

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Epäpuhtausionien analyttinen määrittäminen ioniyhdisteistä

Kandidaatintutkielma ja tutkimusprojekti

Jyväskylän yliopisto

Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta

Kemian laitos

5.4.2022

Jimi Siljanto



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Tiivistelmä

Tämän kandidaatintutkielman tavoitteena oli syventyä analyttisiin menetelmiin, joilla voidaan kvantitatiivisesti määrittää suolanäytteessä olevien epäpuhtausionien pitoisuus. Tutkielmassa keskityttiin erityisesti ammoniumvetyfosfaatissa esiintyvien litium-, rauta-, lyijy- sekä sulfaattiepäpuhtauksien määrittämiseen. Työssä perehdyttiin myös yhdisteen taustaan, sen soveltuvuuteen lannoitteena, sekä vastaavien ionien vaikutuksiin lannoitekäytössä ja maanviljelyssä. Kullekin ionille haettiin kolme eri pitoisuusanalyysimenetelmää. Tutkielman haasteena oli löytää mahdollisimman käytännöllisimmät menetelmät, joissa muiden ionien läsnäolo ei häiritse tai estä halutun epäpuhtausionin tutkimista. Määritystä häiritseville ioneille tulee tarvittaessa olla voimassa erotus- tai maskausvaiheita, joilla parannetaan menetelmän selektiivisyyttä, mutta mikä usein myös uhraa mittauksen täsmällisyyttä. Työn kullekin ionille etsittiin yksi klassinen määritysmenetelmä, ja loput menetelmät olivat instrumentaalisia. Tutkimusprojektissa varsinaisia analyysejä toteutettiin laboratoriossa. Kunkin ionin kolmesta menetelmästä ne määritettiin yhdellä parhaaksi näkemällä menetelmällä. Projektin määritykset saatiin toteutettua 1,4–1,7 % poikkeamalla ja 1,5–13,9 % suhteellisen keskihajonnalla. Tutkielman menetelmät soveltuvat kvantitatiivisena ja kvalitatiivisena sisällönanalyysinä ja esimerkiksi kaupallisen tuotteen laadunvarmistuksena. Joillakin menetelmillä on lisäksi mahdollista tutkia muitakin ominaisuuksia, tai mitata muitakin parametreja, kuin vain alkuaine- tai ionikonsentraatioita.

Esipuhe

Tämä tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen analyttisen kemian osastolla keväällä 2022. Tutkimusprojekti suoritettiin välillä 28.2.-17.3.2022. Tiedon ja kirjallisuuslähteiden hakuun hyödynnettiin pääosin Google Scholarin ja Jykdoxin palveluja ja kirjasto Lähteen tarjoamia kirjoja ja teoksia. Työn keskeiset menetelmät valikoitiin siten, että kukin epäpuhtausioni voidaan määrittää ainakin yhdellä menetelmällä yliopiston laboratoriotiloissa. Lisäksi menetelmien välille pyrittiin saamaan jokseenkin vaihtelevuutta.

Työnohjaajanani toimi dosentti Rose Matilainen, jota haluaisin kiittää osuvasta ja osaavasta ohjauksesta tutkielman työstämisen aikana.

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|---------------------------------|------------|
| TIIVISTELMÄ | III |
| ESIPUHE | IV |
| SISÄLLYSLUETTELO | V |
| KÄYTETYT LYHENTEET | VII |

KIRJALLINEN OSA

| | |
|---|-----------|
| 1 JOHDANTO | 1 |
| 2 AMMONIUMVETYFOSFAATTI | 2 |
| 2.1 Ammoniumvetyfosfaatti lannoitteena..... | 2 |
| 2.2 Tuotteen epäpuhtaudet..... | 4 |
| 3 ANALYYSIMENETELMÄT | 5 |
| 3.1 Klassiset menetelmät | 5 |
| 3.1.1 Gravimetria | 5 |
| 3.1.2 Volumetria..... | 6 |
| 3.2 Instrumentaaliset menetelmät | 7 |
| 3.2.1 Atomiabsorptiospektrometria..... | 9 |
| 3.2.2 UV/Vis -spektrofotometria..... | 10 |
| 3.2.3 Induktiivisesti kytketyn plasman optinen emissiospektrometria | 11 |
| 3.2.4 Liekkifotometria..... | 11 |
| 3.2.5 Kaasukromatografia | 12 |
| 3.2.6 Potentiometrinen määrittäminen ioniselektiivisellä elektrodilla | 13 |
| 4 EPÄPUHTAUSIONIEN MÄÄRITYSMENETELMÄT | 14 |
| 4.1 Lyijy | 14 |
| 4.2 Rauta | 15 |
| 4.3 Litium..... | 17 |
| 4.4 Sulfaatti | 18 |

KOKEELLINEN OSA

| | |
|---|-----------|
| 5 EPÄPUHTAUKSIEN MÄÄRITYS..... | 20 |
| 5.1 Lyijyn AAS -mittaus..... | 23 |
| 5.2 Raudan UV/Vis -mittaus..... | 24 |
| 5.3 Litiumin FES -mittaus | 25 |
| 5.4 Sulfaatin gravimetrinen määrittely..... | 26 |
| 6 TULOKSET | 28 |
| 7 YHTEENVETO..... | 30 |
| KIRJALLISUUSLUETTELO | 32 |
| LIITTEET | 35 |

Käytetyt lyhenteet

| | |
|----------------------|--|
| AAS | Atomiabsorptiospektrometria |
| DAP | <i>Diammonium phosphate</i> Ammoniumvetyfosfaatti |
| FES | <i>Flame emission spectrometry; Flame photometry</i> Liekkifotometria |
| GC | <i>Gas chromatography</i> Kaasukromatografia |
| ICP-OES | <i>Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry</i> Induktiivisesti kytketyn plasman optinen emissiospektrometria |
| ISE | Ioniselektiivinen elektrodi |
| ppb | <i>Parts per billion</i> Miljardisosa; 0,001 mg/l; 1 mg/kg |
| ppm | <i>Parts per million</i> Miljoonasosa; 1 mg/l; 1 mg/kg |
| RSD | <i>Relative standard deviation</i> Suhteellinen keskihajonta |
| TMS | Trimetyylisilyyli |
| UV/Vis | <i>Ultraviolet-visible light spectrophotometry</i> Ultravioletin ja näkyvän valon -spektrofotometria |

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Kemiallisen analyysin keskeisimpiä tavoitteita on pyrkiä selvittämään aineen koostumus ja sen rakenne. Kemistillä on käytössään lukuisia keinoja, joilla nämä ominaisuudet saadaan selville. Kvalitatiivinen analyysi tutkii aineen laadullista ominaisuutta, ja kvantitatiivinen sen määrällistä ominaisuutta.

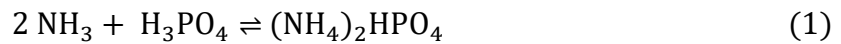
Epäpuhtausionin tunnistaminen ja karakterisointi voidaan suorittaa eri menetelmillä, jotka riippuvat pitkälti epäpuhtauden määrästä ja sen herkkyydestä käytetylle pitoisuusanalyysimenetelmälle.¹ Analyysimenetelmän valinnassa on pohdittava, kuinka suurella tarkkuudella määrittäminen halutaan, ja kuinka nopeasti määrittäminen toivotaan tehdä. Valintaan vaikuttaa myös kuinka paljon näytettä on saatavilla, tai mikä on analyysin arvioitu pitoisuus. Halutaan, että näytettä on tarpeeksi menetelmää varten, ja ettei analyysin pitoisuus ole alle toteamisrajan. Jotkin menetelmät soveltuvat yksinomaan pienten pitoisuuksien määrittämiseen. Lisäksi on huomioitava, mitkä näytematriisin komponentit vaikuttavat analyysin tutkimiseen ja mitkä ovat sen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet.

Täsmällisen pitoisuuden selvittäminen kokeellisesti on kuitenkin mahdotonta. Punnitsemisesta seuraa aina vaa'an aikaansaama virhe, liuokset eivät aina välttämättä ole täysin homogeenisiä ja määrittäminen häiriötekijöitä on usein lukuisia. Vastaavasti tutkielman menetelmissä tulee vastaan useita erilaisia virhelähteitä tai häiriötekijöitä, jotka lopulta vaikuttavat pitoisuuden määrittettyyn arvoon. Analyysissä olennaista on virheen minimoiminen ja häiriöiden huomioiminen ja mahdollisesti niiden eliminointi tai kompensointi.

Lannoitetuotteen sisällön ja valmistusmenetelmän tulee noudattaa virastojen, direktiivien ja lainsäädäntöjen² vaatimuksia. Tuotteelle on täten tärkeä suorittaa pitoisuusanalyysi laadun tai puhtauden varmistamiseksi tai sisällön tarkastelemiseksi. Myrkyllisten alkuaineiden, kuten lyijyn, arseenin ja elohopean pitoisuuksia on syytä valvoa kaupallisissa tuotteissa kansanhyvinvoinnin vuoksi. Kuluttajan kannalta on tärkeää, ovatko lannoitteiden avulla viljeltyt kasvit turvallista syödä, vai sisältävätkö ne haitallisia aineita, onko lannoite oikeassa ravintoainesuhteessa ja sisältävätkö lannoitteet ravintoaineita ilmoitetuissa pitoisuuksissa. Analyyttinen kemia antaa vastauksen muun muassa näihin kysymyksiin. Analyyttinen kemia on kemistin työkalu, ja tärkeä kemian osa-alue, jolla on laajat käytännön hyödyt ja mahdollisuudet.

2 Ammoniumvetyfosfaatti

Ammoniumvetyfosfaatti $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (DAP) on kiinteä vesiliukoinen ioniyhdiste, joka koostuu kahdesta ammonium- ja yhdestä vetyfosfaatti-ionista. Teollisesti ammoniumvetyfosfaattia valmistetaan ammoniakkin ja fosforihapon välisessä happoemäsreaktiossa:³

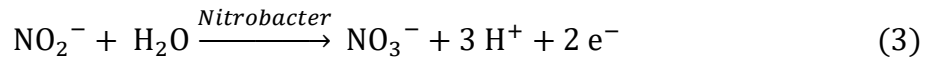
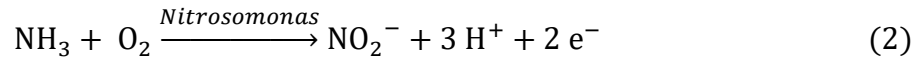


Kuumennettuna, poltettuna tai vahvasti hapettavissa olosuhteissa DAP hajoaa ammoniumfosfaatiksi sekä vapauttaa myrkyllisiä fosforin ja typen oksideja ja ammoniakkia.⁴ DAP:ia käytetään pääsääntöisesti väkilannoitteena. Sillä on lisäksi käyttökohteita muun muassa palonestoaineena, sokerin puhdistusprosessissa, kolloidisten väriaineiden saostumisenestona villassa, tinaussulatteena tinalle, kuparille, sinkille ja messingille,³ sekä korroosionestoaineena.⁴ Mielenkiintoisesti, DAP:ia voidaan hyödyntää myös vismutin, magnesiumin ja mangaanin gravimetrisiin määrittämissä menetelmissä.⁵ Vastaavanlaisiin menetelmiin, kuin tässä tutkielmassa.

2.1 Ammoniumvetyfosfaatti lannoitteena

DAP on maailman käytetyin fosforilannoite ja yksi tuotetuimpia kemiallisia lannoitteita.⁶ DAP sopii hyvin lannoitteeksi, koska se tarjoaa kasveille elintärkeitä ravinteita ja se on hyvin vesiliukoista, joten se liukenee maaperään nopeasti. DAP tarjoaa kasvumaalle runsaasti typpeä ja fosforia. Tällaisia lannoitteita kutsutaan siksi NP-lannoitteiksi. Kaupallisissa lannoitteissa on yleensä merkitty NPK-luku, mikä vastaa lannoitteen typpi-fosfori-kalium-ravannesuhdetta koko yhdisteestä. DAP:n NPK-suhde näiden alkuaineiden massaosuuksiensa perusteella on siten 18-46-0. Seoslannoitteilla saadaan tietty NPK-suhde, jolla taataan kasvilajille ja maaperälle sopivat ravannesuhteet. Kaupallisiin lannoitteisiin lisätään yleensä muita mikro- ja makroravinteita hivenkomponentteina.^{7,8}

DAP:n vesiliuos on hieman emäksistä (pH 7,5–8).⁶ Maahan liuennut ammonium hapettuu kuitenkin hiljalleen nitriitiksi ja edelleen nitraatiksi mullassa esiintyvien bakteerien ansiosta.⁹ Tätä ilmiötä kutsutaan nitrifikaatioksi. Nitrifikaatiossa tapahtuvat yleistetyt reaktiot on esitetty reaktioyhtälöissä 2 ja 3. DAP-lannoitteen levittäminen maaperään tekee siitä siis väliaikaisesti emäksistä, mutta pitkällä aikavälillä maaperä happamoituu nitrifikaation takia.



Kasvit saavat ravinteensa pääsääntöisesti kasvumaasta. Ravinteiden ja ionien bio saatavuus riippuu maaperän kunnosta. Ravintoaineiden täytyy olla ionimuodossa, jotta niistä olisi kasveille hyötyä.¹⁰ Ioniyhdisteiden liukenevuus ioneiksi riippuu muun muassa liuottimesta, lämpötilasta ja pH-arvosta. Edelleen ionien assimiloituminen, eli imeytyminen kasviin riippuu samojen tekijöiden lisäksi kasvin omista fysikaaliskemiallisista ominaisuuksista. Emäksisessä maaperässä jotkin mikroravinteet alkavat saostumaan, eivätkä siten ole saatavilla kasveille.¹¹ Maaperän tulee olla tarpeeksi kostea ja sen pH-arvo optimaalinen, jotta ravinteet voivat liueta multaan, ja edelleen assimiloitua kasvien juuriin. Muiden alkuaineiden ylimäärä mullassa voi myös estää tietyn ravinteen imeytymistä.¹² Mineraalien ja ravinteiden puute aiheuttaa vakavia kasvuvaikeuksia, mistä edelleen seuraa huonoa satoa. Lisäksi tasapaino ravinteiden saannissa on olennaista, eikä ravintoaineita tulisi myöskään tarjota liikaa.

