

Juha Torvinen

PLS-LIUOKSEN FERRIANALYTIIKAN KEHITTÄMINEN

PLS-LIUOKSEN FERRIANALYTIIKAN KEHITTÄMINEN

Juha Torvinen
Opinnäytetyö
Kevät 2015
Laboratorioalan koulutusohjelma
Oulun ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Oulun ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma, bioteknologian sv

Tekijä: Juha Torvinen

Opinnäytetyön nimi: PLS-liuoksen ferrianalytiikan kehittäminen

Työn ohjaajat: Minna Heikkinen ja Matti Nieminen

Työn valmistumislukukausi- ja vuosi: Kevät 2015

Sivumäärä: 41 + 4 liitettä

Tämä opinnäytetyö tehtiin Talvivaara Oyj:lle. Työn tavoitteena oli kehittää Talvivaarassa käytettyä ferroanalytiikkaa testaamalla kolmea erilaista raudanmääritysmenetelmää. Menetelmät perustuivat kompleksometriseen, jodimetriseen ja crimetriseen titraukseen. Talvivaaran liuotusprosessin tehokkuutta ja toimivuutta seurataan useilla eri keinoilla, ja yksi näistä seurannoista on PLS-liuoksen ferrirauta-analytiikka, jolla saadaan suuntaa antavaa tietoa prosessin metallien liuotuspotentiaalista. Analytiikassa on ollut ongelmia nykyisen menetelmän suuren keskihajonnan vuoksi. Nykyisessä menetelmässä määritetään ferrirauta epäsuorasti PLS-liuoksesta määrittämällä siitä ferro-rauta cerimetrisellä titrauksella ja kokonaisrauta ICP-OES-laitteistolla. Näiden analyysien tuloksista johdetaan ferriraudan määrä liuoksessa.

Menetelmiä testattiin määrittämällä tunnettujen näytteiden saantoa ja vertailemalla PLS-liuosnäytteiden rinnakkaiskokeiden tuloksia nykyiseen menetelmään. Kokeissa kompleksometrinen menetelmä erottui muista menetelmistä paremmaksi, ja sitä suositellaan käytettäväksi jatkossa. Menetelmä tulisi vielä validoida automaattititraattorille.

Asiasanat: titraus, rauta, talvivaara,

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
SANASTO	5
1 JOHDANTO	7
2 TALVIVAARA	8
2.1 Historia	8
2.2 Esiintymä	8
2.3 Tuotantoprosessi	8
2.3.1 Avolouhinta	10
2.3.2 Malmin käsittely ja kasaus	10
2.3.3 Biokasaliuotus	11
2.3.4 Metallien talteenotto	12
3 TITRIMETRIA	14
4 MENETELMÄN KEHITYS	15
4.1 Koejärjestelyt	18
4.2 Titraattorit	18
4.2.1 Titrande 809	19
4.2.2 Titrino 702 SM	20
4.3 Sinkkiamalgaamireduktori	22
4.4 Ferriraudan pysyvyyden testaus	22
4.5 Kompleksometrisen menetelmän testaus	23
4.5.1 Saantokokeet	25
4.5.2 Menetelmien välisen eron testaaminen	27
4.6 Jodimetrisen menetelmän testaus	31
4.6.1 Saantokokeet	31
4.6.2 Nykyisen ja jodimetrisen menetelmän välisen eron testaaminen	33
4.7 Cerimetrinenmenetelmän testaaminen	34
5 YHTEENVETO	39
LÄHTEET	40
LIITTEET	23

SANASTO

Aggloremointi	Materiaalin muovaaminen tasakokoisiksi rakeiksi, kokkareiksi tai palleroiksi. Kaivostoiminnassa malmi murskataan rakeiksi, minkä jälkeen murske agglomeroidaan, jolloin hieno malmi-pöly kiinnittyy suurempiin malmirakeisiin.
Amalgaami	Elohopean muiden metallien kanssa muodostama metalliseos.
Cerimetria	Volumetrinen analyysi, jossa analyysi suoritetaan ceriumin redox-reaktioilla.
Ferrirauta	Yleinen nimitys raudalle, jonka hapetusluku on 3
Ferrorauta	Yleinen nimitys raudalle, jonka hapetusluku on 2
Jodimetria	Volumetrinen analyysi, jossa analyysi suoritetaan jodin redox-reaktioilla.
Kompleksometria	Volumetrinen analyysi, jossa analyysi suoritetaan muodostamalla komplekseja.
PLS-liuos	Bioliuotuskasassa kiertävä neste, johon malmissa olevat metallit liukenevat. Metallit myös saostetaan tästä nesteestä. Lyhenne tulee sanoista <i>Pregnant Leach Solution</i> .
Reduktori	Tässä raportissa tällä viitataan metalleja pelkistävään laitteeseen.
RO-vesi	Puhdas vesi, joka on puhdistettu käänteisosmoosilaitteistolla. Lyhenne tulee sanoista <i>Reverse Osmosis</i> .

Stoikiometria

Kemian osa-alue, jossa tutkitaan aineiden määriä ja niiden suhteita.

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin Talvivaara Oyj:lle. Tarkoituksena oli kehittää yhtiön ferrirauta-analytiikkaa, jolla kyetään seuraamaan liuotusprosessin tehokkuutta. Bioluotusprosessissa ferrirauta hapettaa malmin sulfidimetallin sulfaatiksi, ja analytiikalla saadaan viitteitä PLS-liuoksen metallienliuotus potentiaalista. Nykyisin laboratorioissa analysoidaan PLS-liuoksen ferrirauta epäsuorasti ferriraudan ja kokonaisraudan erotuksesta. Ferrirauta analysoidaan ceriumsulfaattititrauksella ja kokonaisrauta analysoidaan ICP-OES:lla (iCAP 6500 Radial). Tässä opinnäytetyössä testattiin kolmea erilaista titrausmenetelmää ferriraudan määrittämiseen. Menetelmiin viitataan jatkossa nimillä komplekso-, jodi- ja cerimetrinen menetelmä.

Kompleksometrisessä menetelmässä käytettiin 5-sulfosalisylihappoa muodostamaan kompleksi näytteen ferriraudan kanssa ja tämä kompleksi titrattiin EDTA:lla. Menetelmällä kyettiin mittaamaan näytteen kokonaisrautapitoisuus hapettamalla näytteen kaikki rauta ferriraudaksi ja käsittelemättömästä näytteestä kyettiin määrittämään ferrirautapitoisuus.

