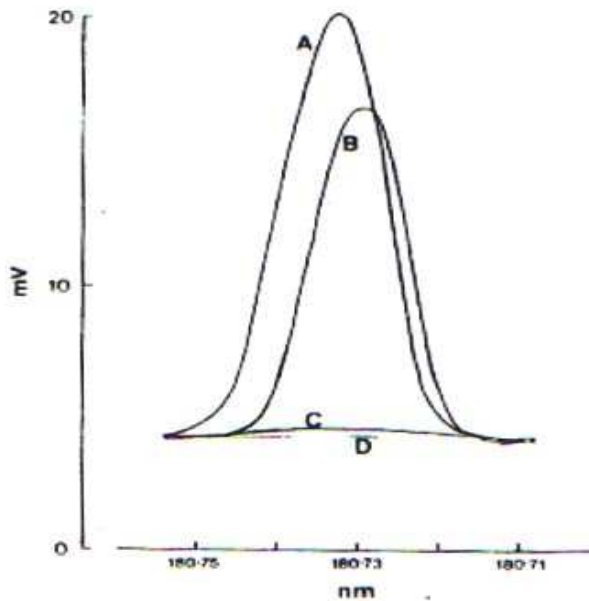
Taulukko 27. ICP-OES:lla mitattuja juomaveden sulfaattipitoisuuksia⁶²

näyte	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	keskihajonta
näyte 1	4,5	± 0,30
näyte 2	12,6	± 0,33
näyte 3	92,1	± 1,23

4.5.3 Aallonpituus

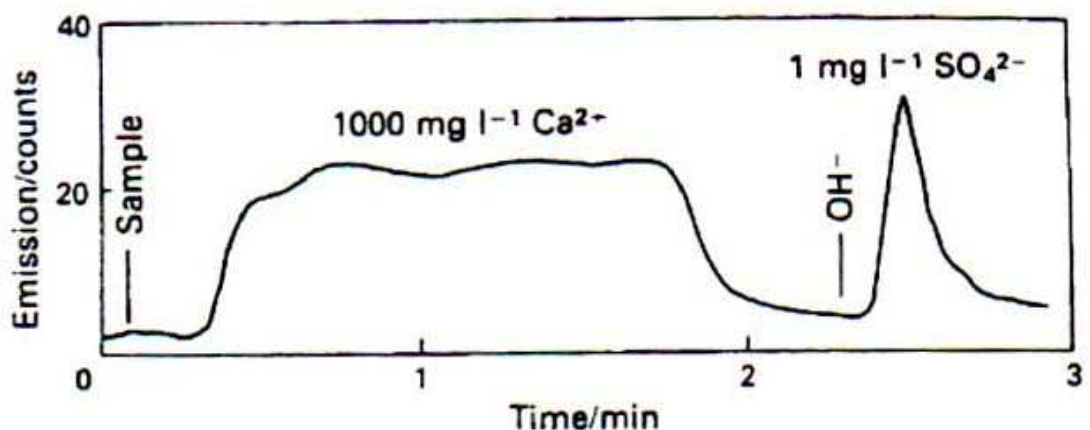
Rikin intensiteetti on suurimmillaan 180,700 nm:ssa. Kuitenkin mittauksissa on käytetty kahta eri aallonpituutta. Aikaisemmin noin 80-luvulla käytetty aallonpituus oli 180,700 nm.^{58,60,61} Ongelmaksi muodostui luonnonvesissä yleisenä esiintyvä kalsium, joka ionisoituneena peitti rikkiä osittain tai melkein kokonaan emissiospektrissä ja näin mittaaminen vaikeutui (kuva 14⁵⁸).

Kalsiumin peittävä signaali oli ongelmana yleinen aallonpituudella 180,750.^{58,60,61} Ongelmaa ratkottiin mm. matemaattisesti^{58,60} vakiinnuttamalla kalsiumin pitoisuus suhteessa arvioituun sulfaattisignaaliin ja syöttämällä⁵⁸ tämä tieto mittauksia ohjaavaan tietokoneohjelmaan. Tällöin kalsiumin vaikutus vähennettiin jo mittauksen aikana.



Kuva 14. Aallonpituuden mittaukset⁵⁸ välillä 180,750 – 180,710 nm rikin emittoidessa 180,73 nm. (A) 1000 mg/l Ca; (B) 25 mg/l SO_4^{2-} ; (C) 1000 mg/l Mg; (D) 1 % (v/v) HCl.