Raskaat metallit ovat yleisesti äärimmäisen haitallisia kasveille ja eläimille, jonka takia lannoitteiden raskasmetallipitoisuus on tärkeä tarkistaa. Lyijyn fytotoksisuus johtaa muun muassa entsyymitoiminnan estymiseen sekä häiritsee mineraaliravitsemusta ja veden saantia. Vaikutus on jo huomattavissa, kun viljelymaan lyijypitoisuus on 10 mg/kg.¹³ Lyijyn imeytyvyys kasveihin riippuu maaperän pH:sta. Yli 6,5 pH-arvoilla lyijyn liikkuvuus estyy lähes täysin. Lyijyn assimiloitumista voidaan estää myös käyttämällä orgaanista lannoitetta, eli muun muassa karjanlantaa, turvetta tai kompostia. Lyijy sitoutuu orgaaniseen lannoitteeseen, estäen sitä imeytyvästä kasviin.¹⁴

Pienissä pitoisuuksissa (alle 5 ppm) litium ei ole haitallinen, mutta ei myöskään välttämätön hivenaine useimmille viljelykasveille. Suurissa pitoisuuksissa (yli 6–70 ppm riippuen kasvin toleranssista) litium heikentää kasvin kasvua estäen nukleiinihappojen muodostumista, johtaen pahimmillaan nekroosiin. Kuten lyijyn tapauksessa, myös litium imeytyy paremmin kasveihin happamassa maassa, ja senkin liikkuvuutta voidaan estää orgaanisella lannoitteella.¹⁵

Rikki ja rauta ovat elämälle välttämättömiä hivenaineita. Rikki on keskeisessä roolissa kasvi-proteiinien muodostumisessa. Useissa aminohapoissa esiintyykin rikkiä. Ravinteikkaan maaperän rikkikonsentraation tulisi olla 10–20 mg/kg ja rautapitoisuuden 10 mg/kg.¹² Raudalla on tärkeä asema erityisesti klorofyllin eli lehtivihreän rakentamisessa ja ylläpidossa. Rauta imeytyy paremmin happamissa olosuhteissa. Ravinnetasapaino on tärkeää, koska esimerkiksi ylimäärä sinkkiä, molybdeeniä, mangaania tai raskaita metalleja heikentää raudan imeytymistä.¹² Toisaalta ylimäärällä rautaa voi olla aivan yhtä kohtalokkaat seuraukset, kuin sen

puutteellakin. Raudan ja rikin puute kasveissa johtaa kloroosiin, eli klorofyllin puutteeseen, jota ilman kasvi ei voi yhteyttää. Kloroosi ilmenee kellertyvinä tai vaaleina lehtinä.^{7,16} Lannoitteissa kasveille tärkeät ravinteet eivät siis, kohtuullisissa määrin, ole haitallisia kontaminantteja, vaan pikemminkin hyödyllisiä epäpuhtauksia.

2.2 Tuotteen epäpuhtaudet

Vaikka epäpuhtauksien katsotaankin olevan riesa kemiallisessa synteesissä, niistä yleisesti ei koidu merkittävästi haittaa, kunhan epäpuhtauksien kvalitatiiviset ja kvantitatiiviset ominaisuudet ovat tiedostettavissa ja hallittavissa. Reagenssisäiliöissä usein ilmoitetaan puhtausaste, joka on alle 100 %, ja ne ovat silti täysin riittäviä käyttötarkoituksiinsa. Epäpuhtauksilla on kuitenkin suurta merkitystä, etenkin kun on kyse tuotteesta, joka on suorassa kontaktissa ruokaan, jota kasvatamme ja edelleen kulutamme.

Minkä tahansa synteettisen tuotteen epäpuhtaudet ovat pääsääntöisesti peräisin sen synteesi-prosessista. Käytännössä mikään tuote ei ole täysin puhdasta. Epäpuhtauksia voi ilmaantua yhdisteen lähtöaineiden ja raaka-aineiden omista luontaisista epäpuhtauksista, liuottimista, reaktioastioista tai -säiliöistä, ja mistä tahansa pinnasta tai aineesta, jonka kanssa tuote käy kosketuksissa.¹ DAP:ia valmistetaan fosforihapon ja ammoniakkin välisessä reaktiossa, joten epäpuhtaudet esimerkiksi näissä johtavat myös tuotteen epäpuhtauteen. Yhdiste voi myös hajota tai muuttua ajan myötä, ulkoisen ärsykkeen tai näytteen sisäisen kemiallisen reaktion vaikutuksesta eri yhdisteiksi. Tällöin alkuainesuhteet pysyvät yleensä samana, mutta tuotteen käyttökelpoisuus voi yhtä hyvin heiketä.

Kasvinviljelyn edistämiseksi DAP-lannoitteeseen saatetaan lisätä kalkitusaineita pH-arvon kontrolloimiseksi, tai kasvinsuojeluaineita, kuten tehoaineita tai rikkakasvien, sienien ja tuholaisien torjunta-aineita⁸, jotka puolestaan tuovat mukanaan omat epäpuhtauden lähteet. On odotettavaa, että lannoitelaatuisessa DAP:ssa on hivenmääriä kasveille tärkeitä hivenaineita. Epäpuhtauslitium saattaa taas ilmaantua kalkitusaineiden epäpuhtauksista. Lyijy on selkeästi epäsuotuisa kontaminaatti lannoitekäytössä. Lyijy voi päätyä tuotteeseen esimerkiksi louhituista fosfaattikivistä, josta fosforihappoa (DAP:n lähtöainetta) tuotetaan.⁸ Vastaavasti monenlaiset epäpuhtaudet saavat alkunsa muistakin teollisista ja antropogeenisistä vaiheista. Seuraavassa osiossa esitellään joitakin mahdollisia menetelmiä näiden epäpuhtausionien kvantitatiiviseen määrittämiseen, menetelmien toimintaperiaatteita sekä näiden virhelähteitä ja häiriötekijöitä.

3 Analyysimenetelmät

Analyttiset alkuaineiden määritysmenetelmät voidaan jakaa liuoskemiallisiin, eli niin kutsuttuihin klassisiin, ja instrumentaalisiin menetelmiin. Klassiset menetelmät perustuvat yleensä kemialliseen reaktioon, jossa kemiallinen muutos on havaittavissa ja mitattavissa. Reaktiotuotteena voi muodostua esimerkiksi saostuma, joka on helposti kerättävissä ja punnittavissa. Instrumentaaliset menetelmät taas perustuvat tyypillisesti atomin tai molekyylin ominaiseen fysikaaliseen ominaisuuteen, kuten sen sähkönjohtokykyyn tai valon absorptioon, joka on mitattavissa tietokoneavusteisesti.

3.1 Klassiset menetelmät

3.1.1 Gravimetria

Massa-analyysi, eli gravimetrinen analyysi voidaan suorittaa yksinkertaisella välineistöllä ja reagensseilla. Gravimetrian taustana on kemiallinen reaktio, joka johtaa saostumiseen. Tuntemalla saostuman kemiallinen koostumus ja punnitsemalla se, saadaan määritettävän ionin pitoisuus näytteessä.

Gravimetrinen analyysi toteutetaan tyypillisesti useassa vaiheessa, joiden yksityiskohdat riippuvat tutkittavan aineen ja näytteen laadusta ja määrästä. Liuotetun näytteen pH täytyy usein säätää siten, että se edesauttaa halutun saostuman muodostumista ja estää vieraiden saostumien muodostumisen. Häiritsevät keraosaostuvat ionit voidaan tarvittaessa erottaa liuoksesta. Saostava reagenssi lisätään oikeissa olosuhteissa (mm. lämpötila, pH, ainemäärä, lisäysnopeus), muodostaen haluttua saostumaa. Usein saostusreagenssia käytetään vain kohtalainen ylimäärä, koska liiallinen ylimäärä voi kasvattaa saostuman liukoisuutta tai kontaminoida sitä.⁵ Kun saostusreaktio on käynyt loppuun asti, saostuma voidaan kerätä suodattamalla. Pesemällä saostuma, saadaan suurin osa adsorboituneista epäpuhtauksista pois. Saostuman kuivuttua tai kuumennuksen jälkeen, saostuman punnitusta massasta saadaan analyytin massa.

Mikäli analyytin pitoisuus on pieni, näytettä täytyy olla suhteellisen paljon, jotta saadaan tarkasti punnittava ja helposti käsiteltävä määrä saostumaa. Tarkkaa punnitsemista varten vaaditaan usein taarusvaiheita sekä astialle, josta massa punnitaan, että muodostuneelle saostumalle.

Saostumisreaktioissa kersaostuminen voi olla ongelmallista, koska ei-toivotut epäpuhtaudet saostuvat analyytin kanssa, mikä johtaa ylimääräiseen massaun. Okklusio on ilmiö, jossa epäpuhtaudet jäävät kasvavan kiteen sisään tai adsorptiomalla sen pintaan kiinni. Fajans-Paneth-Hahn laki toteaa, että ionilla, joka muodostaa niukkaliukoisemman suolan saostavan reagenssin kanssa, on suurempi taipumus okklusioon. Lisäksi jotkin vapaat ionit voivat osittain estää saostumisen muodostumista kompleksoimalla analyytti-ioniin.¹⁷ Selektiivisistä saostumista voidaan myös hyödyntää gravimetrisessä analyysissä. Kilpailevista saostusreaktiosta tapahtuu se, jonka tuote on niukkaliukoisempi yhdiste.

3.1.2 Volumetria

Mitta-analyysi tai titrimetria, eli volumetria on yksi käytetyimmistä ja kätevimmistä menetelmistä määrittää analyytin pitoisuus, koska sen toteuttaminen ei vaadi kalliita laitteita. Titrauksessa tunnetun väkevyyistä reagenssia, titranttia, lisätään liuokseen, joka sisältää analyyttiä. Analyytti ja reagenssi reagoivat keskenään, josta seuraa havaittava muutos. Tyypillisesti tämä on värin tai pH-arvon muutos, mutta se voi myös, tosin harvemmin, olla muun muassa muutos sähköjohtavuudessa tai reaktiosta seuraavan lämmönmuutos, sähkövirran tuotto tai saostuman muodostuminen. Päätepisteessä seurattu tilavuus titranttia on lisätty näytteeseen ja tunnettu reaktio on käynyt loppuun asti, jonka kautta tutkittavan aineen pitoisuus saadaan selville.⁵

Titrantrin konsentraatio tulee ehdottomasti olla mahdollisimman tarkka. Tulosta väärentävä virhe syntyy, kun titrataan käyttäen titranttia, jolla on eri pitoisuus, mitä alun perin oletettiin. Titrantrin pitoisuus kannattaa tarkistaa tunnetulla pitoisuudella analyyttiä, varsinkin jos titrantti on kemiallisesti epästabiili yhdiste. Titrantrin ei tietenkään myöskään haluta reagoita häiritsevästi minkään muun aineen, kuin itse analyytin kanssa.

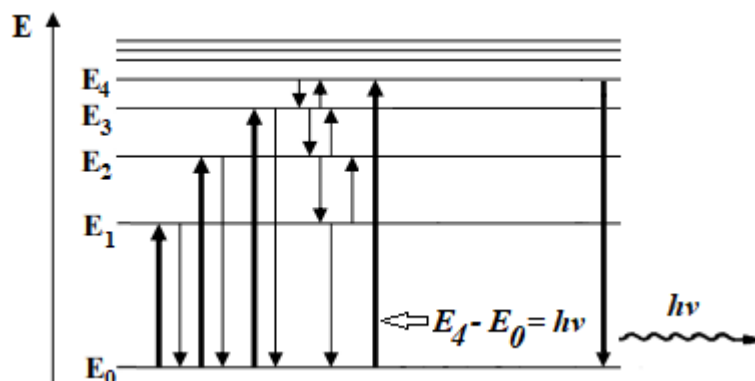
Kun käsitellään pieniä pitoisuuksia, niin esimerkiksi värinmuutostitrauksissa muutos tapahtuu äärimmäisen nopeasti, koska väriä muuttavaa ainettakin on vähän. Toisaalta titranttia voidaan laimentaa, mutta silloin puolestaan liuoksen väri olisi haaleampi. Titrauksen päätepiste on helppo tuomita väärin, koska esimerkiksi värinmuutos tapahtuu asteittain, jolloin on vaikea päättää, milloin värinmuutos on tapahtunut täydellisesti. Kahden värin raja on lisäksi hyvin subjektiivista ja epämääräisesti määritelty, koska jokainen näkee värin hieman eri tavalla. Värinmuutosta koskeviin titrauksiin voidaan siksi hyödyntää yhdistelmänä spektrofotometrinen tai kolorimetrinen menetelmä.⁵

3.2 Instrumentaaliset menetelmät

Alla listatuista menetelmistä neljä ensimmäistä perustuvat aineen ja sähkömagneettisen säteilyn, eli valon, välisiin vuorovaikutuksiin. Aine voi absorboida, emittoida tai heijastaa valoa. Energeettisesti atomi tai molekyyli suosii olla perustilassaan. Kun atomi absorboi energiaa, se virittyy. Viritystila on epästabiilimpi kuin perustila, ja purkautuu spontaanisti vapauttaen valokvantin. Atomi voi virittyä perustilasta heti seuraavalle, eli alimmalle mahdolliselle viritystilalle, tai hypätä useamman energiantilan yli korkeammille tiloille (Kuva 1).¹⁸ Elektronisessa virittymisessä perustilainen molekyyli absorboi herkimmin energiamäärän, joka vastaa matalimman miehittämättömän molekyyliorbitaalin (LUMO) ja korkeimman miehitetyn molekyyliorbitaalin (HOMO) välistä energiaeroa.¹⁹ Atomit tai molekyylit voivat esiintyä vain määrätyn suuruusissa elektronisissa energiatiloissa, joten vain sellainen valokvantti absorboituu, joka pystyy virittämään sen. Virittävän valokvantin energia vastaa siis kahden energiatason välistä eroa (yhtälö 1). Vapaan atomin spektrit koostuvat näin ollen kapeista viivoista. Molekyylien spektrit ovat puolestaan yleensä vyöspektrejä, koska useamman sitovan elektronin energiatilan lisäksi, molekyylit voivat myös muuntaa absorboidun energian vibrationaaliseksi ja rotationaaliseksi energiaksi.²⁰ Absorboituneen ja emittoiman säteilyn aallonpituus on tyypillisesti ultravioletin tai näkyvän valon alueelta, ja tältä väliltä instrumentit usein mittaavatkin.

$$E_k - E_i = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Yhtälössä E_k ja E_i ovat atomin eri energiatiloja, h on Planckin vakio, ν on valokvantin taajuus, c valonnopeus ja λ aallonpituus. Lyhyempi aallonpituus vastaa siis energettisempää fotonia.



Kuva 1: Atomin elektronitilojen diagrammi¹⁸

Transmittanssilla ja absorbanssilla on selkeä suhde. Transmittanssi on näytteen läpi menneen ja näytteeseen tulevan valon intensiteetin suhde ja absorbanssi käänteisen suhteen logaritmi:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{ja} \quad A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

Lambert-Beerin lain mukaan valosäteilyn absorptio liuokseen on suoraan verrannollinen absorboivan aineen konsentraatioon.²⁰ Laki voidaan esittää kahdella tavalla:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl} \quad \text{tai} \quad A = \varepsilon cl \quad (3)$$

Yhtälöissä A on absorbanssi, I_0 on lampun säteilyn intensiteetti, I on detektoriin saapuvan säteilyn intensiteetti, c on molaarinen konsentraatio, ε on molaarinen absorptiokerroin ja l on absorboivan kerroksen leveys.