Jodimetrisessämenetelmässä määritettiin liuoksen ferrirauta-pitoisuus jodimetrisen titrauksen avulla. Näytteeseen lisättiin kaliumjodidia, joka hapettui siinä ferriraudan avulla jodiksi. Muodostunut jodi kompleksoitiin tarkkelyksellä ja titrattiin natriumtiosulfaattilla. Ferriraudan pitoisuus laskettiin muodostuneen jodin määrästä.

Cerimetrisessämenetelmässä ferrirauta määritettiin epäsuorasti ferriraudan avulla. Näytteen ferrirauta pelkistettiin sinkkiamalgaanireduktorilla ferriraudaksi. Tämän jälkeen pelkistetty sekä käsittelemätön näyte titrattiin ceriumsulfaattilla. Titrattujen näytteiden erotuksesta laskettiin ferriraudan pitoisuus näytteessä. Testatuille menetelmille laadittiin työohjeet. Työohjeet löytyvät liitteistä 1, 2 ja 3.

2 TALVIVAARA

2.1 Historia

Talvivaaran kaivoksen historia ulottuu jo 1970-luvun loppupuolelle, jolloin Suomen geologinen tutkimuskeskus on tehnyt tarkkaa tutkimusta Talvivaaran alueesta. Alueen esiintymien kaivosoikeudet myönnettiin vuonna 1986 Outokumpu-konsernille, joka jatkoi Talvivaara-projektia 90-luvun alkuun saakka. Esiintymien todettiin olevan suuret, mutta pitoisuuksien havaittiin olevan alhaisia. Tuolloin pääteltiin, ettei esiintymien hyödyntäminen tavanomaisilla rikastustekniikoilla olisi kaupallisesti kannattavaa. Vuonna 2004 Outokumpu-konserni myi alueen kaivosoikeudet Talvivaaralle. Kaupan myötä Talvivaara sai oikeudet Outokummun biokasaliuotusta koskeviin tutkimusaineistoihin, joita Outokumpu oli kerännyt vuodesta 1987 asti. (1.)

2.2 Esiintymä

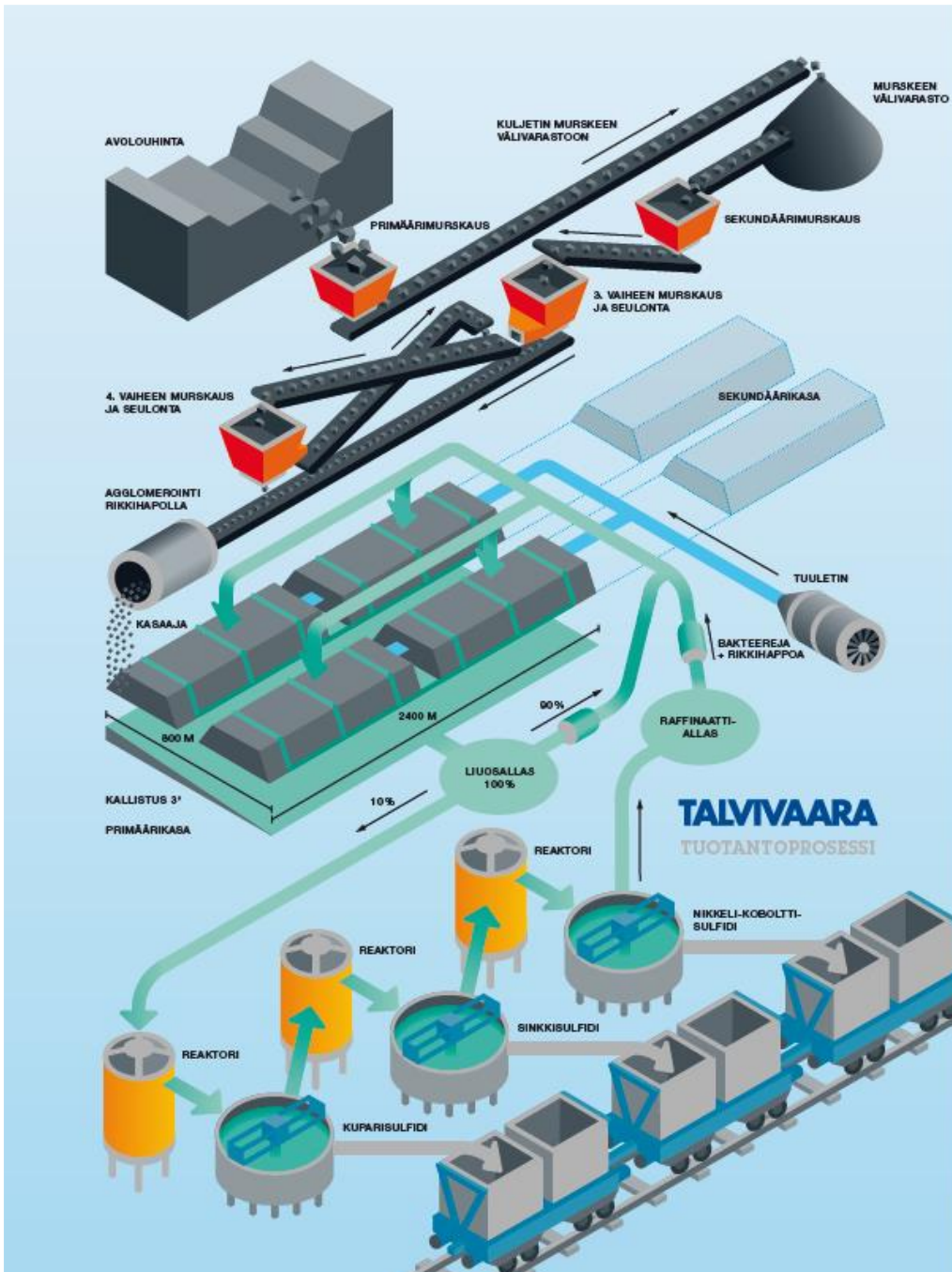
Talvivaaran malmiesiintymä sijaitsee Kainuussa. Se on noin 200 kilometriä pitkä, ja leveyttä sillä on parhaimmillaan noin 40 kilometriä. Metallimalmien pääasiallinen kivilaji on mustaliuske.