Toinen menetelmä oli FIA – menetelmä, jossa häiritsevät kationit kuten kalsium erotettiin. Menetelmässä FIA-laite kytkettiin ICP-OES:iin ja näyte mitattiin suoraan. Mikrokolonissa oli aktivoitunutta aluminaa, jolloin kolonni ei pidättänyt kationista kalsiumia. Tämän kalsium eluoiu nopeammin kuin sulfaatti ja siten ei häirinnyt itse rikin mittausta (kuva 15).⁶¹



Kuva 15. Lopullinen emissiospektri⁶¹ kun näyte on ajettu sekä FI-laitteen ja ICP-OES:n läpi. Kuvassa emissio (180,73nm) vasteajan funktiona. Kuvaajaa varten injektoitiin standardiliuosta (2ml, 1 mg/l SO_4^{2-} /1000 mg/l Ca^{2+}) ja ammoniumliuosta (200 μl , 2M).

90-luvulla Raue *et al.*⁶² ja Reisman *et al.*⁵⁹ käyttivät suurempaa aallonpituutta (182,034 nm⁵⁹ ja 182,037 nm⁶²). Syynä tähän oli, että tällöin kalsium ei häirinnyt tällä aallonpituudella⁶² ja siten kalsiumin matemaattiseen tai fyysiseen eliminointiin ei ollut enää tarvetta. Käytetty aallonpituus ei ole yhtä herkkä kuin 180,700 nm, mutta sulfaatin pitoisuus luonnonvesissä on yleensä yli 0,5 mg/l, joten herkkyyden pieni menetys ei ole mittava (kuva 16).

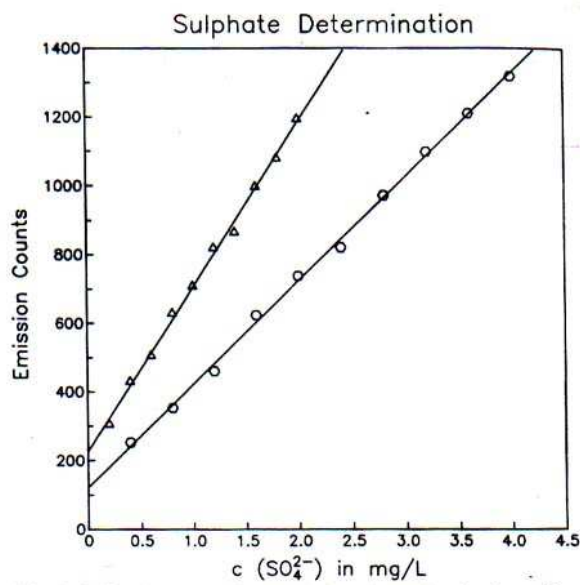


Fig. 1. Calibration curves for the sulphate determination (according to [11]). Wavelength: Δ 180.731 nm; ◇ 182.037 nm

Kuva 16. Sulfaattiliuosten kalibrointisuorat⁶² kahdella eri aallonpituudella.

5. Yhteenveto

5.1 Sulfidipitoisuuden analysoinnista

Sulfidipitoisuuden määrittämiseksi vesiliuoksista käsiteltiin yleisimmät menetelmät klassisista, sähkökemiallisista, kromatografisista ja spektrometrisistä analyysimenetelmistä. Lisäksi kiinnitettiin huomiota näytteenkäsittelyyn ja analyysiin vaikuttaviin tekijöihin, kuten lämpötilaan, pH-arvon ja muihin liuoksessa oleviin yhdisteisiin.

Sulfidi on anioni, joka reagoi helposti muiden ionien kanssa. Näytteenkäsittelyn kriittisin asia onkin sulfidin hapettuminen, kompleksoituminen ja pelkistyminen, joihin kaikkiin vaikuttaa voimakkaasti liuoksen pH. Happamissa olosuhteissa sulfidi pelkistyy mielellään rikkivetykaasuksi ja emäksisissä olosuhteissa sulfidi hapettuu helposti sulfaatiksi.

Klassisista menetelmistä yleisin sulfidin analyysimenetelmä on titrimetria. Menetelmässä sulfidi reagoi happamissa olosuhteissa jodidin kanssa ja lopputuotteena saatu K_2S takaisintitrataan $Na_2S_2O_3$ – liuoksella. Menetelmä on herkkä suuren käsillä tekemisen vuoksi ja sulfidi saattaa kompleksoitua muuksikin yhdisteeksi kuin K_2S :ksi, esimerkiksi sulfidi voi muodostaa sidoksia muiden alkali- ja maa-alkalimetallien kanssa.

Sähkökemiallisissa analyysimenetelmissä tarkasteltiin potentiometrisia menetelmiä, jotka olivat suora potentiometrinen mittaus tai titraus. Sulfaattipitoisuus määritettiin meri- ja mineraalivesistä ja virtsasta.