Tietyllä väkevyysalueella valon absorptio kasvaa lineaarisesti aineen konsentraation kasvaessa. Suuremmilla väkevyyksillä absorptio ei kuitenkaan enää kasva lineaarisesti, joten Lambert-Beerin laki pätee vain suhteellisen pienillä pitoisuuksilla. Laki ei myöskään pidä täysin paikkaansa, kun absorboiva aine osallistuu kemiallisiin tasapainoihin. Yhdiste voi dissosioitua erilaisiksi ioneiksi, jotka absorboivat säteilyä eri tavalla. Muutokset liuoksen konsentraatiossa aiheuttavat myös muutoksia absorbanssissa.¹⁹ Muutokset voivat johtua muun muassa matriisin kolloidisuudesta tai paikallisesta heterogeenisuudesta. Tapaus on esimerkki kemiallisesta häiriöstä.²¹

Kalibraatiolla vakiinnutetaan suhde mitatun signaalin, esimerkiksi absorbanssin, ja analyytin tunnetun konsentraation välille, jolloin näytteen mitattu signaali voidaan paikantaa kalibraatiokäyrälle. Sillä varmistetaan, että mittaus antaa tarkemman tuloksen. Kalibraatioliuosten liuotinominaisuudet tulee olla samanlaisia näytteen kanssa, koska jos jokin häiriö esiintyy näytteessä, niin se todennäköisesti esiintyy myös kalibraatioliuoksessakin, ja häiriöt ikään kuin kumoavat toisensa. Matriisihäiriöt syntyvät, kun liuosten välillä on merkittäviä poikkeavuuksia muiden aineiden koostumuksissa.²¹ Erilaisen koostumuksen vuoksi liuoksilla on muun muassa eri viskositeetti ja pintajännitys, jotka vaikuttavat siihen, kuinka valo kulkee näytteen läpi, tai millä nopeudella näytettä saadaan syötettyä polttimolle.^{18,21}

Instrumentit ovat yleisesti tarkkoja ja täsmällisiä, mutta kärsivät erilaisista häiriöistä, jotka johtavat virheellisiin mittaustuloksiin. Spektraalisissa häiriöissä toisen tai toisten aineiden spektri-viivat osuvat päällekkäin määritettävän alkuaineen kanssa, jolloin signaalit summautuvat ja saadaan todellista korkeampi lukema. Häiriötä voidaan minimoida niin kutsutulla spektrokemiallisella puskurilla.²⁰ Kemiallisissa häiriöissä määritettävä aine sitoutuu lujasti jonkin

liuoksen komponentin kanssa, jota on siten vaikeampi atomisoida esimerkiksi liekkifotometrin liekillä. Uudesti muodostunut sidos myös absorboi ja emittoi eri aallonpituuksilla, kuin tutkittava aine, josta seuraa virhe. Ionisaatiohäiriön tyypillinen tapaus on, kun polttimeen liekki on niin kuuma, että se irrottaa atomista elektronin. Ioni absorboi valoa eri tavalla kuin sen atomivastine. Ionisaatiopuskurilla voidaan minimoida tai stabiloida tutkitun atomin ionisoitumista.²⁰ Tausta-absorptio johtuu valon sironnasta. Näytteessä olevat partikkelit voivat heijastaa tai absorboida valoa odottamattomasti siten, että se johtaa virheeseen. Lisäksi korkeissa pitoisuuksissa emissiohäiriötä voi ilmetä, kun alkuaine emittoi intensiivisesti, ja sokaisee detektorin, jolloin mittauksen täsmällisyys on heikkoa.^{18,21}

3.2.1 Atomiabsorptiospektrometria

Atomiabsorptiospektrometria (AAS) on nopea ja yleinen alkuaineiden määrittäminen, joka soveltuu noin 70 eri metalliselle alkuaineelle.²² Menetelmä ei sovellu epämetallien määrittämiseen, koska näiden absorptioaallonpituudet ovat tyypillisesti matalalla UV alueella tai energettisempää.²⁰ AAS-tekniikoita on useita erilaisia, kuten grafiittiuuni-AAS tai hydridimuodostus-AAS, mutta yleisin on liekki-AAS eli FAAS, johon viitataan edempänä tekstissä. Menetelmä vaatii vähän näytettä ja sen määrittämissrajat saavuttaa ppb-luokkaa.¹⁹

AAS perustuu vapaan atomin kykyyn absorboida sähkömagneettista säteilyä. Tarkasteltava analytti atomisoidaan yhdisteestä liekillä, jolloin se voi absorboida lampun säteilyenergiaa ominaisilla taajuuksillaan. Säteilylähteenä käytetään tyypillisesti onttokatodilamppua tai elektroditonta purkauslamppua, joilla saadaan tuotettua kyseisen aallonpituuden omaavaa säteilyä. Vertaamalla näytteeseen säteilyä ja siitä läpäissyttä säteilyä saadaan liuoksen absorptanssi (yhtälö 3). Konsentraation selvittäminen absorptanssista perustuu Lambert-Beerin lakiin. Tutkittavan aineen absorptanssia mitataan tunnetuilla pitoisuuksilla, kalibraatioliuoksilla, joista saadaan absorptanssia kuvaava kalibraatiokäyrä konsentraation funktiona. Interpoloimalla näytteen absorptanssi kalibraatiokäyrälle, saadaan näytteen pitoisuus.^{18,19}

AAS on altis kaikille yllä mainituista häiriötekijöistä, joista herkimmin kemiallisille sekä spektraalihäiriöille.²⁰ Häiriötekijöistä on kuitenkin kattavasti dokumentoitu ja häiriö on usein minimaalinen tai helposti kompensoitavissa.²¹

3.2.2 UV/Vis -spektrofotometria

UV/Vis on käyttökelpoinen, halpa ja keskinopea menetelmä etenkin siirtymämetalliyhdisteiden ja konjugoituneiden orgaanisten yhdisteiden kvantitatiiviseen ja kvalitatiiviseen määrittämiseen. Se soveltuu toisinaan myös orgaanisten yhdisteiden rakenneanalyysiin. Spektrofotometriset pitoisuusanalyysit voidaan toteuttaa jopa 0,5 prosentin suhteellisella keskihajonnalla (RSD). Toteamisraja riippuu molaarisesta absorptiosta, mutta on monesti alle ppm-luokkaa.¹⁹ Mittaus voidaan myös toteuttaa kuluttamatta yhtään liuotettua näytettä.

Menetelmä keskittyy ultravioletin ja näkyvän valon aallonpituusalueelle (noin 190–800 nm) ja perustuu molekyylin valon absorptioon. Yleisesti aine näyttää värilliseltä, koska se transmittoi kyseistä väriä, toisin sanoen absorboi kyseisen värin komplementtiväriä.¹⁹ Tekniikan mittausaallonpituutena käytetään liuoksen komplementtivärin aallonpituutta, koska näyte absorboi UV/Vis -spektristä kyseisen aallonpituuden omaavaa säteilyä kaikista tehokkaimmin. Näyte syötetään läpinäkyvään kvartsikyvetiin ja spektrofotometri säteilee näytteen läpi kyseisen aallonpituuden omaavaa säteilyä. Spektrofotometri mittaa näytteen läpi menneen ja näytteeseen tulevan valon intensiteettien suhdetta, eli transmittanssia (yhtälö 2). Tekniikka perustuu Lambert-Beerin lakiin (yhtälö 3). Analyytin konsentraatio näytteestä saadaan selville vertaamalla sen transmittanssia tunnetun väkevyyisten liuosten (kalibraatiosarja) transmittansseihin.²⁰

Lambert-Beerin lineaarisuusväli on UV/Vis-tekniikoissa usein melko lyhyt.¹⁹ Näin ollen liuosten homogeenisuus, tarkka pipetointi sekä välilaimentaminen ovat ratkaisevassa roolissa mittauksen tarkkuutta ajatellen. Naarmut tai epäpuhtaudet kvartsikyvetin pinnassa tai esimerkiksi näytteen sisäiset ilmakuplat voivat heijastaa ja absorboida valoa, jolloin näytteen läpi kulkeva valo vääristyy, ja laite ilmoittaa sen vuoksi mittaukselle virheellisen lukeman. Häiriö on tyypillinen esimerkki tausta-absorptiosta. Näytteen muut komponentit voivat myös absorboida mittausaallonpituuden säteilyä, joten kalibraatioliuosten matriisiominaisuudet tulee vastata näytteen ominaisuuksia. Tekniikka on myös altis kemiallisille häiriöille.²⁰

3.2.3 Induktiivisesti kytketyn plasman optinen emissiospektrometria

Induktiivisesti kytketyn plasman optinen emissiospektrometria (ICP-OES) on laajasti käytetty, luotettava ja nopea hivenkomponenttien määrittämenetelmä, joka soveltuu useamman alkuaineen määrittämiseen samanaikaisesti. Menetelmällä on hyvin matala määrittäysraja, useimmille alkuaineille alle 1 ppb, joillekin jopa kymmenyksen triljoonasosasta.²³

Tekniikassa tutkitaan plasmalla viritettyjen ionien aiheuttamaa emissiospekttriä. Argonplasma syntyy kvartsipolttimen päässä jäädytetyllä induktiokelalla, jonka läpi virtaa suurtaajuinen vaihtovirta. Plasmaa siis ylläpidetään ulkoisella magneettikentällä. Plasman lämpötila on 6000–10000 K. Plasmaliekien äärimmäisen lämpöenergian vuoksi liekissä tapahtuu analyytin desolvaatio, atomisaatio ja ionisaatio. Ioni edelleen viritetty, ja emittoi sille ominaisen fotonin. Vapautuneiden fotonien lukumäärä on suoraan verrannollinen näytteessä olevan tutkittavan aineen määrään. ICP-spektrometri mittaa emittoituneen valon intensiteetin jokaisella UV- ja näkyvän valon aallonpituudella ja käyttää tätä tietoa analyytin konsentraation laskemiseen.²² Plasmaa voidaan tutkia pystysuorasti (radiaalisesti) tai vaakasuorasti (aksiaalisesti). Radiaalista mittausta käytetään usein rutiinina monikomponenttisten näytteiden pitoisuuksien määrittämiseen. Aksiaalinen mittaus tarjoaa analyytille yleensä alhaisemmat toteamisrajat,²⁴ jolloin se soveltuu paremmin kvalitatiiviseen määrittämiseen.

ICP-OES:n suosiosta huolimatta tekniikan täsmällisyys voi heiketä etenkin spektraali- ja matriisihäiriöiden takia. Menetelmän käyttökustannukset ovat myös mittavat, sillä plasman ylläpitäminen kuluttaa 8–16 litraa argonia minuutissa ja runsaasti sähkötehoa.²³

3.2.4 Liekkifotometria

Liekkifotometria eli liekin emissiospektrometria (FES) soveltuu helposti viritettyjen metallien, erityisesti alkali- ja maa-alkalimetallien määrittämiseen. Samanaikaisia määrittämyksiä voidaan suorittaa esimerkiksi kaliumille ja natriumille. Muitakin metallisia alkuaineita voidaan määrittää liekkifotometreillä, mutta nämä vaativat korkeamman optisen resoluution.¹⁹

Eri metallit palavat tunnetusti eri värisinä liekkeinä. Esimerkiksi kupari palaa vihreänä ja kalium sinisenä. Palavat alkuaineet emittoivat siis valoa eri aallonpituuksilla. Liekissä metallikationi atomisoituu. Liekin lämpöenergia virittää neutraalin atomin korkeammalle energiatilalle, ja kun viritystila purkautuu, emittoituu tietyn aallonpituuden omaava valokvanti.

Emittoituneiden fotonien lukumäärä on edelleen suoraan verrannollinen näytteessä analyytin määrään.²⁰ Periaatteeltaan FES on siis pitkälti kuin ICP-OES. Molemmissa tekniikoissa mitataan aineen emittoimaa säteilyä, tosin FES keskittyy vain analyytin emittoiman säteilyn aallonpituuksiin. FES on lisäksi alttiimpi samoille häiriöille ja sen soveltuvuudet ovat rajoittuneemat, sillä menetelmää käytetään pääsääntöisesti vain alkali- ja maa-alkalimetallien määrittämiseen. Sen käyttökulut ovat puolestaan melko matalat.