Kaivoksen malmi sisältää esimerkiksi nikkeliä, sinkkiä, kuparia, kobolttia, mangaania ja uraania. Kaivoksen tämänhetkinen tuotto koostuu pääasiallisesti nikkelistä ja sinkistä. (2, s. 26)

2.3 Tuotantoprosessi

Tuotantoprosessiin kuuluu neljä päävaihetta: louhinta, murskaus, biokasaliuotus ja metallien talteenotto. Talvivaarassa louhinta tapahtuu avolouhintana. Malmi murskataan neljässä vaiheessa, minkä jälkeen hienoaine kasataan ja agglomeroidaan PLS-liuoksella. PLS-liuosta käytetään malmin liuotuksen tehostukseen kaupallisessa bioliuotuksessa. Liuoksessa on metalleja liuottavia bakteereita ja sillä säädellään prosessin pH-arvoa. Agglomeroinnin jälkeen malmi kasataan kahdeksan metriä korkeaksi, 400 metriä leveäksi ja 1200 metriä pitkäksi kassaksi, jossa sitä liuotetaan bakteerien avulla puolitoista vuotta. Kasassa kierrätetään PLS-liuosta kunnes liuoksen metallipitoisuus on tarpeeksi suuri metallien talteenottoa varten. Metallien talteenotossa metallit saostetaan portaittain PLS-liuoksesta. Saostuksen jälkeen liuos puhdistetaan ja palautetaan kasan kasteluun. Kasojen liuettua puolitoista vuotta siirretään malmi sekundäärialustalle, missä liuotusta jatketaan, jotta metallit saadaan

talteen myös huomoinn lionneista kasan osista. Tällaisia ovat esimerkiksi kasojen reuna- ja pintaosat sekä kiertoliuoksen muodostamien onkaloiden väliset alueet. Sekundäärikasa toimii myös malmin loppusijoituspaikana. Kuvassa 1 on havainnollistettu talvivaaran tuotantoprosessia.



KUVA 1 Talvivaaran tuotantoprosessi (2, s. 33)

2.3.1 Avolouhinta

Louhinta talvivaarassa tapahtuu perinteisesti poraamalla ja räjäyttämällä. Louhittu murske lastataan louheenkuljetusajoneuvoihin, jotka siirtävät malmin esimurskaimelle ja sivukiven sekundäärikasoihin tai läjitysalueelle. Toiminnan alkaessa vuosittaisen malmintuotannon arvioitiin olevan noin 24 miljoonaa tonnia. Kokonaistuotannon määrä vaihtelee 35 miljoonasta 60 miljoonaan tonniin sen mukaan, kuinka paljon joudutaan louhimaan sivukiveä vuosittain. (2, s. 30.)

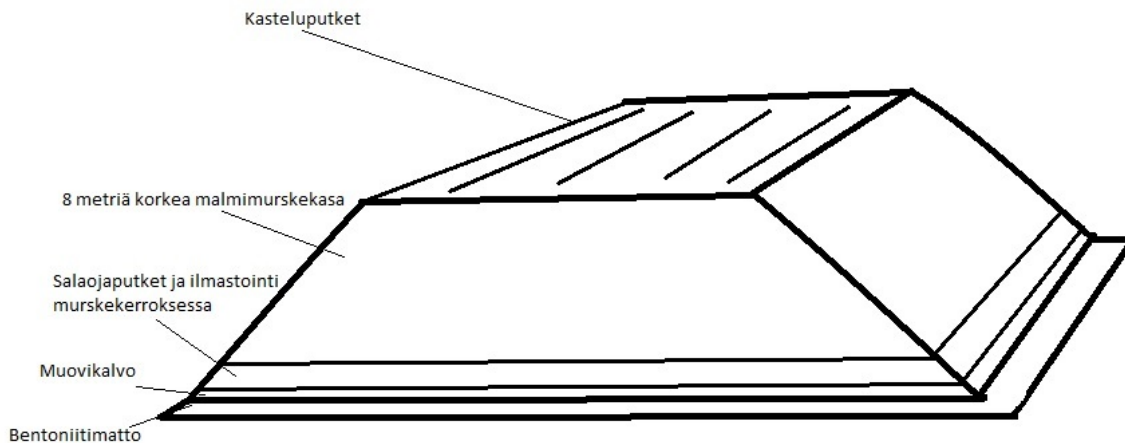
2.3.2 Malmin käsittely ja kasaus

Louheenkuljetusajoneuvot kuljettavat malmin esimurskattavaksi louhoksen läheisyydessä olevaan esimurskaimeen josta malmi siirretään kuljetinjärjestelmällä metallien talteenoton läheisyydessä olevaan hienomurskaamoon. Siellä malmi murskataan kolmessa vaiheessa, kunnes sen raekoko on saatu tavoitellun kokoiseksi. Tavoite on murskata malmi siten, että 80 % rakeista on halkaisijaltaan korkeintaan 8 millimetrin kokoisia. Raekoolla on suuri merkitys biokasaliuotusprosessin toimivuudelle, sillä liuotus tapahtuu nopeammin pienellä raekoolla, koska silloin suurempi malmipinta-ala on kosketuksissa metalleja liuottavan PLS-liuoksen kanssa. Raekoko ei kuitenkaan saa olla liian pieni, koska liiallinen murskaus kasvattaa kustannuksia ja pienet rakeet heikentävät kasojen vakautta hankaloittaen veden ja ilman virtausta. Nämä taas häiritsevät liuotusprosessia. (2, s. 31.)

Murskauksen jälkeen malmi agglomeroidaan pyörivässä rummussa lisäämällä siihen PLS-liuosta. Käsittelyllä pyritään yhdistämään hienojakoiset ja karkeat malmirakeet toisiinsa. Agglomeroinnilla pyritään varmistamaan kasatun malmin ilman ja veden läpäisyn olevan riittävää liuotusprosessia varten. Bakteerien toimintaa liuotusprosessissa voidaan kiihdyttää lisäämällä malmiin bakteeriliuosta agglomeroinnin yhteydessä. Agglomeroinnin jälkeen malmi siirretään kuljettimilla kasattavaksi primääriliuotusalustalle, jolle kasataan neljä kasaa. Kun malmi on liuotettu noin puolentoista vuoden ajan primäärikasassa, se puretaan kaivureilla ja kuljetetaan malminsiirtoajoneuvoilla kasattavaksi sekundäärikasausalueelle. Täällä malmin liuotusta jatketaan, jotta metallit saadaan talteen myös primäärikasan huonosti liuenneista osista. Tällaisia ovat esimerkiksi kasojen reuna- ja pintaosat. Tämä alue toimii samalla malmin loppusijoituspaikkana, jolle sekundäärikasat tullaan joskus maisemaan. (2, s. 31–32.)