Mittauksissa käytettiin sekä perinteistä Ag/S –elektrodia ja elektrodeja, jotka päällystettiin erilaisilla kemiallisilla kalvoilla. Kalvolla päällystettyjen elektrodien eduksi laskettiin parempi selektiivisyys, herkkyys ja toleranssi muita yhdisteitä vastaan kuin Ag/S –elektrodilla. Lisäksi näytteen analysointi laajemmalla pH-alueella ja vähäisempi näytteenkäsittely katsottiin päällystettyjen elektrodien eduksi. Näiden elektrodien haittapuoleksi laskettiin pitkät valmistusajat, jotka saattoivat kestää muutaman vuorokauden. Lisäksi päällystettyjen elektrodien elinikä oli lyhyempi kuin

Ag/S-elektrodilla. Ag/S-elektrodin haittana nähtiin sen herkkyyden humusperäiselle ainekselle ja vahvoille hapettimille. Lisäksi ongelmana oli elektrodin nopeahko kontaminoituminen.

Mitattaviin näytteisiin lisättiin usein emäksisiä antioksidanteja (AAR), joiden tarkoitus oli estää sulfidin hapettuminen sulfaatiksi. Lisäksi sulfidin kaasuuntuminen rikkivedyksi kiihtyy korkeammassa lämpötilassa, jolloin näytteenkäsittely ja mittaukset tulisi tehdä huoneenlämpötilassa.

Sulfidien pitoisuus määritettiin näytteen antamasta potentiaalista joko suoraan tai epäsuorasti jonkin reaktion kautta. Epäsuorassa mittauksessa sulfidin reagoiminen synnytti uuden yhdisteen, jonka potentiaali mitattiin. Suorassa potentiometriassa sulfidi-ioni hapettui elektrodin pinnalla, josta syntynyt potentiaali mitattiin. Sulfidipitoisuuden analysointi epäsuorasti näytteen antamasta potentiaalista on monimuotoisempaa kuin pitoisuuden analysointi suoraan näytteen potentiaalista. Vesinäytteen sulfidi-ionin annettiin esimerkiksi reagoida metyyliinisen (MB) kanssa ja reaktion lopputuotteen potentiaalia mitattiin selektiivisellä elektrodilla. Eräs erikoinen analyysimenetelmä perustui kronopotentimetriaan, jossa näyteliuoksen jännitettä muuntelemalla poistettiin liuoksen happi pois. Tällöin ehkäistiin sulfidin hapettuminen tehokkaasti ja näytteenkäsittelyssä suurta osaa näyttelevät antioksidantit voitiin jättää pois.

Kromatografisissa analyysimenetelmissä tarkasteltiin ionikromatografista analyysia. Mittauslaitteessa hyödynnettiin usein suppressorikolonnia, jos sulfidi detektoitiin johtokykydetektorilla. Suppressorikolonne parantaa käytettävän johtokykydetektorin herkkyyttä siten, että se vähentää eluentin aiheuttamaa taustakonduktiivisuutta näytteessä. Eluenttina käytettiin yleisesti emäksisiä liuoksia. Eluentin valinta oli tärkeämpää, mikäli menetelmässä ei käytetty suppressorikolonnia. Tällöin eluentin taustakonduktiivisuuden täytyi olla mahdollisimman pieni.

Sulfidi määritettiin yleensä HS^- -ionina. Sulfidi voitiin analysoida mm. jäte-, huokos- ja pintavesistä.

Ionikromatografiassa pH:lla on suuri merkitys. Eluentin pH vaikuttaa faasin kykyyn sitoa ioneja. Tämän vuoksi eluentteina käytettiin emäksisiä liuoksia. Lisäksi se vaikuttaa

detektorien toimintaan. Esimerkiksi UV-detektoria käytettäessä sulfidi-ionin täytyy olla pääosin yhdessä esiintymismuodossaan, koska käytettävä aallonpituus mittaa vain yhtä esiintymismuotoa.

Ionikromatografian eduiksi lasketaan sulfidin analysointi monimutkaisista näyteliuoksista. Menetelmän ongelmiksi saattavat muodostua kolonnien kontaminoituminen erilaisilla metalleilla, sulfidin herkkä kompleksoituminen ja hapettuminen emäksisissä olosuhteissa. Lisäksi kolonni voi ylikuormittua halogeenien vuoksi, jolloin sulfidin eluoituminen häiriintyy. Erilaisten metalli-ionien haittoja ehkäistiin lisäämällä esimerkiksi oksalaattia tai muita yhdisteitä, jotka sitovat metalleja.

Spektrometrisissä analyysimenetelmissä tarkasteltiin lähemmin UV-VIS-spektrometriaa. Yleisesti sulfidipitoisuuden määrittäminen oli kaikista monipuolisinta UV-VIS-määrittämisissä. Sulfidi määritettiin useimmiten erilaisilla värireaktioilla, joissa käytettiin mm. metyleeninsinistä, fuksiinia, malakiitinvihreää ja indigokarmiinia. Lisäksi sulfidia määritettiin epäsuorasti muun reaktion kautta, jossa sulfidi saattoi toimia reaktion lähtöaineena, inhibiittorina ja katalyyttinä. Mittauksissa siis tutkittiin yleensä joko lopputuotteen tai lähtöaineen absorptiomuutosta. Mittauksissa saatettiin saada suuret määrät tietoa, jolloin tulosten laskeminen olisi ollut hidasta. Tällöin käytettiin erilaisia kalibrointiohjelmia, jotka pienensivät muuttujien määrää niin, että tulosten saaminen helpottui. Käytettyjä kalibrointiohjelmia olivat PC-WNN, PC-ANN ja PLS.