3.2.5 Kaasukromatografia

Kromatografiset tekniikat ovat erotusmenetelmiä, joilla seos erotetaan komponenteikseen. Tekniikan niin kutsuttu liikkuva faasi kantaa seosta kiinteää faasia pitkin, ja koska eri komponentit sitoutuvat kiinteään faasiin paremmin kuin toiset, ne erottuvat toisistaan. Menetelmiä käytetään tyypillisimmin orgaanisten yhdisteiden analyysiin, eikä useimmat kromatografiset tekniikat sellaisenaan sovellu alkuaine- tai ionimäärittämiseen, vaan atomi tai ioni täytyy ensin muuntaa tarkoituksenmukaiseksi yhdisteeksi.¹⁹

Kaasukromatografia (GC) on kromatografian muoto, joka soveltuu höyrystettävien yhdisteiden analysointiin. GC:a käytetään useimmiten orgaanisten yhdisteiden kvantitatiiviseen analyysiin ja identifioimiseen. Menetelmä vaatii vain noin mikrolitran näytettä. Sen liikkuvana faasina toimii kantajakaasu, joka kantaa höyrystettyä yhdistettä pitkin ohutta kapillaarikolonnia, jonka seinämällä on kerros nestettä tai polymeeriä, joka toimii tekniikan kiinteänä faasina. Kun yhdisteet poistuvat kolonnista, laite havaitsee ja tunnistaa ne. Kiinteä faasi hidastaa näytteen kunkin komponentin kulkua kolonnin läpi, jolloin ne poistuvat eri ajassa (retentioaika).^{19,20}

Kromatografinen data (kromatogrammi) esitetään graafina, jossa detektorin signaali esitetään retentioajan funktiona. Graafilla on spektri, jonka huiput vastaavat kunkin komponentin signaalia sille ominaisella retentioajalla. Vertaamalla tunnettuja standardien kromatogrammeja, voidaan graafilta kvalitatiivisesti paikantaa, mistä yhdisteestä on kyse. Huipun alla oleva pinta-ala on verrannollinen kyseisen komponentin pitoisuuteen. Integroimalla tämä pinta-ala saadaan näytteen analyytin kvantitatiivinen konsentraatio.²⁰

Molekyylin kulkunopeus kolonnin läpi riippuu muun muassa kantajakaasun virtausnopeudesta ja lämpötilasta. Korkeammissa lämpötiloissa yhdisteet eivät kykene adsorboitumaan pysyvään faasiin yhtä vahvasti ja yhdistelmänä nopea virtausnopeus puhaltaa näytteen nopeasti kolonnin läpi. Tällöin detektori ylikuormittuu, ja kromatogrammin huiput asettuvat päällekkäin.¹⁹

3.2.6 Potentiometrinen määrittäminen ioniselektiivisellä elektrodilla

Ioniselektiivinen elektrodi (ISE) on elektrokemiallinen sensori, joka muuntaa liuoksessa tietyn ionin aktiivisuuden sähköiseksi potentiaaliksi. Menetelmällä on laaja pitoisuuden mitta-alue, ppm-pitoisuuksista aina kylläiseen liuokseen asti. Koska mittaus tehdään reaaliajassa, sillä on mahdollista seurata kemiallisia muutoksia, joissa tutkittavaa ionia dissosioituu, assosioituu tai reagoi.²⁵

Ioniselektiivisyys johtuu elektrodin osittain läpäisevästä kalvosta, joka sallii vain tietyn ionin läpikulun. Sähköinen potentiaali syntyy, kun ionit kulkeutuvat kalvon läpi. Laitteistossa on käytössä vertailuelektrodi, jonka potentiaali pysyy vakiona. Potentiaaliero on siis ISE:n ja vertailuelektrodin potentiaalien erotus, ja mitattu potentiaali on noudattaa Nernstin yhtälöä.²⁰ Vaikka elektrodia kutsutaankin selektiiviseksi, on usein olemassa muitakin ioneja, jotka myös tunkeutuvat kalvon läpi.²⁵ Todellisuudessa ISE:n lukeva potentiaali kuvaa myös häiritsevien ionien vaikutuksen yhtälön 5 mukaisesti:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + \sum K_{ij} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right) \quad (4)$$

Tässä Nernstin yhtälön muodossa elektrodi on selektiivinen ionin i suhteen. Alaindeksi j viittaa häiritsevään ioniin. z on ionin varaus. Kokeellisesti määritetty selektiivisyyskerroin K on sitä pienempi, mitä heikompi ionin j häirintä on. E° on elektrodin standardipotentiaali, ja a on ionin aktiivisuus (konsentraatio).

Häiritsevä ioni voi tunkeutua kalvon läpi määritettävän ionin kanssa, aiheuttaen virheellisen potentiaalieron. Toisenlainen häiriömekanismi potentiometriassa on, kun häiritsevä ioni reagoi kiinteään elektrodin kalvomateriaalin kanssa ja muodostaa niukkaliukoisen kerroksen kalvon pinnalle, joka siten estää tutkittavan ionin kulkua.²⁵

4 Epäpuhtausionien määrittymenetelmät

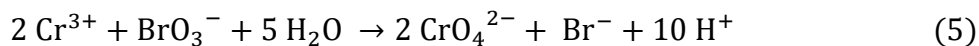
Ionikohtaisissa määrittymenetelmissä on esitetty niiden teorialuontainen tausta sekä joitain huomioitavia asioita, mutta ei näiden yksityiskohtaisia kokeellisia määrittymenetelmiä. Kunkin ionin ensimmäisenä mainittu menetelmä suoritettiin tutkimusprojektissa, jonka yksityiskohtaisempi suoritus on kuvattu tutkielman kokeellisessa osassa.

4.1 Lyijy

Lyijy esiintyy useammassa hapetusluvussa, joista tavanomaisimmin muodoissa Pb(II) sekä Pb(IV). Lyijy saadaan ionimuotoon happojen vesiliuoksissa (HNO₃, HCl, HF), mutta rikkihappoa tulee välttää. Lyijyä sisältävä liuos pysyy stabiilina useimpien metallien läsnä ollessa, mutta neutraalissa vesiliuoksessa lyijy voi muodostaa epäorgaanisten anionien kanssa muun muassa liukenemattomia karbonaatteja, sulfaatteja, sulfiitteja, sulfideja, oksalaatteja ja kromaatteja. Lyijyliuokset pysyvät stabiileina (suhteellisen mittauskelpoisina) kuukausia 2–100 ppb 1 % HNO₃ liuoksissa (LDPE-muovisäiliöissä), ja yli 1 ppm liuokset voivat kestää vuosia.²⁶

AAS soveltuu hyvin lyijyn määrittämiseen. Mittaukseen käytetään tavallisesti aallonpituutta 283,3 nm. Mittaus aallonpituudella 217,0 nm olisi herkempi, mutta tällöin liekkikaasut absorboivat osan lampun säteilystä. Toteamisraja on noin 0,02 mg/l.¹⁸ Lyijyn AAS-määrittymiseen suositellaan käytettävän ilma-asetyleeniliikkiä. Lambert-Beerin lain lineaarisuus pätee noin 20 mg/l asti, joten kalibraatioliuokset on valmistettava vastaavasti ja sen mukaan näytteenkin lyijypitoisuuden tulisi olla kalibraatioalueella. Kalibraatioliuos voidaan valmistaa helposti liukenevasta lyijyn ioniyhdisteestä, kuten lyijy(II)nitraatista. Näytteessä raudan läsnäololla suurissa pitoisuuksissa (>10 000 mg/l) on häiritsevä vaikutus mittaustulokseen.²¹

Lyijyn saostaminen lyijykromaatiksi (reaktioyhtälö 4) on yleinen kvalitatiivinen analyysi lyijylle, mutta soveltuu myös sen kvantitatiiviseen määrittymiseen, olettaen, että lyijyä on näytteessä riittävästi. Saostus saadaan aikaan noin kymmenkertaisessa ylimäärässä kromaattia. Kromaattit ovat yleisesti niukkaliukoisia, joten saostus ei onnistu yksinkertaisesti lisäämällä lyijyionien sekaan jotain kromaattiyhdistettä. Kromaatti saadaan esimerkiksi hapettamalla Cr(III) vahvalla hapettimella. Vesiliuoksessa bromaatti-ioni hapettaa kromin korotetussa lämpötilassa (90–95 °C) vaadittuun kromaattimuotoon reaktioyhtälön 5 mukaisesti.⁵



Pelkistys- ja saostusreaktioiden annetaan tapahtua asetaattipuskuriliuoksessa (6 M etikkahappo, 0,6 M natriumasetaatti), koska siten liuoksen pH ei muutu huomattavasti pelkistyksestä syntyvistä protoneista. Saostusreaktio suosii vain hieman happamia olosuhteita, mutta samalla happamuus estää muiden kromaattien muodostumista.²⁷ Suodatetusta saostumasta saadaan adsorboitunut aines pois pesemällä pienellä määrällä 1 % typpihappoa. Keltaisen saostuman taarausprosessi on suoritettava 120 °C:ssä, jolla haihdutetaan ylimääräinen kosteus.⁵

DAP:n tapauksessa saostusmenetelmä ei ole ihanteellinen, sillä yhdisteen ammonium kilpailee kromin kanssa reaktioyhtälössä 5, kuluttaen hapettavan bromaanin.²⁷ Tällöin ammoniumille voidaan suorittaa erillinen erotusvaihe, tai käyttää niin paljon bromaattia, että ammonium on kulunut. Tosin ammoniumin kilpailevassakin reaktiossa vapautuu protoneja.²⁷

ICP-OES on suotuisa menetelmä useimmille metallisille alkuaineille, sillä mittaus on nopea, ja sitä varten tarvitaan vain liuotettu näyte sekä kalibraatioliuokset. Näytteen pitoisuus pyritään saamaan kalibraatioalueelle. Lyijyn mittausaallonpituutena voidaan käyttää 220,353 nm ja näyte mitataan mieluiten aksiaalisesti. Tällöin vismutti ja niobium saattavat aiheuttaa häiriöitä.²⁶ Tyypillisinä operointiolosuhteina käytetään 18 l/min plasmakaasun virtausnopeutta, 1,4 ml/min näytteensyöttönopeutta sekä plasman ylläpitämiseksi 1200 W radiotaajuista tehoa.²⁸ Lyijyn analyttinen toteamisraja aksiaalisella mittauksella arvioitu olevan 0,006 µg/l,²⁶ ja kvantitatiivinen määritysraja on noin 0,030 mg/l.²⁸

4.2 Rauta

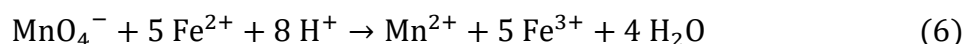
Rauta esiintyy hapetusluvuilla Fe(II) ja Fe(III) tai se voi olla metallisena rautana, eli hapetusluvulla 0. Jotta rauta saadaan ionimuotoon, se tulee liuottaa happoon (HNO₃, HCl, H₂SO₄, HF, H₃PO₄). Liuoksen emäksisyyttä tulee välttää. Liuos pysyy stabiilina useimpien metallien ja epäorgaanisten anionien seurassa happamissa olosuhteissa. Hyvin pienen konsentraation rautaliuokset säilyvät stabiileina enintään kuukausia 1 % HNO₃ liuoksissa (LDPE-muovisäiliöissä), ja yli 1 ppm liuokset vuosia.²⁶

Fe(II) reagoi 1,10-fenantroliinin kanssa muodostaen punertavan oranssin kompleksin (C₁₂H₈N₂)₃Fe²⁺, joka absorboi tehokkaasti säteilyä aallonpituudella 519 nm. Kolorimetristä menetelmää, kuten UV/Vis-spektroskopiaa voidaan siis hyödyntää. Rauta tulee pelkistää

reagoivaan muotoon, eli hapetuslukuun Fe(II) hydroksyyliammoniumkloridilla tai hydrokinonilla, jolloin suurin osa näytteen raudasta saadaan määritettyä kyseisellä menetelmällä. Pelkistyminen ja kompleksoituminen voidaan varmistaa pH-välillä 3–6.²⁹ Raudan UV/Vis-mittauksessa näytteen ja kalibraatioliuosten tulee kuitenkin olla melko pienissä pitoisuuksissa (0,2–1,0 mg/l), koska suuremmat konsentraatiot absorboivat nopeasti kaiken näytteeseen saapuvan valon, eikä tarkkaa transmittanssia täten saada mitattua.¹⁹

AAS yleinen määrittäminen raudalle. Mittauksen aallonpituusvälillä raudan emissiospektissä on yli 3600 viivaa,¹⁸ joista useimmiten hyödynnetään aallonpituutta 248,3 nm. Tällöin Lambert-Beerin lain lineaarisuus pätee konsentraatioon 6 mg/l asti²¹ ja kvalitatiivinen toteamisraja raudalle on 0,005 mg/l.¹⁸ Raudan standardiliuos voidaan valmistaa esimerkiksi liuottamalla rautalankaa typpihappoon.²¹ määrittästä häiritseviä atomeja ovat vahvuusjärjestyksessä Cr, Co, Mn, Pb, Al, Cd, Ba, Bi, Sr, joissa kromilla ja koboltilla on melko merkittävä, ja muilla pienempi vaikutus.³⁰ Dityppioksidi-asetyleeniliekkin käyttö vähentäisi häiriöitä, mutta vuorostaan heikentää mittauksen toistettavuutta. Silikalla (SiO₂) on häiritsevä vaikutus raudan AAS-määrittämiseen. Silikaepäpuhtaus on huomioitava esimerkiksi maanäytteissä, joissa sen pitoisuus on usein suuri. Lisäksi lasiastioista liukenee näytteeseen pieni määrä silikaa. Häiriö on helposti eliminoidavissa lisäämällä näytteeseen kalsiumkloridia.²¹ Tällöin tosin matriisivaikutuksen minimoimiseksi kalibrointiliuoksiin tulee tehdä sama lisäys.

Kaliumpermanganaatti on hapettava yhdiste ja sen vesiliuos on vahvan violetin värinen. Happamissa olosuhteissa permanganaatti hapettaa Fe(II)-ionit muotoon Fe(III), ja pelkistyy itse, kuten reaktioyhtälössä 6 on esitetty. Redox-reaktiosta seuraava ionien muodonmuutos kadottaa permanganaattiliuoksen värin, joten titraus on toimiva menetelmä raudan määrittämiseen.³¹ Metallinen rauta voidaan hapettaa rikkihapolla titraukseen tarvittavaan Fe(II) muotoon reaktioyhtälön 7 omaisesti. Titrauksen päätepiste on saavutettu, kun näyteliuokseen alkaa ilmaantua permanganaattiliuokselle tyypillistä violettiä väriä.



Kaliumpermanganaatti on melko epästabili, se hajoaa herkästi muun muassa valon vaikutuksesta. Näin ollen KMnO₄ -liuoksen tarkka konsentraatio on syytä tarkistaa suorittamalla titraus ensin tunnetulla määrällä rautaa.

4.3 Litium

Alkalimetallina litium luovuttaa mieluusti uloimman elektroninsa, joten ionimuodossa se on Li^+ . Litium liukenee yleisimpien happojen vesiliuoksiin (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HF), ja liuos pysyy stabiilina muiden ionien läsnäolosta riippumatta. Litiumliuosten säilöntäaika on sama kuin lyijyn ja raudan liuksilla.²⁶

Liekkifotometria soveltuu helposti virittyville alkalimetalleille, joten menetelmä on hyvin suotuisa litiumille. Näytteen ja vertailuliuksen litiumpitoisuus tulee olla noin 10 mg/l. Matriisivaikutusten välttäminen on tärkeää, koska joidenkin aineiden, esimerkiksi asetoni-pentanoliseoksen³² tai kloorin läsnäolo vahvistaa litiumin emissiota merkittävästi.

Eräs klassinen menetelmä määrittää litiumin pitoisuus on saostaa se litiumaluminaatiksi noin kymmenkertaisella ylimäärällä natriumaluminaattia. Natriumaluminaattiliuoksen kemiallisen epästabiilisuuden vuoksi se on järkevä valmistaa rinnakkain määrittystä varten kaliumalumiinisulfaatista ja natriumhydroksidista. Reagenssiliuoksen pH tulee säätää arvoon 12,6. Kun happamaan (pH 3,0) näyteliuokseen lisättään natriumaluminaattiliuosta, alkaa muodostua saostumaa. Liuosta kuuluu pitää pH:ssa 12,6, jotta muodostuvan saostuman alkuainesuhteet pysyvät oikeanlaisina. Jääkylmällä vedellä pesun ja kuumennuksen (500–550 °C) jälkeen jäljelle jää punnittavaa litiumaluminaattina $2 \text{LiO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$.⁵

Litium on helposti virittyvä metalli, joten se soveltuu erityisesti ICP-OES:lle. Laitteiston mittauseräparametrit ovat yleensä seuraavat: mittausaallonpituutena käytetään 670,784 nm ja näyte mitataan aksiaalisesti. Arvioitu toteamisraja on tällöin 0,00002 µg/ml, eikä häiritseviä atomeja esiinny useimmissa optiikoissa.²⁶ Plasmakaasun virtausnopeus asetetaan lukemaan 15 l/min ja näytteensyöttönopeus arvoon 0,8 ml/min. Menetelmää voidaan käyttää alhaisimmillaan jopa 3 µg/l litiumin pitoisuusmittauksiin.³³

4.4 Sulfaatti

Sulfaatti-ioni SO_4^{2-} on työn kannalta poikkeuksellisin, sillä se moniatominen anioni, koostuen yhdestä rikki- ja neljästä happiatomista, muiden ollessa yksiatomisia kationeja. Näin ollen se sulkee pois useimmat spektrometriset menetelmät (suorana määrittämisinä), mutta toisaalta avaa mahdollisuudet erilaisiin analyyseihin.