Talvivaaran primääriliuotusalusta on dynaaminen. Kasan rakenne on havainnollistettu kuvassa 2. Ensimmäisen kausuvaiheen jälkeen kasoja puretaan kaivinkoneilla ja malmi siirretään sekundäärialueelle. Purettu osa kasaa

korvataan louhokselta tulevalla uudella malmilla. Näin kyetään pitämään liuotusprosessi katkeamattomana. Irto-
tomaiden ja sivukiven säilytystä varten rakennetaan joukko läjitysalueita. Liuotuskasojen pohjat ja läjitysalueet
eristetään vuotojen ja happamien suotovesien estämiseksi pysyvillä bentoniitti- ja muovikerroksilla. (2. s. 31–
32.)



Kuva 2 Bioliuotuskasa

2.3.3 Biokasaliuotus

Biokasaliuotus on prosessi, jossa metalleja liotetaan malmista bakteerikatalyysin avulla. Luonnossa tätä tapah-
tuu spontaanisti maaperässä esiintyvien mikro-organismien käynnistämänä, kun näiden saatavilla on ilmaa ja
vettä. Tämä näkyy luonnossa sulfidisten malmioiden hitaana rapautumisena. (2. s. 31.)

PLS-liuoksessa olevat bakteerit liuottavat malmia irrottaen siitä sulfaattia ja ferrorautaa. Liuoksen bakteerit pitä-
vät liuoksen pH:n happamana muuttamalla rikkiä rikkihapoksi ja ylläpitävät PLS-liuoksen hapetuspotentiaalia
muuttamalla ferrorautaa ferriraudaksi. PLS-liuoksen pH:n tulee olla hapanta, jotta bakteerien toiminta olisi mah-
dollisimman optimaalista ja jotteivat liuoksessa olevat metallit saostuisi hydroksideina. (3, s. 21)

Prosessissa bakteerien metaboliset reaktiot muuttavat niukkaliukoisia metallisulfideja vesiliukoiksi metallisul-
faateiksi, mikä tapahtuu erilaisten biokemiallisten reaktioiden kautta. Arvometallit liukenevat malmista raudan-
ja rikinhapettajabakteerien vaikutuksesta. Prosessissa bakteerit kehittävät kasassa kiertävään PLS-liuokseen

liuotusaineen, esimerkiksi hapettamalla ferrorautaa ferriraudaksi, joka edelleen hapettaa sulfidimuodossa olevia metalleja sulfaateiksi. (3, s. 21; 4, s. 594.)

)

Alla on yksinkertaistettu reaktioyhtälö metallisulfidien hapettumisesta sulfaateiksi ferrisulfaatin avulla.



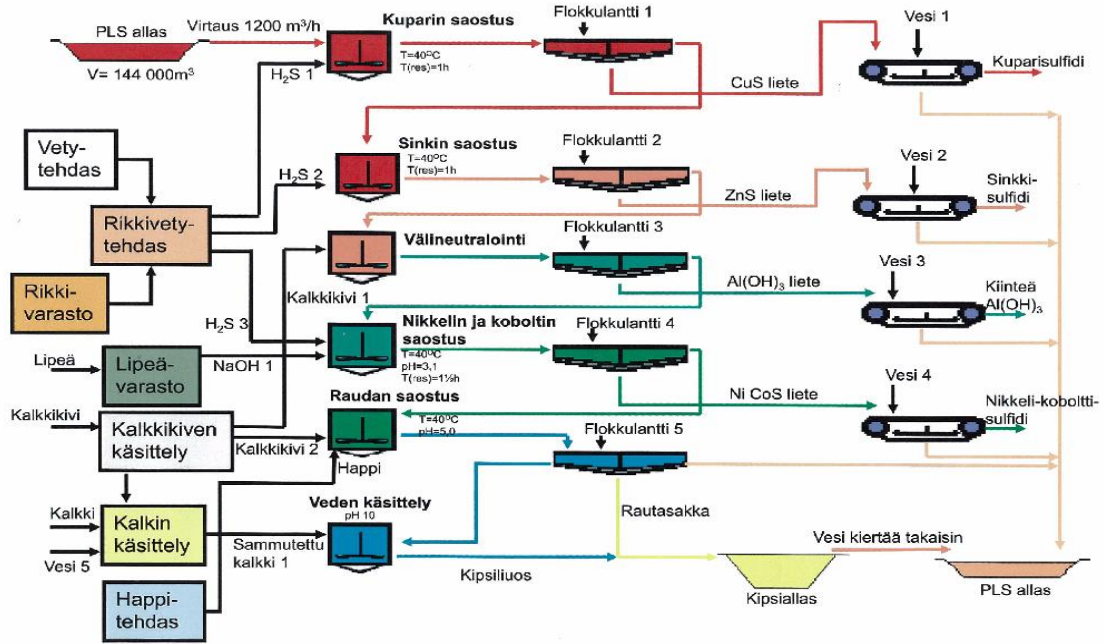
Kaupallisesti hyödynnetyissä biokasaliuotusprosesseissa tätä luonnollisesti tapahtuvaa prosessia tehostetaan ja nopeutetaan säätämällä useita prosessiparametreja. Näihin lukeutuvat kasteluliuoksen happamuus, määrä, virtausnopeus, ferri-ferro-rautojen suhde ja ilmastuksen määrä. Liuotukseen käytetään yleensä samoja bakteereita, joita alueella esiintyy luonnollisestikin, ja näin tehdään myös Talvivaaran prosessissa. (2. s.31)

Liuotusprosessi käynnistetään ilmastamalla ja kastelemalla kasaa. Kasan pohjalle asennetaan putkisto, jonka kautta siihen puhalletaan ilmaa matalapainepuhaltimilla. Päältäpäin sitä kastellaan PLS-liuoksella, jota kierrätetään kasan läpi, kunnes sen metallipitoisuus on riittävän suuri metallien talteenottoa varten. Liuoksen saavutettua riittävän suuren metallipitoisuuden ohjataan siitä sivuvirtaama metallien talteenottoon. (2. s.31)

2.3.4 Metallien talteenotto

Kasassa kiertävän PLS-liuoksen metallipitoisuuden kasvettua tarpeeksi suureksi ohjataan siitä 10 %:n suurinen sivuvirtaama metallien talteenottoon. Metallit saostetaan liuksesta pelkistämällä ne sulfideiksi, saostus tapahtuu portaittain rikkivedyn avulla. Liuoksesta kerättävät kauppatuotteet ovat nikkeli- ja kobolttisulfidin seos, sinkkisulfidi ja kuparisulfidi. (2, s.32)

Talteenotossa syntyy tuotteiden lisäksi neutralointi, metallihydroksidi- ja kipsisakkaa. Neutralointisakka loppusijoitetaan suodatinkuivana sivukivikasoihin ja muut sakat ajetaan tähän tarkoitukseen rakennettuun kipsisakkaaltaaseen, joka on sakkujen loppusijoituspaikka. Kuvassa 3 havainnollistetaan Talvivaaran metallien saostusprosessia. (2, s.32)



KUVA 3 Metallien talteenoton prosessikaavio (5.)