Näytteenkäsittely perustui jonkin värireaktion tai muun reaktion luomiseen, jossa pH:lla on suuri merkitys. Erityisesti värireaktiot olivat herkkiä pH:n vaihteluille. Lisäksi mittaukset tuli suorittaa välittömästi reaktion tapahduttua. Lisäksi sulfidi saatettiin erottaa näytteestä erilaisilla kaasukerääjillä rikkivetynä ja liuottaa uuteen liuokseen, jossa tapahtui mitattava reaktio. Tällöin eliminoitiin muiden haitallisten yhdisteiden vaikutusta analyysissa.

UV-VIS:n suurimpana etuna on analyysimenetelmien monipuolisuus, jolloin voidaan kiertää useimmat sulfidianalyysin ongelmat, kuten sulfidin kompleksoituminen, hapettuminen ja pelkistyminen. Suurin haaste on lähinnä pH:n tarkkuus värireaktioissa.

5.2 Sulfaattipitoisuuden analysoinnista

Sulfaattipitoisuuden määrittämiseksi vesiliuoksista käsiteltiin yleisimmät menetelmät klassisista, sähkökemiallisista, kromatografisista ja spektrometrisistä analyysimenetelmistä. Lisäksi kiinnitettiin huomiota näytteenkäsittelyyn ja analyysiin vaikuttaviin tekijöihin, kuten lämpötila, pH ja muut liuoksessa olevat yhdisteet.

Sulfaatti on reaktiivinen anioninen yhdiste, jonka käyttäytymiseen vaikuttaa voimakkaasti sen pH ympäristö. Sulfaattinäytteiden käsittelyssä ja varastoinnissa tulisikin huomioida erityisesti liuoksen pH ja puhtaus. Koska sulfaatti pelkistyy happamissa olosuhteissa mielellään rikkivetykaasuksi, näyte tulee säilyttää ja valmistaa siten, ettei rikkivetyä joko synny tai näyte eristetään ilman hapesta joko sulkemalla näyte huolellisesti tai työskentelemällä esimerkiksi typpi-atmosfäärissä. Lisäksi sulfaatti-ioni kompleksoituu herkästi näytteenkäsittelyssä on huomioitava muiden liuoksessa olevien ionien vaikutus analyysiin. Lisäksi on huomattava, että sulfaatti on hydrofiilinen ioni, jolloin sulfaatti-ionin ympärille muodostuu vesimolekyyleistä koostuva kerros. Tämä voi haitata sulfaatin kykyyn muodostaa sidoksia muiden yhdisteiden kanssa.

Vaikka sulfaatti-ioni on hyvin reaktiivinen ja liuoksen pH on oltava tarkka, edellä mainittuja heikkouksia voidaan käyttää hyödyksi kehittäessä erilaisia analyysimenetelmiä. Sulfaatti voidaan esimerkiksi määrittää esimerkiksi vetysulfidina (kromatografiset menetelmät) tai metallisulfaattina (klassiset menetelmät).

Klassisista menetelmistä yleisin sulfaatin analyysimenetelmä on gravimetrinen määrittäminen bariumsulfaattina (BaSO_4). Menetelmän ongelmana ovat useat yhdisteet (esim. piidioksidi, bariumkloridi, NO_2^- , SO_3^{2-} ja alkalimetallit), joiden kanssa sulfaatti-ioni voi muodostaa sidoksia. Tällöin punnittavan massan määrä vaihtelee joko nostavasti tai alentavasti. Lisäksi menetelmän heikkoutena on suuri käsillä tekemisen määrä, jolloin huolimattomuus ja inhimillinen erehdys on suurempi riski kuin automatisoiduissa menetelmissä.

Sähkökemiallisissa analyysimenetelmissä tarkasteltiin potentiometrisia menetelmiä, jotka olivat suora potentiometrinen mittaus tai titraus. Sulfaattipitoisuus määritettiin meri- ja mineraalivesistä ja virtsasta.

Elektrodit päällystettiin erilaisilla kemiallisilla kalvoilla. Elektrodi oli tällöin selektiivinen joko sulfaatti-ionille tai muulle yhdisteelle. Esimerkiksi titrauksessa kalvoelektrodi oli selektiivinen titrantille eikä sulfaatille. Kalvojen etuna olivat elektrodin parantunut selektiivisyys ja herkkyys. Kalvoelektrodien käyttöikä oli rajallisempi kuin normaalien kaupallisten elektrodien ja lisäksi niiden valmistus oli usein monivaiheinen ja kalvon valmistus saattoi kestää muutaman vuorokauden. Näytteenkäsittely potentiometrisissä analyysimenetelmissä oli vähäinen ja perustui lähinnä suodattamiseen ja näytteen oikean pH:n asettamiseen.