Bariumsulfaatti on veteen hyvin niukkaliukoinen suola, joten sulfaatin pitoisuus voidaan määrittää saostamalla se bariumsulfaatiksi reaktioyhtälön 8 mukaisesti:



Liuoksessa keraasaostuu muiden kationien sulfaatteja ja bisulfaatteja, joten näyte täytyy esikäsitellä, mikäli häiritseviä ioneja esiintyy suurissa määrin. Happamat olosuhteet estävät osittain muiden bariumsuolojen muodostumisen ja suolahapon läsnäolo auttaa muodostamaan tiheämpää saostumaa, joka on siten helpompi suodattaa. Kolmiarvoiset kationit muodostavat hydrolyysissä positiivisesti varautuneita suoloja, jotka adsorboituvat voimakkaasti negatiivisesti varautuneeseen bariumsulfaattiin. Mikäli Fe^{3+} ja Pb^{2+} ioneja on liiallisesti, keraasaostuminen estetään kompleksoimalla ne EDTA:lla. Vaihtoehtoisesti näyte voidaan kuljettaa ioninvaihtohartsin läpi. Saostusreagenssin (BaCl_2) nopea lisääminen tai nopea saostusreaktio vähentää myös okklusiota. Suodatinpaperiin jää aina tuotetta, joten vähäisen tuotteen tarkkaa punnitusta varten suodatin täytyy polttaa varovasti ja liekittömästi. Poltosta jää kuitenkin hieman hiiltä, joka voi pelkistää tuotteen sulfidiksi, jos näyte ei saa riittävää ilmanvaihtoa. Korkealla lämpötilalla (900–1100 °C) voidaan polttaa edellisessä poltossa syntyneen hiilen, osan keraasaostuneista saostumista ja haihduttaa mahdollisen kideveden. Bariumsulfaatti ei itse kuitenkaan hajoa, kuin vasta 1400 °C:ssa.^{5,17}

Kaasukromatografia ei suoraan sovellu ionien analysointiin, vaan sulfaatti tulee saattaa yhdisteeksi. Sulfaatti voidaan esimerkiksi pelkistää vetysulfidiksi, tai siitä voidaan muodostaa trimetyylisilyylijohtannainen (TMS). Pelkistys tehdään lisäämällä näyteliuokseen 20 % SnCl_2 -liuosta vahvassa ortofosforihapossa lämpötilassa 250–317 °C. Näyte syötetään laitteelle käyttäen pysyvänä faasina silikageeliä ja kantajakaasuna vetyä. Vetysulfidi on varsin myrkyllinen kaasu, joten vaihtoehtoinen TMS-johdannainen voidaan muodostaa antamalla sulfaatin ammoniumsuolan reagoida bis(TMS)-trifluoroasetamidin kanssa dimetyyliformamidiliuotuksessa 25 °C:ssä. Bis(TMS)-sulfaatti höyrystyy 90 °C:ssä ja mittaus on suoritettavissa 70–150 °C:ssä.¹⁷

Sulfaatti on vielä määritettävissä esimerkiksi potentiometrisesti ioniselektiivisellä elektrodilla. Potentiometriassa mitattu potentiaali on verrannollinen tutkittavan aineen konsentraation logaritmiin (yhtälö 4), joten kalibraatioliuokset tulee valmistaa kymmenyksen toistaan laimeammaksi (esimerkiksi sarja 0,1 M, 0,01 M, 0,001 M ja 0,0001 M).

Sathyapalan et al.³⁴ ovat valmistaneet elektrodikalvon, jolla on korkea selektiivisyys sulfaattia kohtaan. Kalvomateriaalina toimi yhdiste 2,2'-((1E,11E)-2,5,8,11-tetraatsadodeka-1,11-dieeni-1,12-diyli)bis(4-nitrofenoli). Sulfaatin toteamisrajaksi heidän elektrodillaan todettiin jopa 10^{-7} M. Edellistä esimerkkiä lukuun ottamatta, puhtaasti sulfaattiselektiivisten elektrodien valmistus on kuitenkin ollut pitkälti epäonnistunutta.³⁵ Vaihtoehtoisesti sulfaatin pitoisuus on määritettävissä epäsuorasti potentiometrisellä titrauksella, hyödyntäen sulfaatin saostumista esimerkiksi lyijy- tai bariumsulfaatiksi ja käyttäen lyijy- tai bariumselektiivistä elektroodia. Lyijyn tai bariumin aktiivisuus alenee saostuman muodostuttua, mistä syntyy mitattava potentiaaliero.^{17,36}

KOKEELLINEN OSA

5 Epäpuhtauksien määrittäminen

Tutkielman kokeellisessa osassa edeltäviä määrittämenetelmiä toteutettiin laboratoriotiloissa. Projekti on järjestetty siten, että lähes minkä tahansa tuntemattoman DAP-näytteen Pb-, Fe-, Li- ja SO₄-pitoisuudet ovat selvitettävissä noudattamalla seuraavia työmenetelmiä. Vieraiden epäpuhtauksien läsnäolo tosin saattaa vaatia ylimääräisiä esikäsitteilyjä. Työssä käytetyt reagenssit ja niiden tiedot on koottu taulukkoon 1. Yleiseen punnitsemiseen käytettiin vaakaa Radwag AS 220/C/2, jonka tarkkuus oli 0,1 mg.

Taulukko 1: Reagenssitiedot

| Yhdisteen nimi | Kemiallinen kaava | Valmistaja | Puhtausaste % tai pitoisuus M |
|----------------------------------|---|--------------------|-------------------------------|
| Ammoniumvetyfosfaatti | (NH ₄) ₂ HPO ₄ | Merck | > 99 % |
| Rautajauhe | Fe | Fluka | > 99 % |
| Lyijymonoksidi | PbO | Merck | > 99 % |
| Litiumsulfatti mono-hydraatti | Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O | Baker Analyzed | ~ 99,98 % |
| Lyijy(II)nitraatti | Pb(NO ₃) ₂ | Merck | > 99,5 % |
| Typpihappo | HNO ₃ | Valmiina osastolla | ≤ 14 M |
| Vetykloridihappo | HCl | Valmiina osastolla | 2–12 M |
| 1,10-fenantroliinimono-hydraatti | C ₁₂ H ₈ N ₂ ·H ₂ O | Valmiina osastolla | 0,25 %* |
| Hydroksyyliammonium-kloridi | HONH ₂ ·HCl | Valmiina osastolla | 10 %* |
| Natriumasettaatti | CH ₃ COONa | Valmiina osastolla | 2 M |
| Bariumkloridi | BaCl ₂ | Valmiina osastolla | 0,5 M |

*: prosenttinen vesiliuos

Työssä tarkasteltiin noin 95 % puhdasta ammoniumvetyfosfaattia. Loput 5 % epäpuhtautta ovat peräisin raudan, lyijyn, litiumin ja sulfaatin yhdisteistä, jotka voivat olla oksideina, hydroksideina, tai seoksissa esiintyvien ionien eri kombinaatioina, ioniyhdisteinä, kuten osoitettu taulukossa 2. Lisäksi Fe ja Pb voivat esiintyä metallisina epäpuhtauksina. Taulukon kaikki muodot eivät kuitenkaan ole käytännössä mahdollisia. Esimerkiksi metallinen litium ja litiumoksidi reagoivat herkästi veden kanssa muodostaen litiumhydroksidia. Lisäksi jotkin ioniyhdisteet ovat saatavilla vain kidevedellisinä. Projektissa ei siis huomioida vieraita epäpuhtauksia, ellei niistä koidu merkittävää häiriötä.

Minkä tahansa tuntemattoman näytteen analyysiä varten kannattaa ensin suorittaa testejä, joilla selvitetään mitä näyte voisi sisältää. Kun näytteen sisältö saadaan arvioitua melko suurella luottamuksella, voidaan sen perusteella valmistaa vertailunäyte, jonka tarkat koostumukset tunnetaan. Näin ollen analyysistä voidaan tarkastella rinnakkain, ja menetelmän tarkkuutta ja täsmällisyyttä voidaan siten validoida.

Tuntematon analysoitava DAP-suolanäyte jauhettiin homogeeniseksi, ja sille suoritettiin liukoisuustesti. DAP liukenee hyvin veteen ja happoon, mutta epäpuhtausionien eri yhdisteiden liukenevuudet ovat olosuhteista riippuvaisia. Testissä tarkasteltiin, liukeneeko näyte kylmään tai kuumaan liuottimeen, joita olivat vesi, vahva ja laimea vetykloridihappo (12 M ja 2,5 M) sekä vahva ja laimea typpihappo (14 M ja 2,5 M). Liukoisuustestissä havaittiin, että kaikki aines liukeni kuumaan laimeaan typpihappoon. Muissa tapauksissa huomattiin liukenematonta tumman harmaata ainetta koeputkien pohjalla. Liukenematonta keltaista ainetta havaittiin vesi-, laimeista HCl-liuoksista sekä laimeasta kylmästä typpihaposta. Vahvat HCl-liuokset värjäntyivät keltaisiksi. Tarkastelemalla taulukon 2 ioniyhdisteiden vesi- ja happoliukoisuuksia sekä niiden ulkonäköä, ja vertaamalla näitä kokeellisiin havaintoihin, tehtiin johtopäätökset, että tuntematon suolaseos sisältää mahdollisesti metallista rautaa jauheena, lyijymonoksidia sekä litiumsulfaattia.

Taulukko 2: Epäpuhtausionien mahdolliset muodot suolaseoksessa. Saavuttamattomissa olevat ja epäolennaiset ioniyhdisteet on merkitty viivalla

| Kationi | Anioni | | | |
|------------------------------|--|---|--------------------------------|---------------------|
| | HPO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | O ²⁻ | OH ⁻ |
| NH ₄ ⁺ | (NH ₄) ₂ HPO ₄ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | - | - |
| Li ⁺ | Li ₂ HPO ₄ | Li ₂ SO ₄ | - | LiOH |
| Fe ²⁺ | FeHPO ₄ | FeSO ₄ | FeO ₂ | Fe(OH) ₂ |
| Fe ³⁺ | - | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe(OH) ₃ |
| Pb ²⁺ | PbHPO ₄ | PbSO ₄ | PbO | Pb(OH) ₂ |
| Pb ⁴⁺ | - | - | PbO ₂ | - |

Tuntemattoman suolaseoksen päätellyn koostumuksen perusteella valmistettiin noin 20 grammaa vastaavanlaista vertailusuolaa sekoittamalla huhmareessa homogeeniseksi 19,2681 g (NH₄)₂HPO₄, 0,2598 g rautajauhetta, 0,2753 g PbO ja 0,5227 g Li₂SO₄ · H₂O. Näin ollen pääsuolan (DAP) massaprosentiksi (m-%) koko vertailusuolasta saatiin 94,796 %, raudalle 1,278 %, lyijylle 1,257 %, litiumille 0,2790 % ja sulfaatille 1,930 %. Vertailusuolan liukenevuus varmistettiin vielä kuumaan laimeaan typpihappoon, sillä ionikohtaisia määrityksiä varten, näyte täytyy mitä useimmiten liuottaa kyseiseen liuottimeen.

Projektin määritysmenetelmät suoritettiin ensin vertailusuolalle kolmessa rinnakkaismäärityksessä. Kun vertailusuolan mitattu pitoisuus (keskiarvo) erosi todellisesta arvosta alle viisi prosenttia, katsottiin menetelmän olevan kelpoinen tuntemattomalle suolaseokselle, jolle myös toistettiin kolme vastaavaa rinnakkaismääritystä. Kukin ioni määritettiin tutkielman kirjallisen osan kolmesta etsitystä menetelmästä vain yhdellä, ja mikäli se ei onnistunut, muut kaksi toimivat varasuunnitelmina.

5.1 Lyijyn AAS -mittaus

Mittausta varten valmistettiin kalibraatiosarja väliltä 5–20 mg/l. Ensin lyijyn 1000 mg/l kanta-liuos valmistettiin liuottamalla 1,5987 g lyijy(II)nitraattia yhteen litraan 1 % typpihappoa. Tästä tehtiin 50 mg/l välilaimennos, joka täytettiin ionivaihdetulla vedellä. Lopuksi pipetoimalla 10, 20, 30 ja 40 ml, ja liuottamalla ne 100 millilitraksi 1 % typpihapolla saatiin vastaavasti 5, 10, 15 ja 20 mg/l kalibraatioliuokset. Nollaliuoksena toimi 1 % HNO₃. Lyijyn laskettu massa-prosentti vertailusuolassa oli 1,257 %, joten noin 0,1 g suolaa täytyi liuottaa 100 ml kuumaan 1 % typpihappoon, jotta saatiin noin 12 mg/l lyijyn näyteliuos.

Lyijyn pitoisuus määritettiin PerkinElmer AAnalyst 400 -spektrometrillä, jolla käytettiin aallonpituutta 283,31 nm sekä ilma-asetyleenili liekkiä. Laitteen optisen raon leveys oli 2,7 nm ja raon pituus oli 1,05 mm. Kalibraatioliuosten korrelaatiokertoimeksi saatiin 0,998391. Mittausten tulokset on esitetty taulukossa 3 sekä liitteessä 1. Taulukossa mitattu lyijypitoisuus vastaa laitteen kolmen mittaustoiston keskiarvoa.