3 TITRIMETRIA

Titrimetria on paljon käytetty, nopea, tarkka ja halpa analyysimenetelmä. Titrauksessa lisätään näyteliuokseen stoikiometrinen määrä mittaliuosta. Kun mittaliuoksen konsentraatio ja tilavuus tunnetaan, titrattavan aineen määrä näytteessä voidaan laskea. (Kaava 1.) Titraus voi perustua erilaisiin reaktioihin, kunhan ne täyttävät seuraavat edellytykset: Reaktio voidaan kuvata stoikiometrisellä yhtälöllä, aineet reagoivat täydellisesti kyseisen yhtälön mukaan, reaktio on nopea ja titrauksen päätepiste voidaan todeta. Titrausmenetelmät voidaan jakaa neljään ryhmään titrauksen perustana olevan reaktion mukaan: happo-emästitraus, kompleksinmuodostus-titraus, saostustitraus ja hapetuspelkistytitraus. (6. s. 48.)

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{c_A V_A}{c_B V_B} = \frac{a}{b}$$

KAAVA 1

missä a = aineen A stoikiometrinen kerroin

b = aineen B stoikiometrinen kerroin

n = aineen ainemäärämäärä (mol tai mmol)

C = aineen konsentraatio (mol dm⁻³ tai mmol cm⁻³)

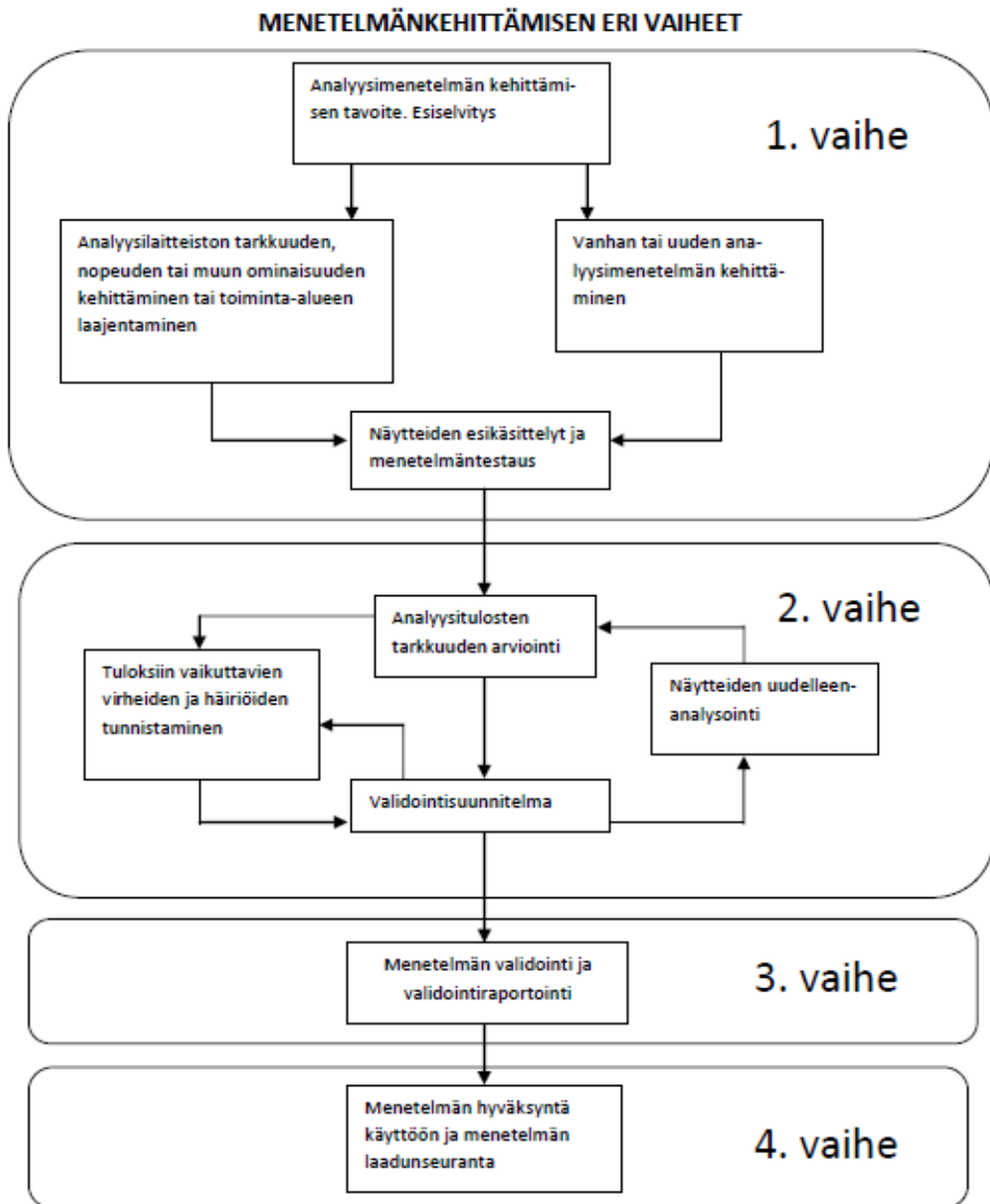
V = aineen kulutus titrauksessa (dm³ tai cm³)

Mittaliuoksien valmistaminen tapahtuu mittapulloon, koska ne on kalibroitu sisällölle. Näin ollen ne soveltuvat mittaliuosten valmistukseen, sillä niiden pitoisuudet ilmoitetaan konsentraationa (mol /l). Titrimetriassa menetelmän tarkkuus riippuu suurelta osin mittaliuoksen tarkkuudesta, tämän vuoksi liuoksen pitoisuus on määritettävä erittäin huolellisesti. Sen määrittämiseen käytetään sopivaa ainetta jonka koostumus tunnetaan tarkasti. Tällaista ainetta kutsutaan primaarisiksi standardiksi. Jotta jotain ainetta voidaan käyttää primaarisena standardina, pitää sen täyttää seuraavat edellytykset: Aineella pitää olla tarkka stoikiometrinen koostumus, ja sitä on saatavana erittäin puhtaana, ja sen tulee kestää kuivaus ja säilytys huoneenlämmössä ja sen moolimassan on oltava mahdollisimman suuri, sillä suuremman ainemäärän punnitseminen pienentää punnituksesta johtuvaa suhteellista virhettä. (6, s. 50–51.)