Potentiometrisen analyysimenetelmän haasteena on sulfaatin hydrofiilisyyden ja menetelmän herkkyys muille ioneille. Menetelmän etuna olivat vähäinen näytteenkäsittely ja mittaustapahtuman nopeus. Menetelmän huonoina puolina ovat elektrodien pitkä ja monivaiheinen valmistus ja elektrodikalvojen kuluminen. Kemiallisesti päällystetyt kalvoelektrodit saattaisivatkin sopia hyvin kenttäolosuhteisiin, jossa mittauslaitteen tulee olla pienikokoinen ja mittaustapahtuman on oltava lyhyt.

Kromatografisissa analyysimenetelmissä tarkasteltiin ionikromatografista analyysia. Mittauslaitteessa hyödynnettiin suppressorikolonnia, joka parantaa käytettävän johtokykydetektorin herkkyyttä. Herkkyys paranee, koska suppressorikolonne vähentää eluentin aiheuttamaa taustakonduktiivisuutta näytteessä. Eluentina käytettiin yleisesti Na_2CO_3 ja/tai NaHCO_3 -liuoksia, jotka olivat joko valmiiksi emäksisiä tai niiden pH:ta muutettiin menetelmästä riippuen. Eluentin valinta oli tärkeämpää, mikäli menetelmässä ei käytetty suppressorikolonnia. Tällöin eluentin taustakonduktiivisuuden täytyi olla mahdollisimman pieni.

IC-näytteiden käsittely oli monimuotoista. Näytteet saatettiin esimerkiksi muuttaa vedettömiksi erityisillä hartsilla vuoratuilla kolonneilla, jolloin näytteen kuljetus ja säilyvyys parani huomattavasti. Näytteet liuotettiin KI-liuokseen, kun näytteet haluttiin analysoida. Toinen erikoisempi menetelmä oli, että näytteet suodatettiin ennen varsinaista analyysia, jolloin haluttiin erottaa haluttu sulfaatti erilaisista suolayhdisteistä,

kuten kloridista. Tämän kaltaisia suodatusmenetelmiä olivat mm. IC:n asennettu suolanpoistokenno ja dialyysikenno. Muita näytteen esikäsittelymenetelmiä olivat perinteinen suodatus, laimentaminen ja pH:n nostaminen.

Näytteen pH on tärkeä ominaisuus, sillä se vaikuttaa sulfaatin eluointiaikaan ja piikin korkeuteen. Tällöin pH:ta muuttamalla voidaan vaikuttaa sulfaatin erottumiseen muista ioneista, jolloin sulfaatin analysointi on mahdollista myös näytteissä, joissa myös muita yhdisteitä. Lisäksi tämä mahdollistaa monen muun ionin analysoinnin yhdessä sulfaatin kanssa.

Tärkeimmät sulfaattipitoisuuden määrittämistä häiritsevät ionit olivat kloridi, nitraatti, kalsium ja sulfiitti. Näiden ionien vaikutusta voidaan poistaa suodattamisella, eluentin pH:lla ja virtausajan muutoksilla.

Ionikromatografisen menetelmän suurimpana etuna on kyky analysoida sulfaatti monen muun yhdisteen joukosta tai monen yhdisteen mukana liuoksesta. Tämä mahdollistaa monenlaisien näytteiden analysoinnin. Menetelmän haasteena ovat muut em. ionit, jotka vaikuttavat eluoitumiseen. Lisäksi ongelmana saattaa olla johtokykydetektorin käyttö, joka on erinomainen sulfaatin analysoimiseen, mutta heikko usean ionin analysoinnissa. Lisäksi näytteen pH vaikuttaa analyysin onnistumiseen. Kuitenkin käsitellyt ongelmat ovat hyvin ratkaistavissa.

Spektrometrisissä analyysimenetelmissä tarkasteltiin lähemmin ICP-OES-analyysia. Plasmaemissio tekniikassa mitataan vain alkuainepitoisuuksia ja sulfaatin tapauksessa mitataan siis rikin pitoisuutta vesinäytteessä. Tämän vuoksi on tärkeää, että suurin osa näytteen rikistä olisi sulfaattina, jolloin tulos olisi mahdollisimman tarkka.