Taulukko 3: Lyijyn AAS- määrittämisen tulokset.

| Näyte | Massa (g) | Laskettu Pb pitoisuus (mg/l) | Mitattu Pb pitoisuus (mg/l) | Mittauksesta laskettu m-% |
|-----------------|-----------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Vertailusuola 1 | 0,0996 | 12,52 | 12,36 | 1,2410 |
| Vertailusuola 2 | 0,1008 | 12,67 | 13,08 | 1,2976 |
| Vertailusuola 3 | 0,1013 | 12,74 | 13,12 | 1,2952 |
| | | | Keskiarvo | 1,2779 |
| | | | Keskihajonta | 0,0320 |
| Analysoitava 1 | 0,0992 | - | 10,42 | 1,0504 |
| Analysoitava 2 | 0,0999 | - | 10,91 | 1,0921 |
| Analysoitava 3 | 0,1030 | - | 10,98 | 1,0660 |
| | | | Keskiarvo | 1,0695 |
| | | | Keskihajonta | 0,0211 |

Vertailusuolan pyöristetyksi massaprosentiksi saatiin siis $(1,28 \pm 0,04) \%$, kun tämän laskettu massaprosentti oli $1,257 \%$. Vertailusuolan tapauksessa keskihajonta oli suurempi, eli tulosten välistä heittoa oli suhteessa hieman enemmän. Rinnakkaismääritysten tulosten keskiarvona saatiin analysoitavan suolan lyijyn massaprosentiksi $(1,07 \pm 0,03) \%$.

5.2 Raudan UV/Vis -mittaus

UV/Vis -mittausta varten tarvittiin kalibraatiosarja. 500 mg/l raudan perusliuoksesta laimennettiin 0,2, 0,5 ja 1,0 mg/l liuokset 50 ml mittapulloihin. Mitattavat suolanäytteet punnittiin ja liuotettiin 100 ml 2 % typpihappoon, josta pipetoitiin automaattipipetillä 3,4 ml 50 ml mittapulloon. Näin ollen vertailusuolan näytteet olivat kalibraatiovälillä, ja voidaan arvioida, että analysoitavan suolan näytteetkin ovat tällä välillä. Nollanäytteeseen, kalibraatioliuoksiin, sekä mitattaviin näytteisiin lisättiin 5 ml 10 % hydroksyyliammoniumkloridin vesiliuosta. Liuosten pH säädettiin välille 5–6 natriumasetatin 2 M liuoksella. Lopuksi lisättiin 4 ml värjäysreagenssia, 1,10-fenantroliinimonohydraatin 0,25 % vesiliuosta, ja vasta näiden lisäysten jälkeen liuokset laimennettiin merkkiviivaan asti ionivaihdetulla vedellä. Liuoksia sekoitettiin huolellisesti jokaisella lisäyksellä ja niiden annettiin seistä vähintään 10 minuuttia, varmistaen, että kaikki rauta oli pelkistynyt ja kompleksoitunut.

Mittaus suoritettiin PerkinElmer Lambda 25 -spektrofotometrillä. Absorbanssi mitattiin 519 nanometrin aallonpituudella. Standardiliuosten kalibraatiosuoran korrelaatiokertoimeksi saatiin 0,999548. Vertailusuolalle ja analysoitavalle suolaseokselle tehtiin kolme rinnakkaismäärittystä, joiden tulokset on esitetty taulukossa 4 sekä liitteessä 2. Mitattu rautapitoisuus vastaa laitteen kolmen mittaustoiston (replikaatin) keskiarvoa.

Taulukko 4: Raudan UV/Vis- määrittelyn tulokset.

| Näyte | Massa (g) | laskettu Fe pitoisuus (mg/l) | Mitattu Fe pitoisuus (mg/l) | Mittauksesta laskettu m-% |
|-----------------|--------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Vertailusuola 1 | 0,0501 | 0,4354 | 0,4467 | 1,3112 |
| Vertailusuola 2 | 0,0560 | 0,4867 | 0,4831 | 1,2686 |
| Vertailusuola 3 | 0,0497 | 0,4320 | 0,4465 | 1,3212 |
| | | | Keskiarvo | 1,3003 |
| | | | Keskihajonta | 0,0279 |
| Analysoitava 1 | 0,0448 | - | 0,4201 | 1,3790 |
| Analysoitava 2 | 0,0342 | - | 0,2531 | 1,0883 |
| Analysoitava 3 | 0,0492 | - | 0,4264 | 1,2745 |
| | | | Keskiarvo | 1,2473 |
| | | | Keskihajonta | 0,1472 |

Vertailusuolan raudan pyöristetyksi massaprosentiksi määritettiin siis $(1,30 \pm 0,03) \%$, tämän lasketun massaprosentin ollessa 1,278 %. Rinnakkaismäärittelyjen tulosten keskiarvona saatiin analysoitavan suolan raudan massaprosentiksi $(1,25 \pm 0,15) \%$.

5.3 Litiumin FES -mittaus

Litiumin pitoisuus määritettiin liekkifotometrialla. Mittausta varten valmistettiin litiumin 10 mg/l vertailuliuos. 0,0927 g litiumsulfaatin monohydraattia liuotettiin 100 ml vettä. Laimentamalla edelleen 10 ml tätä 100 millilitraksi 2 % typpihapolla saatiin tarvittu vertailuliuos (10,05651 mg/l Li). Suolanäyte liuotettiin 50 ml laimeaan typpihappoon kuumentuen. Huoneenlämpöisenä, siitä pipetoitiin 20 ml ja laimennettiin 100 ml typpihappoon. Näin ollen näytteen pitoisuus vastasi karkeasti vertailulioksen pitoisuutta. Näytteet oli syytä valmistaa välilaimennoksen kautta, koska litiumin osuus oli erityisen alhainen, heterogeenisuus suolassa johtaa herkästi mittausvirheisiin.

Mittaus suoritettiin Sherwood Model 420 -liekkifotometrillä, jolle kalibraatiosarjan sijasta syötetään vain yksi vertailuliuos (nk. yhden standardin kalibrointi). Fotometri lukee vertailulioksen emission vahvuudeksi arvon 80. Tätä arvoa verrataan näytteen emission intensiteettiin, josta saadaan lineaarisesti näytteen pitoisuus. FES-mittauksen tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5: Litiumin liekkifotometrian tulokset

| Näyte | Massa (g) | Laskettu Li pitoisuus (mg/l) | Laitteen tulos | Mitattu Li pitoisuus (mg/l) | mittauksesta laskettu m-% |
|-----------------|-----------|------------------------------|----------------|-----------------------------|---------------------------|
| Vertailusuola 1 | 0,7490 | 8,3582 | 61,4 | 7,7184 | 0,2576 |
| Vertailusuola 2 | 0,7691 | 8,5825 | 68,4 | 8,5983 | 0,2795 |
| Vertailusuola 3 | 0,7721 | 8,6160 | 70,7 | 8,8874 | 0,2878 |
| | | | | Keskiarvo | 0,2750 |
| | | | | Keskihajonta | 0,0156 |
| Analysoitava 1 | 0,6785 | - | 89,1 | 11,2004 | 0,4127 |
| Analysoitava 2 | 0,6151 | - | 82,1 | 10,3205 | 0,4195 |
| Analysoitava 3 | 0,5825 | - | 78,8 | 9,9057 | 0,4251 |
| | | | | Keskiarvo | 0,4191 |
| | | | | Keskihajonta | 0,0062 |

Litiumkonsentraation arvoksi vertailusuolassa saatiin ($0,28 \pm 0,02$) %, kun tämän laskettu massaprosentti oli 0,2790 %. Rinnakkaismääritysten tulosten keskiarvona saatiin analysoitavan suolan litiumin massaprosentiksi ($0,419 \pm 0,007$) %.

5.4 Sulfaatin gravimetrinen määrittäminen

Suolanäyte liuotettiin typpihappoon ja laimennettiin noin 200 millilitraksi, johon lisättiin millilitra väkevää HCl. Liuosta kuumennettiin lähes kiehumispisteeseen, jonka jälkeen lisättiin byretillä nopeasti noin 12 ml 0,2 M BaCl₂ liuosta. Valkoisen saostuman muodostumisessa meni hetken aikaa. Saostuman muodostuminen varmistettiin kuumentamalla sitä noin tunnin ajan ja jätettiin yön yli viilentymään. Saostuma suodatettiin antamalla liuoksen painua Whatman 40 suodatinpaperin lävitse. Jäljelle jäänyt saostuma pestiin kuumalla ionivaihdetulla vedellä. Kosteaa suodatinpaperia puristettiin pallomaiseksi ja kuivatettiin taarusupokassa liekin alla. Näytettä laskettiin asteittain lähemmäs liekkiä niin kauan, kunnes hiiltynyt paperi oli pääosin kadonnut upokkaasta. Poltto suoritettiin varovasti siten, ettei upokkaan sisältö syttynyt palamaan. Paperi syttyi kuitenkin kahdessa erillisessä tapauksessa lyhyeksi aikaa, joka saattoi mekaanisesti johtaa saostuman menetykseen. Lopuksi upokasta sisältöineen kuumennettiin vielä 900 °C:ssa (uuni Nabertherm D-2904), annettiin viilentyä ja punnittiin. Taarusprosessia

toistettiin, kunnes upokkaan ja saostuman yhteinen massa poikkesi enintään 0,001 g. Gravimetrisen analyysin tulokset on koottu taulukkoon 6.

Taulukko 6: Sulfaatin saostuksen tulokset

| Näyte | Näytteen massa (g) | BaSO ₄ saostuman massa (g) | m-% (SO ₄) |
|-----------------|-----------------------|--|---------------------------|
| Vertailusuola 1 | 1,3427 | 0,0741 | 2,2715 |
| Vertailusuola 2 | 1,3662 | 0,0581 | 1,7504 |
| Vertailusuola 3 | 1,3956 | 0,0634 | 1,8699 |
| | | Keskiarvo | 1,9639 |
| | | Keskihajonta | 0,2730 |
| Analysoitava 1 | 1,4025 | 0,1355 | 3,9766 |
| Analysoitava 2 | 1,3648 | 0,1138 | 3,4320 |
| Analysoitava 3 | 1,3859 | 0,1340 | 3,9797 |
| | | Keskiarvo | 3,7961 |
| | | Keskihajonta | 0,3153 |

Sulfaatin gravimetrisestä analyysistä vertailusuolassa saatiin massaprosentin arvoksi ($2,0 \pm 0,3$) %, kun sen todellinen massaprosentti oli 1,930 %. Yksittäisten tulosten välillä esiintyi kuitenkin merkittävää heittoa, jotka johtivat poikkeuksellisen korkeaan keskihajontaan. Analysoitavan suolan sulfaatin massaprosentiksi saatiin ($3,8 \pm 0,4$) %, jossa on myös huomattavan korkea keskihajonta.

6 Tulokset

Tutkimusprojektin pyöristetyt tulokset, menetelmien tarkkuudet ja suhteelliset keskihajonnat on vielä koottuna taulukkoon 7. Tarkkuudella tarkoitetaan, kuinka monta prosenttia mittausta poikkeaa todellisesta arvosta. Suhteellisella keskihajonnalla tarkoitetaan yksittäisten mittausten keskinäistä eroavuutta. Molemmat toivotaan saada mahdollisimman alhaiseksi.

Taulukko 7: Tulos ja menetelmän tarkkuus sekä suhteellinen keskihajonta (RSD)

| | Menetelmä | Ioni | m-% | Tarkkuus (%) | RSD (%) |
|-----------------------|-----------|-----------------|---------------|--------------|---------|
| Vertailu- suola | AAS | Pb | 1,28 ± 0,04 | 1,6 | 2,5 |
| | UV/Vis | Fe | 1,30 ± 0,03 | 1,7 | 2,1 |
| | FES | Li | 0,28 ± 0,02 | 1,4 | 5,7 |
| | Saostus | SO ₄ | 2,0 ± 0,3 | 1,7 | 13,9 |
| Analysoitava suola | AAS | Pb | 1,07 ± 0,03 | - | 3,0 |
| | UV/Vis | Fe | 1,25 ± 0,15 | - | 11,8 |
| | FES | Li | 0,419 ± 0,007 | - | 1,5 |
| | Saostus | SO ₄ | 3,8 ± 0,4 | - | 8,3 |

Alkuun huomattiin, että valmistetun vertailusuolan fysikaaliset ominaisuudet eivät täysin vastanneet analysoitavan suolan ominaisuuksia. Valmistettu suola tarttui helpommin pullon seinämiin, kun taas analysoitava suola liikkui selkeästi sujuvammin. Vertailusuola oli myös hieman kellertävämpää. Seosten koostumuksissa oli siis joitain eroja.

Analysoitavassa suolanäytteessä litiumia oli noin puolet enemmän, mutta sulfaattia kaksinkertaisesti enemmän kuin vertailusuolassa. Tästä voidaan päätellä, että analysoitava näyte sisälsi litiumsulfaatin lisäksi jotain tai joitain muita taulukon 2 sulfaattiyhdisteitä. Litiumin osuus jäi vääjäämättäkin alhaiseksi, koska litiumsulfaatin monohydraatissa litiumin massaosuus on vain alle 11 %. Mikäli yhdistettä olisi lisätty enemmän, sulfaatin osuus olisi puolestaan kasvanut hyvin suureksi.

Raudan UV/Vis -määrityksessä näytteitä punnittiin hyvin vähän, ettei välilaimennoksia tarvinnut tehdä. Virhe voi johtua, jos suolaseoksesta poimittu kohta oli jokseenkin heterogeeninen. Pienen ainemäärän käsittelyssä näytettä menee myös herkästi hukkaan, kun sitä jää esimerkiksi suppilon tai mittalasin suuhun. Vastaavasti alle 5 ml pipetointeja ei suositella, koska pipettkään ei ole täysin tarkkoja ja nestettä jää aina hieman niiden seinämiin. Työn pienin pipetointi oli tilavuudeltaan 3,4 ml. Myös litiumin määrityksen ensimmäisessä yrityksessä punnittiin pienet määrät suolaa, eikä siksi saatu odotettuja tai toistettavia lukemia. Toisella yrityksellä tulokset saatiin realistisimmiksi.

Klassisen menetelmän heikkous pienille pitoisuuksille nousi esille sulfaatin saostusmäärityksessä. Määritys vaati eniten näytettä ja aikaa, ja arvojen välillä oli suurinta heittoa. Isojen (noin 43–51 g) upokkaiden taarausvaihe on hankala suorittaa täsmällisesti ja se oli aikaa kuluttavaa, eikä sitä suoritettu tarpeeksi kärsivällisesti.

Koska projekti suoritettiin 18 päivän sisällä, varastoitujen näytteiden ja liuosten mittauskelpoisuus ja puhtaus saattoi heiketä. Säilytyksen aikana liuksissa voi tapahtua muun muassa saostumista, adsorptiota säilytysastian seinämiin, osittaista haihtumista ja kemiallista hajoamista.¹⁸ Kiinteät näytteet voivat hajoamisen lisäksi imeä itseensä ilman kosteutta tai muita ilman partikkeleita. Tosin näytteet säilytettiin suljetuissa, UV-valolta suojatuissa pulloissa, joten pitkä säilöntäaika ei varmaan aiheuttanut merkittävää virhettä.