Mittaliuos voidaan eräissä tapauksissa valmistaa suoraan primaarisesta standardista, jolloin erillistä pitoisuuden tarkastusta ei tarvita. Toinen tapa on ensiksi valmistaa liuos, jolla on suunnilleen haluttu konsentraatio, jonka jälkeen liuoksen tarkka konsentraatio määritetään titraamalla sillä sopiva määrä primaarista standardia. Mittaliuos voidaan myös valmistaa käyttämällä valmiita kaupallisia ampulleja. (6, s. 51)

4 MENETELMÄN KEHITYS

”Analyysimenetelmän kehittäminen voidaan ymmärtää eräänlaisena ongelmanratkaisumenetelmänä. Siinä tutkimuskohteena on niin sanottu ongelma, jota ryhdytään ratkaisemaan”(7. s. 4). Menetelmäkehittämisen eri vaiheet on esitelty kuvassa 4 näkyvässä kartassa.



KUVA 4 Menetelmäkehittämisen toimintamallin vaiheet (7, s. 6)

Tässä työssä testattiin kolmen erilaisen menetelmän sopivuutta Talvivaaran PLS-liuoksen ferriraudan määrittämiseen. Testauksissa käytettiin itse valmistettuja ferrirauta- ja PLS-näytteitä. Näytteiden titraustuloksista seurattiin seuraavia parametreja: ferriraudan hapettuminen ferriraudaksi, mittausten keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta ja tunnetuilla näytteillä saanto.

Tiedettiin, että PLS-näyteliuoksissa oleva bakteeritoiminta joudutti näytteessä olevan ferriraudan hapettamista ferriraudaksi. Näin ollen ajan kuluessa ferriraudan osuuden näytteessä tulisi pienentyä ferriraudan kasvaessa. Koska näyteliuoksissa ei pitäisi olla metallisulfideja, ei ferriraudan tulisi pelkistyä enää ferriraudaksi. Tätä tietoa voitiin käyttää, kun mietittiin, kuinka oikeellisia tulokset olivat.

Saantokokeissa valmistettiin pitoisuudeltaan tunnettu ferrirautastandardiliuos. Kantaliuoksesta valmistettiin näytteitä, joita käsiteltiin samoin kuin menetelmässä käsiteltäisiin näytteitä. Tarkoituksena oli testata, kuinka oikeita tuloksia menetelmillä saadaan. Näin nähtiin esimerkiksi katosiko rautaa näytteenkäsittelyssä.

Testattavia menetelmiä testattiin myös rinnan nykyisen menetelmän kanssa. Rinnakkaisissa analyyseissä seurattiin näytteen ferriraudan määrän kasvua ajan kuluessa, mittauskertojen välisiä keskihajontoja sekä suhteellisia keskihajontoja ja menetelmien välisten tulosten eroja. Tarkoituksena oli löytää menetelmä, jolla ferrirautaa kyettäisiin analysoimaan mahdollisimman luotettavasti PLS-näytteestä 5–10 millilitran mittaliuoksen kulutuksella.

Nykyisin käytössä olevassa menetelmässä ferriraudan tulosta ei voida pitää luotettava. Taulukossa 1 on esimerkkinä muutamalla näytteellä suoritetuista mittauksista. Yhteen mittaukseen kuuluu viisi rinnakkaista näytettä.

TAULUKKO 1. Nykyisellä menetelmällä määritettyjä ferrirautatuloksia, mg

Näyte	PLS1	PLS4	PLS1	PLS 4	PLS 1	PLS 4
pvm	1310	1310	1410	1410	1610	1610
mittauskerta	1	1	3	3	2	2
1.	409	462	362	788	347	496
2.	245	489	396	289	412	551
3.	424	431	790	439	531	550
4.	383	478	343	486	415	511
5.	368	514	355	-	439	556
K.A	366	475	449	501	429	533
K.H	70,97	30,95	191,53	209,27	66,54	27,36
RSD	19 %	7 %	43 %	42 %	16 %	5 %

Taulukosta 1 nähdään suhteellisen keskihajonnan olevan suurta ja muuttuvan huomattavasti mittauskerrasta riippuen. Tulokset ovat titrausten ja plasmasektrometrin erotuksista laskettuja. Nykyisen menetelmän ongelmana on kokonaisraudan suuri pitoisuus ja ferriraudan määrittäminen epäsuorasti kahden eri mittauksen erotuksena. Analyysit itsessään ovat tarkkoja ja toistettavia, mutta näytteessä oleva ferrirautapitoisuus on pieni verrattuna ferriraudan pitoisuuteen. Näin ollen pieneltä vaikuttavat virheet kanta-analyysissä vaikuttavat suuresti lopputulokseen.

Menetelmiä testattiin 5–25 milligramman pitoisuusalueella, koska saatujen työohjeiden perusteella yhden menetelmän määrityksen yläraja oli 20 milligrammaa ferrirautaa näytteessä. Samaa ylärajaa päätettiin soveltaa kaikkiin menetelmiin, koska näin näytteen tilavuus pysyi järkevissä lukemissa. Tarkoituksena oli selvittää nykyisin kerättävällä näytemäärällä, joka oli 50 millilitraa näytettä. Tästä samasta näytteestä tehdään useampia analyysijä.

Menetelmiä verrattiin nykyiseen menetelmään analysoimalla rinnakkain viiden näytteen sarjoja testattavalla ja nykyisellä menetelmällä samanaikaisesti, koska näytteen rautasuhteet muuttuivat ajan funktiona. Näin kyettiin myös tarkkailemaan näytteen säilyvyyttä. Mittaukset toistettiin samalla näytteellä kolme kertaa: näytteen saapessa laboratorioon (0h), Näytteen ollessa kuuden tunnin ikäinen (6h) ja seuraavana aamuna (24h).