Aallonpituus on yksi merkittävä tekijä analyysin onnistumisessa. Rikin intensiteetti on suurimmillaan aallonpituudella 180,700 nm. Kyseisen aallonpituuden ongelmana on, että näytteen kalsium-ionien intensiteetti on myös suuri, jolloin kalsiumsignaali peitti rikin signaalin alleen. Ongelma ratkaistiin aluksi joko fyysisesti ja matemaattisesti. Fyysinen ratkaisu perustui virtausinjektiolaitteessa olevaan aluminalla vuorattuun mikrokolonneihin. Kolonni hidasti anionien kulkua, joten näytteen kulkeutuessa ICP-OES:iin, kalsiumioni analysoitui ensin ja lopuksi hitaampi sulfaatti. Matemaattisissa

ratkaisuissa käytettiin erilaisia korjausvakioita, joiden avulla kalsiumin haitat eliminoitiin.

Nopeampi ja käytännöllisempi ratkaisu keksittiin, kun mitattavaa aallonpituutta nostettiin 182,034 nm ja 182,037 nm. Rikin intensiteetti oli heikompi näillä aallonpituuksilla, mutta kuitenkin niin hyvä, että analyysin tarkkuus ei kärsinyt merkittävästi. Aallonpituuden nostaminen eliminoi kalsiumin häiritsevät vaikutukset, jolloin fyysistä tai matemaattista käsittelyä ei tarvita.

ICP-OES-menetelmän etuja ovat vähäinen näytteenkäsittely ja menetelmän soveltuvuus monelle erilaiselle vesinäytteelle aina jätevesistä kaivovesiin. Kuitenkin menetelmän ongelmana ovat plasmaemissiotekniikalle yleiset matriisihäiriöt, joista suurin tekijä on kalsium.

6. Kirjallisuusuusluettelo

1. G. Rayner-Canham, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2. painos, W.H Freeman and Company, New York, USA, **1999**, ss. 358-369.
2. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 1. painos, Pearson Education Limited, Gosport, Englanti, **2001**, ss. 360-370.
3. C. E. Housecroft, E.C. Constable, *Chemistry*, 2.painos, Pearson Education Limited, Harlow, Italia, **2002**, ss. 208, 591-592, 656-664.
4. C.D. Chiras, *Environmental Science: Creating A Sustainable Future*, 6. painos, Jones and Bartlett Publishers Inc, Sudbury, USA, 2001, s. 474.
5. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of Elements*, 1. painos, Pergamon Press Ltd, Exeter, Englanti, 1984, ss. 759-837.
- 6 P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6. painos, Oxford University Press, Italia, 2001, s. 928.
7. L. S. Clescen, A. E. Greenberg, A. D. Eaton, *Standard methos for the examination of water and wastewater*, 20. painos, American Public Health Association, Washington, USA, 1998.
8. D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 6. painos, W.H Freeman and Company, New York, USA, 2002, ss. 283-398.
9. S.S.M Hassan, S.A.M. Marzouk, H.E.M. Sayour, Methylene blue potentiometric sensor for selective determination of sulfide ions, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 466, 47-55.
10. A. Manova, M. Srelec, F. Cacho, J. Lehotay, E. Beinrohr, Determination of dissolved sulfides in waste water samples by flow-trough stripping chronopotentiometry with a macroporous mercury-film elektrode, *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 588, 16-19.
11. C. Cali, G. Taillades, A. Pradel, M.Ribes, Determination of sulfur species using a glassy-crystalline chalcogenide membrane, *Sens. Actuator B*, **2001**, 76, 560-564.
12. S. Balasubramanian, V. Pugalenth, A comparative study of the determination of sulfide on tannery waste water by ion selective elektrode (ISE) and iodimetry, *Wat. Res*, **2002**, 34(17), 4201-4206.
13. B. Müller, R. Stierli, In situ determiantion of sulfide profiles in sediment porewaters with a miniaturized Ag/Ag₂S elektrode, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 401, 257-264.