7 Yhteenveto

Hivenaineanalyysiin on käytettävissä laaja valikoima analyysimenetelmiä, joista vain muutamaan perehdyttiin tässä tutkielmassa. Lannoitelaatuisen ammoniumvetyfosfaatin epäpuhtausionien pitoisuudet määritettiin tutkimusprojektissa. Projektissa valmistettiin ensin tuntemattoman DAP-näytteen kaltainen vertailuseos testaamalla sen liukoisuuksia. Vertailusuolan avulla voitiin siten tarkastella menetelmien tarkkuutta. Lyijyn pitoisuus määritettiin atomiabsorptiospektrometrialla, rauta UV/Vis- spektrofotometrialla, litium liekkifotometrialla ja sulfaatti klassisella saostuksella bariumsulfaatiksi.

Vertailunäytteen jokainen analyysi saatiin kiitettävälle tarkkuudelle (taulukko 7), joten tuntemattoman näytteen tuloksetkin voidaan arvioida olevan melko tarkkoja. Toisaalta joissain määrittelyssä esiintyi kuitenkin huolestuttavasti hajontaa, alimmillaan 1,5 % (analysoitavan suolan FES-määrittelyssä), ja enintään jopa 13,9 % (vertailusuolan sulfaatin saostuksessa). Korkeampi hajonta tarkoittaa menetelmän heikompaa toistettavuutta. Suuremmalla osalla mittauksista saatiin kuitenkin hyväksyttävää täsmällisyyttä. AAS- sekä FES-mittaukset osoittautuivat projektissa hyvin luotettaviksi, kun taas klassisena menetelmänä sulfaatin saostuksen tulokset vaihtelivat suuresti, joten epäpuhtauspitoisuuksilla saostaminen ei vaikuta olevan suotuisin vaihtoehto. UV/Vis -määrittelysten suhteellinen keskihajonta oli vertailusuolan tapauksessa hyvä, mutta analysoitavan suolan tapauksessa hyvin korkea, mikä voi johtua muun muassa näytteen heterogeenisuudesta tai matriisien erilaisuuksista.

Sattumalta projektin näytteet eivät vaatineet erillisiä esikäsittelyjä tai muiden epäpuhtauksien poistoja ennen varsinaisia määrittelyksiä, sillä niistä ei koitunut liiallista virhettä. Voidaan sanoa, että menetelmät oli hyvin valittu. Tilanne ei kuitenkaan usein ole yhtä ideaalinen, vaan monikomponenttisen näytteen analyysi vaatii monesti ylimääräistä esikäsittelyä.

Analyttisessä kemiassa huolellisuus, kärsivällisyys ja täsmällisyys ovat ratkaisevia tekijöitä. Pienen näytekoon parissa työskentely tai selektiivisyyden parantaminen usein heikentää määrittelyksen täsmällisyyttä. Analyysin hinnan ja ajan minimoiminen taas saattaa madaltaa mittauksen tarkkuutta. Tuloksen virhe on aina useamman tekijän yhtenäinen kulminaatio, jota voidaan välttää vain tiettyyn rajaan asti. Instrumentit perustuvat aineiden eri ominaisuuksien mittaamiseen ja periaatteisiin, ja ne vaihtelevat muun muassa optisten, mekaanisten ja sähköisten järjestelmiensä ominaisuuksissa, joten ne ikään kuin tulkitsevat näytteen eri tavalla.

Association of Official Agricultural Chemists (AOAC) on virasto, joka julkaisee kontaminaation standardisoituja määritysmenetelmiä muun muassa lannoitteissa, elintarvikkeissa ja monessa muussa tuotteessa.³⁷ Määritysmenetelmät ovat suunniteltu lisäämään tulosten toistettavuutta ja luotettavuutta. Suomessa lannoitevalmisteiden valvonnasta vastaavat muun muassa maa- ja metsätalousministeriö,³⁸ Suomen Standardisoimisliitto sekä Ruokavirasto,³⁹ jotka pitkälti noudattavat AOAC:n virallisia menetelmiä. Muita menetelmiä ei kuitenkaan tulisi poisulkea, vaikkei ne vastaisivatkaan toisten menetelmien tarkkuuksia ja etuja. Kullakin menetelmällä on omat uniikit etunsa ja oma paikkansa analyttisessä kemiassa, ja antavat kemistille mahdollisuuden lähestyä analyysiä lukuisin eri tavoin. Jotkin menetelmät antavat myös enemmän informaatiota irti mittauksesta kuin toiset. Pitoisuuden lisäksi voidaan esimerkiksi seurata reaktion kulkua, määrittää yhdisteen rakennetta tai vaikka selvittää analyytin isotooppinen koostumus. Menetelmät ovat toki käytettävissä muillekin, kuin vain työn keskeisessä asemassa oleville ioneille, ja sisällönanalyysin kohteena voi olla käytännössä mikä tahansa muu yhdiste tai seos, olettaen, että mittaukseen vaikuttavat häiritsevät tekijät on huomioitu tai korjattu.

Kirjallisuusluettelo

1. Abdin, A. Y.; Yeboah, P. ja Jacob, C., Chemical Impurities: An Epistemological Riddle with Serious Side Effects, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2020**, *17*, 1030–1043.
2. Lannoitevalmistelaki, 2006/539, <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20060539> (18.2.2022).
3. Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-hill, New York, 2003, ss. 42.
4. CF industries, Material Safety Data Sheet, https://www.uww.edu/apps/riskmanagement/msds/diammonium_phosphate-dap-cf_industries_11.25.85.pdf (17.2.2022).
5. Jeffery, G.; Bassett, J.; Mendham, J. ja Denney, R., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5. painos, Longman Scientific & Technical, New York, 1989, ss. 115-493.
6. IPNI, Nutrient Source Specifics, [http://www.ipni.net/publication/nss.nsf/0/66D92CC07C016FA7852579AF00766CBD/\\$FILE/NSS-17%20Diammonium%20Phosphate.pdf](http://www.ipni.net/publication/nss.nsf/0/66D92CC07C016FA7852579AF00766CBD/$FILE/NSS-17%20Diammonium%20Phosphate.pdf) (10.3.2022).
7. Adams, E.; Williamson, E.; Carson, P. ja Gelderman, R., Fertilizer Facts, *SDSU Extension Fact Sheets*, **1977**, 1437.
8. Laitinen, J.; Riistama, K. ja Vuori, M., *Suomen kemianteollisuus*, Chemas, Helsinki, 2003, ss. 116–122.
9. United States Environmental protection agency, Nitrification, https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/nitrification_1.pdf (10.3.2022).
10. Pratt, C., Chemical Fertilizers, *Sci. Am.*, **1965**, *212*, 62–72.
11. Barker, A., Fertilizers, *Encyclopedia of Analytical Science*, **2019**, *1(3)*, 134–144.
12. Wade, K., Nutrient Imbalances, <https://plantprobs.net/plant/nutrientImbalances> (12.3.2022).
13. Sharma, P. ja Dubey, R., Lead toxicity in plants, *Braz. J. Plant Physiol.*, **2005**, *17*, 35–52.

14. Rosen, C., *Lead in the Home Garden and Urban Soil Environment Sources of Lead in the Environment*, University of Minnesota, St. Paul, 2002.
15. Shahzad, B.; Tanveer, M.; Hassan, W.; Shah, A.; Anjum, S.; Cheema, S. ja Ali, I., Lithium toxicity in plants: Reasons, mechanisms and remediation possibilities – A review, *Plant Physiol. Biochem.*, **2016**, *107*, 104–115.
16. Uchida, R. ja Silva, J., Essential Nutrients for Plant Growth: Nutrient Functions and Deficiency Symptoms, *Plant Nutrient Management in Hawaii's Soils, Approaches for Tropical and Subtropical Agriculture*, **2000**, 31–55.
17. Williams, W., *Handbook of anion determination*, Butterworths, Bath, 1979, ss. 531-563.
18. Lindsjö, O. ja Riekkola, M., *Atomiabsorptiospektrometria*, Teknillisten tieteiden akatemia, Helsinki, 1976.
19. Robinson, J.; Frame, E. ja Frame, G., *Undergraduate Instrumental Analysis*, 7. painos, CRC Press, Boca Raton, 2014.
20. Skoog, D.; Holler, J. ja Nieman, T., *Principles of Instrumental analysis*, 5. painos, Harcourt Brace College, Philadelphia, 1998.
21. The Perkin-Elmer Corporation, *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*, 1996.
22. Helaluddin, A.; Khalid, R.; Alaama, M. ja Abbas, S., Main analytical techniques used for elemental analysis in various matrices, *Trop. J. Pharm. Res.*, **2016**, *15*, 427–434.
23. Olesik, J., ICP-OES Capabilities, Developments, Limitations, and Any Potential Challengers?, *Spectroscopy*, **2020**, *35*, 18–21.
24. Agilent Technologies, Introduction Dedicated axial or radial plasma view for superior speed and performance, https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/Public/5991-0842EN_TechOview_700_OneView.pdf (27.3.2022).
25. Sundholm, G., *Sähkökemiallinen analyysi*, Teknillisten tieteiden akatemia, Helsinki, 1978, ss. 78–80
26. ICP Operations Guide, <https://www.inorganicventures.com/icp-guide> (4.4.2022).
27. Hoffman, W. ja Brandt, W., Precipitation of Lead Chromate from Homogenous Solution, *J. Anal. Chem.*, **1956**, *28*, 1487–1489.

28. Cheng, J., *Elemental Analysis Manual for Food and Related Products*, U.S. Food and Drug Administration, 2020, ss. 2-6.
29. Suomen Standardisoimisliitto, *Veden raudan määrittäminen: Fotometrinen menetelmä : standardi*, 1976.
30. Tautkus, S.; Steponeniene, L. ja Kazlauskas, R., Determination of iron in natural and mineral waters by flame atomic absorption spectrometry, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2004**, *69*, 393–402.
31. Lehtiniemi, K. and Turpeenoja, L., *Mooli 4: Metallit ja materiaalit*, Otava, Keuruu, 2014, ss. 140.
32. Jönsson, G., *Flame Photometric Determination of Lithium Contents Down to 10⁻³ ppm in Water Samples*, Aktiebolaget Atomenergi, Nyköping, 1963.
33. Lewen, N. ja Nugent, D., The use of inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) in the determination of lithium in cleaning validation swabs, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2010**, *52*, 652–655.
34. Sathyapalan, A.; Zhou, A.; Kar, T.; Zhou, F. ja Su, H., A novel approach for the design of a highly selective sulfate-ion-selective electrode, *ChemComm*, **2009**, 325–327.
35. Rechnitz, G.; Fricke, G. ja Mohan, M., Sulfate ion-selective membrane electrode, *Anal. Chem.*, **1972**, *44*, 1098–1099.
36. Nico 2000 Ltd., Sulphate in Water using Barium ISE, <http://www.nico2000.net/analytical/sulphate.htm> (19.3.2022).
37. Association of Official Agricultural Chemists, *Official Methods of Analysis*, 15. painos, Virginia, USA, 1990.
38. Maa- ja metsätalousministeriön päätös lannoitevalmisteiden valvonnasta 47/1994, <https://finlex.fi/fi/laki/alkup/1994/19940047> (2.4.2022).
39. Ruokavirasto, Lannoitevalmisteiden viranomaisvalvonnassa käytettävät analyysimenetelmät, https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/yriytykset/lannoiteala/tiedostot/paivitetty_analyysimenetelmat_2019_10_9.pdf (2.4.2022).

Liitteet

Liite 1: AAS-mittauksen pöytäkirja (4 sivua)

Liite 2: UV/Vis pöytäkirja (2 sivua)


```

=====
Sequence No.: 4                               Autosampler Location:
Sample ID: Std. 2                             Date Collected: 1.3.2022 14:06:04
Analyst:                                       Data Type: Original
=====

```

Replicate Data: Std. 2

| Repl # | SampleConc mg/L | StndConc mg/L | BlkCorr Signal | Time | Signal Stored |
|--------|-----------------|---------------|----------------|----------|---------------|
| 1 | | [10.0] | 0.068 | 14:06:12 | No |
| 2 | | [10.0] | 0.068 | 14:06:18 | No |
| 3 | | [10.0] | 0.070 | 14:06:24 | No |

Mean: [10.0] 0.069
SD: 0.0 0.0009
%RSD: 0.0 1.33
Standard number 2 applied. [10.0]
Correlation Coef.: 0.999198 Slope: 0.00685 Intercept: -0.00079

```

=====
Sequence No.: 5                               Autosampler Location:
Sample ID: Std. 3                             Date Collected: 1.3.2022 14:07:18
Analyst:                                       Data Type: Original
=====

```

Replicate Data: Std. 3

| Repl # | SampleConc mg/L | StndConc mg/L | BlkCorr Signal | Time | Signal Stored |
|--------|-----------------|---------------|----------------|----------|---------------|
| 1 | | [15.0] | 0.098 | 14:07:26 | No |
| 2 | | [15.0] | 0.098 | 14:07:32 | No |
| 3 | | [15.0] | 0.098 | 14:07:39 | No |

Mean: [15.0] 0.098
SD: 0.0 0.0001
%RSD: 0.0 0.13
Standard number 3 applied. [15.0]
Correlation Coef.: 0.999196 Slope: 0.00661 Intercept: 0.00003

```

=====
Sequence No.: 6                               Autosampler Location:
Sample ID: Std. 4                             Date Collected: 1.3.2022 14:07:58
Analyst:                                       Data Type: Original
=====

```

Replicate Data: Std. 4

| Repl # | SampleConc mg/L | StndConc mg/L | BlkCorr Signal | Time | Signal Stored |
|--------|-----------------|---------------|----------------|----------|---------------|
| 1 | | [20.0] | 0.123 | 14:08:06 | No |
| 2 | | [20.0] | 0.124 | 14:08:12 | No |
| 3 | | [20.0] | 0.126 | 14:08:18 | No |

Mean: [20.0] 0.125
SD: 0.0 0.0015
%RSD: 0.0 1.17
Standard number 4 applied. [20.0]
Correlation Coef.: 0.998391 Slope: 0.00630 Intercept: 0.00155

```

-----
Calibration data for Pb 283.31                 Equation: Linear, Calculated
Intercept

```

| ID | Mean Signal (Abs) | Entered Conc. mg/L | Calculated Conc. mg/L | Standard Deviation | %RSD |
|--------|-------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|------|
| Blank | 0.0000 | 0 | -0.246 | 0.00 | 81.4 |
| Std. 1 | 0.0319 | 5.0 | 4.813 | 0.00 | 2.4 |
| Std. 2 | 0.0685 | 10.0 | 10.627 | 0.00 | 1.3 |
| Std. 3 | 0.0979 | 15.0 | 15.289 | 0.00 | 0.1 |
| Std. 4 | 0.1246 | 20.0 | 19.516 | 0.00 | 1.2 |