4.1 Koejärjestelyt

Kokeissa käytettiin näytteenä kasoissa kiertävää PLS-liuosta. Näytteet kerättiin prosessin liuoskierrosta vaihtelevasti kokeiden aloittamista edeltävänä iltana tai tunnista kahteen ennen kokeiden aloittamista. Näytteisiin viitataan tässä raportissa nimillä PLS1 ja PLS2.

Käsintitraukset suoritettiin Metrohmin digitaalibyretillä, jossa käytettiin 50 millilitran nestesäiliötä, jonka maksimaalinen systemaattinen virhe oli valmistajan mukaan 50 mikrolitraa. Värimuutokseen perustuvissa titrauksissa värimuutos havainnoitiin silmämääräisesti ja pelkistysmenetelmän titraukset suoritettiin laboratoriossa nykyisin käytössä olevalla automaattititraattorilla, joka havainnoi titrauksen päätepisteen potentiometrisellä anturilla. Käsintitraukset ja näytteenkäsittelyt suoritettiin toimistolaboratorion tilan puutteen vuoksi eri tiloissa kuin ICP-OES-ajot ja ceriumsulfaattititraukset. Tämän vuoksi menetelmien väliset mittaukset kyettiin suorittamaan tunnin kuluessa toisistaan. Tässä ajassa näytteessä oleva ferrirauta ei ehdi hapettumaan huomattavasti. Oletamus perustuu omiin mittauksiin, joissa ferriraudan hapettumista näytteessä seurattiin yhden vuorokauden ajan. Koesarjan tulosten kuvaaja löytyy sivulta 23 kuvasta 6.

Koesarjojen alussa testattiin menetelmien lineaarisuutta ja saantoa edellä mainitulla alueella näytteen kanssa yhtäpitävällä rautasuolalla. Työn alkuvaiheessa tunnettujen näytteiden rautasuolana käytettiin rauta(III)sulfaattia, koska PLS-liuoksessa oleva rauta on rautasulfaattia. Määrittelyissä ilmeni kuitenkin ongelmia, joita kuvaillaan tarkemmin myöhemmin. Tämän jälkeen päätettiin menetelmän lineaarisuuden ja saannon määrittämiseen käyttää rauta(III)kloridia, jota käytettiin standardina kaikissa testatuissa menetelmissä.

Menetelmiä verrattiin nykyiseen menetelmään suorittamalla analyysijä nykyisellä ja tutkitulla menetelmällä. Analyysit suoritettiin lyhyen aikavälin sisällä samoilla näytteillä. Menetelmiä vertailtiin keskenään vertaamalla menetelmistä saatuja ferriraudan arvoja ja ferriraudan hapettumisnopeutta, tulosten keskihajontoja ja suhteellisia keskihajontoja keskenään. Tutkittuja menetelmiä verrattiin keskenään niiden toistettavuuden, oikeellisuuden ja työn määrän perusteella.

4.2 Titraattorit

Testeissä käytettiin kahta titraattoria, Titrando 809:ää ja Titrino 702 SM:ää, joihin viitataan tekstissä automaattititraattorina ja digitaalibyrettinä. Tässä luvussa kerrotaan tarkemmin molempien komponenteista ja toiminnoista.

4.2.1 Titrando 809

Laboratoriossa on käytössä Metrohmin valmistama automaattititraattori, jolla tehdään nykyisin ceriumsulfaatti- ja kaliumpermanganaattititruuksia. Titraattori koostuu kolmesta osasta, tietokoneesta, mittaliuoksen annostelijasta ja näytteesyöttöyksiköstä. Titrando 809 -laitetta operoidaan tietokoneen kautta Tiamo-ohjelmistolla. Ohjelmistoon syötetään näytetiedot ja sillä kyetään luomaan erilaisia ajo-ohjelmia. Sillä kyetään myös ohjaamaan laitteiston robottikäyttöä manuaalisesti. Ohjelmiston hienoimpia piirteitä on sen kyky laskea näytteen tuloksia itse. Ohjelma kykenee laskemaan ne näytteen koon, mittaliuoksen pitoisuuden ja antureiden antaman datan perusteella. Näistä parametreista kaksi tulee syöttää ohjelmistoon käsin. Titrando-yksikköön on liitetty potentiometrinen anturi. Näytteesyöttöyksikössä on 25 paikkaa 100 ml:n koeputkille ja magneettisekoitin. Kuvassa 5 on Titrando 809 -yksikkö. Vasemmalla kuvassa on Titrando 809, jonka päällä on mittaliuospulloja, ja oikealla on näytteesyöttöyksikkö, jossa on ajoon menossa olevia amalgaamireduktorilla pelkistettyjä näytteitä.



KUVA 5 Titrando 809 ja näytteesyöttöyksikkö

4.2.2 Titrino 702 SM

Metrohmin valmistama Titrino koostuu kahdesta osasta, ohjausyksiköstä ja annostelijasta. Komponentit ovat kiinni toisissaan pikalukituksella ja näin ollen ne kyetään purkamaan ja liittämään vaivattomasti. Laitte on esitelty kuvassa 6, jossa alempi laatikko on ohjausyksikkö, jolla ohjataan instrumentin toimintoja. Se voidaan myös liittää tietokoneeseen, ja siihen voidaan liittää lisäosia, esimerkiksi langallinen kaukosäädin jolla laitteen toimintoja voidaan ohjata tai pH-anturi. Yksikössä on myös pyörítettävä säädin, jolla säädetään männän liikkeenopeutta, tällä kyetään muuttamaan nesteen virtausnopeutta. Päälle asetettavassa annostelijassa on paikka mittaliuospullolle ja mekaaninen koneisto, joka siirtää nesteen mittaliuospullosta näyteastiaan. Annostelijassa on mäntäkammio, jolla nestettä imetään tai työnnetään. Eri annostelijoissa on erikoiset kammiot. Tässä työssä käytettiin 50 millilitran kammiota. Annostelijan etuosassa on säädin, jolla valitaan mäntäkammioon kiinni oleva letku. Näin neste saadaan pullosta kammioon ja kammioista näytteeseen.