14. Y-H. Tse, P. Janda, H. Lam, A.B.P. Lever, Elektrode with elektropolymerized tetraaminophthalocyanatocobalt(II) for detection of sulfide ion, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 981-985.
15. Y-H. Tse, P. Janda, A.B.P. Lever, Elektrode with electrochemically deposited N,N', N'',N''' tetramethyltetra-3,4-pyridinoporphyrazinocobalt(I) for detection of sulfide ion, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 384-390.
16. D-M. Tsai, A. S. Kumar, J-M. Zen, A highly stable and sensitive chemically modified screen-printed electrode for sulfide analysis, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *556*, 145-150.
17. M.A. Baldo, S. Daniele, C. Bragato, G.A. Mazzocchin, Voltammetric investigation on sulfide ions in aqueous solutions with mercury-coated platinum microelectrodes, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, *464*, 217-227.
18. D. Giovanelli, N.S. Lawrence, L. Jiang, T.G.J. Jones, R.G. Compton, Electrochemical determination of sulphide at nickel electrodes in alkaline media: a new electrochemical sensor, *Sens. Actuator B*, **2003**, *88*, 320-328.
19. P. Jeroschewski, C. Steuckart, M. Kuhl, An amperometric microsensor for the determination of H₂S in aquatic environments, *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 4351-4357.
20. N. S. Lawrence, J. Davis, R. G. Compton, Analytical strategies for the detection of sulfide, *Talanta*, **2001**, *52*, 771-784.
21. S. Jeyakumar, R. K. Rastogi, N. K. Chaudhuri, K. L. Ramakumar, Determination of sulfur species in the presence of common anions with indirect measurement of sulphide by ion chromatography (IC), *Anal. Lett.*, **2002**, *35*(2), 383-395.
22. S-I. Ohira, K. Toda, Ionic chromatographic measurement of sulfide, methanethiolate, sulfite and sulfate in aqueous and air samples, *J. Chromatogr. A*, **2006**, *112*, 280-284.
23. T. F. Rozan, G. W. Luther III, An anion chromatography/ultraviolet detection method to determine nitrite, nitrate and sulfide concentrations in saline (pore) waters, *Mar. Chem.* **2002**, *77*, 1-6.
24. N. K. Kolotitina, A. M. Dolgonosov, Ion-chromatographic determination of borates and sulfides with the use of a developing column, *J. Anal. Chem.*, **2005**, *60*(8), 738-742.
25. C. Giuriati, S. Gavalli, A. Gorni, D. Badocco, P. Pastore, Ionic determination of sulfide and cyanide in real matrices by using pulsed amperometric detection on a silver electrode, *J. Chromatogr. A*, **2004**, *1023*, 105-112.

26. Y. Miura, Y. Matsushita, P.R. Haddad, Stabilization of sulfide and sulfite and ion-pair chromatography of mixtures of sulfide, sulfite, sulfate and tiosulfate, *J. Chromatogr. A*, **2005**, *1085*, 47-53.
27. Y. Zuo, H. Chen, Simultaneous determination of sulfite, sulfate and hydroxymethanesulfonate in atmospheric waters by ion-pair HPLC technique, *Talanta*, **2003**, *59*, 875-881.
28. J. Font, J. Gutierrez, J. Lalueza, X. Perez, Determination of sulfide in the leather industry by capillary electroforesis, *J. Chromatogr. A*, **1996**, *740*, 125-132.
29. J. Radford-Knoery, G.A Cutter, Determination of carbonyl sulfide and hydrogen sulfide species in natural waters using specialized collection procedures and gas chromatography with flame photometric detection, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 976-982.
30. M-L. Riekkola, T. Hyötyläinen, *Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat*, 2. painos, Yliopistopaino, Helsinki, 2002, ss. 175-177.
31. S. Jaarinen, J. Niiranen, *Laboratorion analyysitekniikka*, 5. painos, Edita Prima, Helsinki, Suomi, 2005, ss. 83-89.
32. A.A. Ensafi, T. Khayamian, R.Tabaraki, Simultaneous kinetic determination of thiocyanate and sulfide using eigenvalue ranking and correlation ranking in principal component-wavelet neural network, *Talanta*, **2007**, *71*, 2021-2028.
33. A. Safavi, O. Moradlou, S. Maesum, Simultaneous kinetic determination of sulfite and sulfide using artificial neural networks, *Talanta*, **2004**, *62*, 51-56.
34. K. C. Bowles, M. J. Ernste, J. R. Kramer, Trace sulfide determination in oxic freshwaters, *Anal. Chim. Acta*, **2003**, *477*, 113-124.
35. M. F. Mousavi, N. Sarlack, Spectrofotometric determination of trace amounts of sulfide ion based on its catalytic reduction reaction with methylene blue in the presence of Te(IV), *Anal. Lett.* **1997**, *30*(8), 1567-1578.
36. B. Haghghi, A. Safavi, Kinetic spectrofotometric determination of sulfide, using in-cuvette mixing and titration techniques with computerized data acquisition, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *30*(8), 654-657.
37. M. Barzegar, A. Jabbari, M. Esmaeili, Kinetic spectrofotometric determination of trace amounts of sulfide, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*(9), 1261-1264.