Correlation Coef.: 0.998391 Slope: 0.00630 Intercept: 0.00155

```

=====
Sequence No.: 7                               Autosampler Location:
Sample ID: Pb 10                             Date Collected: 1.3.2022 14:09:05
Analyst:                                     Data Type: Original
=====

```

Replicate Data: Pb 10

| Repl # | SampleConc mg/L | StndConc mg/L | BlnkCorr Signal | Time | Signal Stored |
|--------|-----------------|---------------|-----------------|----------|---------------|
| 1 | 10.22 | 10.22 | 0.066 | 14:09:13 | No |
| 2 | 9.711 | 9.711 | 0.063 | 14:09:20 | No |
| 3 | 10.01 | 10.01 | 0.065 | 14:09:27 | No |
| Mean: | 9.979 | 9.979 | 0.064 | | |
| SD: | 0.255 | 0.255 | 0.0016 | | |
| %RSD: | 2.553 | 2.553 | 2.49 | | |

```

=====
Sequence No.: 8                               Autosampler Location:
Sample ID: Vertailusuola 1                   Date Collected: 1.3.2022 14:10:12
Analyst:                                     Data Type: Original
=====

```

Replicate Data: Vertailusuola 1

| Repl # | SampleConc mg/L | StndConc mg/L | BlnkCorr Signal | Time | Signal Stored |
|--------|-----------------|---------------|-----------------|----------|---------------|
| 1 | 12.30 | 12.30 | 0.079 | 14:10:20 | No |
| 2 | 12.10 | 12.10 | 0.078 | 14:10:26 | No |
| 3 | 12.69 | 12.69 | 0.082 | 14:10:37 | No |
| Mean: | 12.36 | 12.36 | 0.079 | | |
| SD: | 0.299 | 0.299 | 0.0019 | | |
| %RSD: | 2.419 | 2.419 | 2.37 | | |

```

=====
Sequence No.: 9                               Autosampler Location:
Sample ID: Vertailusuola 2                   Date Collected: 1.3.2022 14:14:00
Analyst:                                     Data Type: Original
=====

```

Replicate Data: Vertailusuola 2

| Repl # | SampleConc mg/L | StndConc mg/L | BlnkCorr Signal | Time | Signal Stored |
|--------|-----------------|---------------|-----------------|----------|---------------|
| 1 | 12.94 | 12.94 | 0.083 | 14:14:08 | No |
| 2 | 13.12 | 13.12 | 0.084 | 14:14:15 | No |
| 3 | 13.19 | 13.19 | 0.085 | 14:14:21 | No |
| Mean: | 13.08 | 13.08 | 0.084 | | |
| SD: | 0.125 | 0.125 | 0.0008 | | |
| %RSD: | 0.958 | 0.958 | 0.94 | | |

```

=====
Sequence No.: 10                              Autosampler Location:
Sample ID: Vertailusuola 3                   Date Collected: 1.3.2022 14:40:52
Analyst:                                     Data Type: Original
=====

```

Replicate Data: Vertailusuola 3

| Repl # | SampleConc mg/L | StndConc mg/L | BlnkCorr Signal | Time | Signal Stored |
|--------|-----------------|---------------|-----------------|----------|---------------|
| 1 | 13.18 | 13.18 | 0.085 | 14:41:00 | No |
| 2 | 12.90 | 12.90 | 0.083 | 14:41:06 | No |
| 3 | 13.29 | 13.29 | 0.085 | 14:41:13 | No |
| Mean: | 13.12 | 13.12 | 0.084 | | |
| SD: | 0.204 | 0.204 | 0.0013 | | |
| %RSD: | 1.554 | 1.554 | 1.53 | | |

```
=====
Sequence No.: 12                               Autosampler Location:
Sample ID: Tuntematon 1                       Date Collected: 1.3.2022 14:48:53
Analyst:                                       Data Type: Original
-----
```

Replicate Data: Tuntematon 1

| Repl # | SampleConc mg/L | StndConc mg/L | BlnkCorr Signal | Time | Signal Stored |
|--------|-----------------|---------------|-----------------|----------|---------------|
| 1 | 10.71 | 10.71 | 0.069 | 14:49:01 | No |
| 2 | 10.35 | 10.35 | 0.067 | 14:49:07 | No |
| 3 | 10.19 | 10.19 | 0.066 | 14:49:13 | No |
| Mean: | 10.42 | 10.42 | 0.067 | | |
| SD: | 0.265 | 0.265 | 0.0017 | | |
| %RSD: | 2.543 | 2.543 | 2.48 | | |

```
=====
Sequence No.: 13                               Autosampler Location:
Sample ID: Tuntematon 2                       Date Collected: 1.3.2022 14:50:04
Analyst:                                       Data Type: Original
-----
```

Replicate Data: Tuntematon 2

| Repl # | SampleConc mg/L | StndConc mg/L | BlnkCorr Signal | Time | Signal Stored |
|--------|-----------------|---------------|-----------------|----------|---------------|
| 1 | 10.79 | 10.79 | 0.070 | 14:50:14 | No |
| 2 | 11.08 | 11.08 | 0.071 | 14:50:21 | No |
| 3 | 10.86 | 10.86 | 0.070 | 14:50:27 | No |
| Mean: | 10.91 | 10.91 | 0.070 | | |
| SD: | 0.151 | 0.151 | 0.0010 | | |
| %RSD: | 1.388 | 1.388 | 1.36 | | |

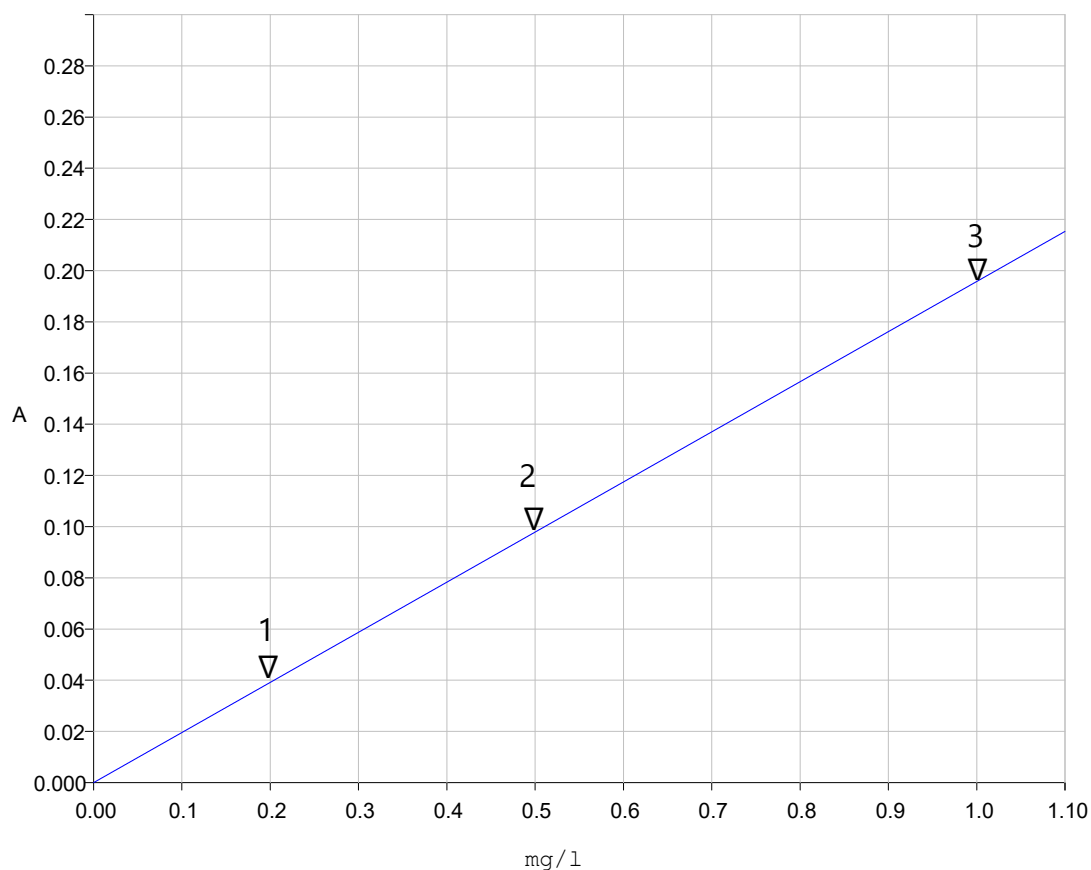
```
=====
Sequence No.: 14                               Autosampler Location:
Sample ID: Tuntematon 3                       Date Collected: 1.3.2022 14:51:29
Analyst:                                       Data Type: Original
-----
```

Replicate Data: Tuntematon 3

| Repl # | SampleConc mg/L | StndConc mg/L | BlnkCorr Signal | Time | Signal Stored |
|--------|-----------------|---------------|-----------------|----------|---------------|
| 1 | 10.63 | 10.63 | 0.069 | 14:51:37 | No |
| 2 | 11.01 | 11.01 | 0.071 | 14:51:43 | No |
| 3 | 11.29 | 11.29 | 0.073 | 14:51:50 | No |
| Mean: | 10.98 | 10.98 | 0.071 | | |
| SD: | 0.333 | 0.333 | 0.0021 | | |
| %RSD: | 3.034 | 3.034 | 2.97 | | |

```
=====
```

Date: 3/3/2022 Time: 3:45:45 PM



FETY09C - 3/3/2022 - $y = 1.957499e-01 * x$

Date : 3/3/2022 Time : 15:45:18
CALIBRATION

Date: 3/3/2022 Time: 3:18:33 PM
Instrument: PerkinElmer Lambda 25 Serial No: 101N1052406
Method: FETY09C
Ordinate mode: Single wavelength
Baseline: No correction (0.00 0.00)
Analyst:

| Wavelength(s) | Sample ID | Concentration | Ord. value | Comment |
|---------------|--------------|---------------|--------------|-------------|
| 519.0 | 0.0 Std1.A01 | 0.2000 mg/l | 0.0359 | |
| 519.0 | 0.0 Std1.A01 | 0.2000 mg/l | 0.0357 | Replicate 2 |
| 519.0 | 0.0 Std1.A01 | 0.2000 mg/l | 0.0358 | Replicate 3 |
| | | S.DEV: 0.0001 | MEAN: 0.0358 | |
| 519.0 | 0.0 Std2.A02 | 0.5000 mg/l | 0.0979 | |
| 519.0 | 0.0 Std2.A02 | 0.5000 mg/l | 0.0978 | Replicate 2 |
| 519.0 | 0.0 Std2.A02 | 0.5000 mg/l | 0.0979 | Replicate 3 |
| | | S.DEV: 0.0000 | MEAN: 0.0979 | |
| 519.0 | 0.0 Std3.A03 | 1.0000 mg/l | 0.1969 | |
| 519.0 | 0.0 Std3.A03 | 1.0000 mg/l | 0.1963 | Replicate 2 |
| 519.0 | 0.0 Std3.A03 | 1.0000 mg/l | 0.1961 | Replicate 3 |
| | | S.DEV: 0.0004 | MEAN: 0.1964 | |

Equation: $y = 1.957499e-01 * x$
Residual error: 0.002437
Correlation coefficient: 0.999548

Date : 3/3/2022 Time : 15:45:02
Concentration Results

Date: 3/3/2022 Time: 3:24:48 PM
Instrument: PerkinElmer Lambda 25 Serial No: 101N1052406
Method: FETY09C
Ordinate mode: Single wavelength
Slit: UV/VIS: 1.00 nm
Baseline: No correction (0.00 0.00)
Result Filename: JimiFe.RCO
Autozero performed: 3/3/2022 3:18:32 PM
Analyst:

| Wavelength(s) | Sample ID | Ordinate | Factor | Concentration | Sample Info |
|---------------|-----------|---------------|--------|--------------------|-------------|
| 519.0 | 0.0 | VRT1 | 0.0872 | 1.0000 0.4454 mg/l | |
| 519.0 | 0.0 | VRT1 | 0.0875 | 1.0000 0.4472 mg/l | Replicate 2 |
| 519.0 | 0.0 | VRT1 | 0.0876 | 1.0000 0.4476 mg/l | Replicate 3 |
| | | S.DEV: 0.0012 | | MEAN 0.4467 mg/l | |
| 519.0 | 0.0 | VRT2 | 0.0945 | 1.0000 0.4830 mg/l | |
| 519.0 | 0.0 | VRT2 | 0.0948 | 1.0000 0.4844 mg/l | Replicate 2 |
| 519.0 | 0.0 | VRT2 | 0.0943 | 1.0000 0.4819 mg/l | Replicate 3 |
| | | S.DEV: 0.0012 | | MEAN 0.4831 mg/l | |
| 519.0 | 0.0 | VRT3 | 0.0870 | 1.0000 0.4443 mg/l | |
| 519.0 | 0.0 | VRT3 | 0.0886 | 1.0000 0.4524 mg/l | Replicate 2 |
| 519.0 | 0.0 | VRT3 | 0.0867 | 1.0000 0.4427 mg/l | Replicate 3 |
| | | S.DEV: 0.0052 | | MEAN 0.4465 mg/l | |
| | | S.DEV: 0.0211 | | MEAN 0.4588 mg/l | |
| 519.0 | 0.0 | TUNT1 | 0.0821 | 1.0000 0.4196 mg/l | |
| 519.0 | 0.0 | TUNT1 | 0.0823 | 1.0000 0.4204 mg/l | Replicate 2 |
| 519.0 | 0.0 | TUNT1 | 0.0823 | 1.0000 0.4202 mg/l | Replicate 3 |
| | | S.DEV: 0.0004 | | MEAN 0.4201 mg/l | |
| 519.0 | 0.0 | TUNT2 | 0.0496 | 1.0000 0.2533 mg/l | |
| 519.0 | 0.0 | TUNT2 | 0.0495 | 1.0000 0.2526 mg/l | Replicate 2 |
| 519.0 | 0.0 | TUNT2 | 0.0496 | 1.0000 0.2533 mg/l | Replicate 3 |
| | | S.DEV: 0.0004 | | MEAN 0.2531 mg/l | |
| 519.0 | 0.0 | TUNT3 | 0.0832 | 1.0000 0.4252 mg/l | |
| 519.0 | 0.0 | TUNT3 | 0.0834 | 1.0000 0.4263 mg/l | Replicate 2 |
| 519.0 | 0.0 | TUNT3 | 0.0837 | 1.0000 0.4278 mg/l | Replicate 3 |
| | | S.DEV: 0.0013 | | MEAN 0.4264 mg/l | |
| | | S.DEV: 0.0983 | | MEAN 0.3665 mg/l | |