38. E. A. Guenther, K. S. Johnson, K. H. Coale, Direct ultraviolet spectrophotometric determination of total sulfide and iodide in natural waters, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3481-3487.
39. J. Ghasemi, D. M. Abrahimi, L. Hejazi, R. Leardi, A. Niazi, Simultaneous kinetic-spectrophotometric determination of sulfide and sulfite by partial least squares and genetic algorithm variable selection, *J. Anal. Chem.* **2007**, *62*, 348-354.
40. J. Ghasemi, D.E. Mohammadi, Kinetic spectrophotometric determination of sulfide using whole kinetic curve and fixed time method, *Microchem. J.* **2002**, *71*, 1-8.
41. A. Afkhami, N. Sarlak, A.R. Zarei, T. Madrakian, Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of sulfite and sulfide using partial least squares (PLS) regression, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 863-868.
42. G. de Armas, L. Ferrer, M. Mirô, J. M. Estela, V. Cerdâ, In-line membrane separation method for sulfide monitoring in wastewaters exploiting multisyringe flow injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, *524*, 89-96.
43. A. G. Howard, C.Y. Yeh, Sulfide measurement by flow injection analysis with flame photometric detection, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4868-4872.
44. K. Lewin, N. Walsh, D. L. Miles, Determination of sulphide in groundwaters by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 249-250.
45. M. Colon, M. Iglesias, M. Hidalgo, Development of a new method for sulfide determination by vapor generator-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **2007**, *62*, 470-475.
46. A. Afkhami, L. Khalafi, Indirect determination of sulfide by cold vapor atomic absorption spectrometry, *Microchim. Acta*, **2005**, *150*, 43-46.
47. Z. Baowei, J. Bing, D. Wenjuan, Z. Kun, Study on spectrofluorometric determination of sulphides in water, *CJIHAC*, **2006**, *8*, 47-50.
48. S.V. Lomako, R.I. Astapovich, O.V. Nozdrin-Plotniskaya, T.E. Pavlova, S. Lei, E. B. Okaev, V.A. Nazarov, E.M. Rakhman'ko, V.V. Egorov, Sulfate-selective electrode and its application for sulfate determination in aqueous solutions, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *562*, 216-222.
49. T. Masadome, Y. Asano, Determination of sulfate ion by potentiometric back-titration using sodium tetrakis (4-fluorophenyl) borate as a titrant and a titrant sensitive electrode, *Talanta*, **1999**, *48*, 669-673.

50. M. Morigi, E. Scavetta, M. Berrettoni, M. Giorgetti, D. Tonelli, Sulfate-selective electrodes based on hydrotalcites, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, *439*, 265-272.
51. A. Salimi, M. Roushani, R. Hallaj, Micromolar determination of sulfur oxoanions and sulfide at a renewable sol-gel carbon ceramic electrode modified with nickel powder, *Electroc. chim. Acta*, **2006**, *51*, 1952-1959.
52. R.T. Wilkin, K.J. Bischoff, Coulometric determination of total sulfur and reduced sulfur fractions in environmental samples, *Talanta*, **2006**, *70*, 766-773.
53. S. M. Simkin, D. N. Lewis, G. M. Lovett, K. Schwarz, K. C. Weathers, Determination of sulfate, nitrate and chloride in throughfall using ion-exchange resins, *Water Air Soil pollut.*, **2004**, *153*, 343-354.
54. T. Asada, K. Oikawa, Use of an ion-exchange membrane for sample pretreatment of ion chromatography: Determination of phosphate ion and sulfate ion in deep subsurface water, *Anal. Sci.* **2001**, *17*, 213-215.
55. W. Frenzel, A. Rauterberg, High speed determination of sulfate by nonsuppressed ion chromatography, *Mikrochim. Acta*, **1992**, *106*, 175-182.
56. M. Neal, C. Neal, H. Wickham, S. Harman, Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate and sulphate by ion chromatography: comparisons of methodologies for rainfall, cloud waters and river waters at Plynlimon catchments of Mid-Wales, *Hydro. Earth Syst. Sci.* **2007**, *11*(1), 294-300.
57. F. Hissner, J. Mattusch, K. Heining, Quantitative determination of sulfur-containing anions in complex matrices with capillary electrophoresis and conductivity detection, *J. Chromatogr A*, **1999**, *848I*, 503-513.
58. D. L. Miles, J. M. Cook, The determination of sulphate in natural waters by inductively-coupled plasma emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **1982**, *141*, 207-212.
59. D. J. Reisman, V. Sundaram, S. R. Al-Abed, D. Allen, Statistical validation of sulfate quantification methods used for analysis of acid mine drainage, *Talanta*, **2007**, *71*, 303-311.
60. I. B. Brenner, H. Eldad, S. Erlich, N. Dalman, Application of inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry with an internal reference to determination of sulfate and calcium in waters and brines, *Anal. Chim. Acta*, **1984**, *166*, 51-60.
61. A.G. Cox, C. W. McLeod, D. L. Miles, J. M. Cook, Trace element and determination of sulphate by flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 553-555.

62. B. Raue, H-J. Brauch, F. H. Frimmel, Determination of sulphate in natural waters by ICP-OES – comparative studies with ion chromatography, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, 340, 395-398.
63. K. Sonne, P. K. Dasgupta, Simultaneous photometric flow injection determination of sulfide, polysulfide, sulfite, thiosulfate and sulfate, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 427-432.
64. T. Chao, J. Zhang, X. Cheng, X. Chen, Z. Hu, Sensitive determination of sulfate in drinks by Rayleigh light scattering technique, *J. Agric. Food. Chem.* **2004**, 52, 3699-3692.
65. SFS 3038, Luonnonvesien sulfidin määrittäminen, kolorimetrinen menetelmä, *Suomen standardisoimisliitto*, **1977**.