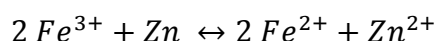


KUVA 6 Titrino 702 SM

Laitteen käyttö tässä työssä rajoittui yksinkertaisimpaan mahdolliseen. Mittaliuosta annosteltiin näytteeseen painamalla kuvassa näkyvää harmaata DOS-nappia ja liuoksen virtausta säädettiin silmä- ja kokemushavaintojen perusteella laitteen alaosassa olevalla pyöriteltävällä säätimellä. Mittaliuospulloissa pidettiin silikageelillä täytettyä kosteuslukkua, jottei ilmankosteus pääsisi laimentamaan mittaliuoksia. Lisäksi laitteen ruiskussa käytettiin adheesiolukkua, jolla estettiin mittaliuoksen ja näytteen tahaton sekoittuminen mittaliuokseen ruiskun ollessa näytteessä. Titraattoriin olisi ollut mahdollista kiinnitellä erilaisia antureita, kuten lämpötila- ja pH-anturi, sekä sille olisi voitu ohjelmoida titrausohjelmia.

4.3 Sinkkiamalgaamireduktori

Sinkkiamalgaamireduktori tunnetaan myös yleisemmin Jonesin reduktorina. Se valmistettiin päällystämällä sinkkirakeita elohopealla. Sinkki itsessäänkin olisi hyvä reduktori, mutta reaktio olisi liian hidas päivittäin suoritettavaan rutiinianalytiikkaan, joten sinkki päällystettiin ohuella elohopeakerroksella. Sinkkiamalgaami pelkistää metalleja nopeammin kuin puhdas sinkki. Reduktoria ei saa päästää kosketuksiin ilman kanssa, koska tällöin muodostuu mittauksia häiritseviä ja reduktorin käyttöikää lyhentäviä emäksisiä yhdisteitä.



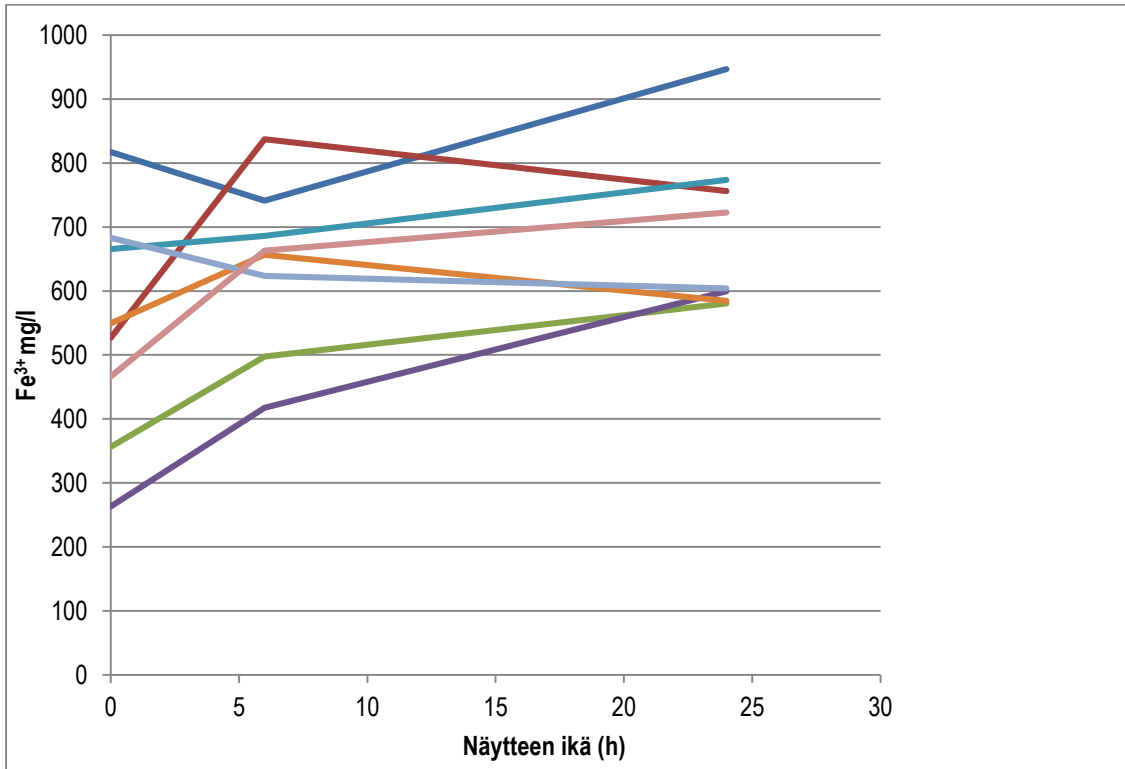
Yllä olevassa reaktioyhtälössä kuvataan reduktorin toimintaa. Kaavasta nähdään, ettei elohopea osallistu aktiivisesti raudan pelkistykseen. Sen rooli reduktorissa on katalysoiva. teksti jatkuu täältä

Reduktorin valmistusohjeet ovat luettavissa liitteessä 3.

4.4 Ferriraudan pysyvyyden testaus

Menetelmän kehitys aloitettiin tutkimalla PLS-näytteen rautasuhteiden muutosta ajan funktiona Talvivaarassa nykyisin käytössä olevalla menetelmällä. Nykyisessä menetelmässä ferrorauta titrataan Metrohmin automaattititraattorilla (Titrando 809) ja kokonaisrauta määritetään ICP-OES:lla. Näytteet kerättiin aamuisin, minkä jälkeen ne tuotiin tunnin kuluessa analysoitaviksi laboratorioon. Rinnakkaisten näytteiden määrä kokeessa vaihteli. Ensimmäisessä analyysissä niitä ei tehty ollenkaan ja jatkossa tehtiin kolme jokaista analyysia kohden. Koe kesti kolme päivää.

Kuvasta 7 nähdään ferriraudan määrän pääsääntöisesti kasvavan ajan kuluessa sekä ferriraudan määrän muuttuvan voimakkaasti näytteestä riippuen. Yksi viiva kuvaajassa kuvaa yhden näytteen ferrirautapitoisuutta vuorokauden aikana. Viivat on värjätty eri väreillä näytteiden erottamiseksi. Kuvaajasta ei voida päätellä vakionopetta ferriraudan hapettumiselle. Tulosten perusteella voidaan kuitenkin päätellä rautojen suhteiden liuoksessa muuttuneen merkittävästi kuudessa tunnissa. Analyysit suoritettiin nykyisellä menetelmällä, jossa on suurta keskihajontaa. Ferriraudan määrä lasketaan ICP-OES:n ja ceriumsulfaattititrausten tulosten erotuksista, joissa molemmissa oli pientä hajontaa. Ferriraudan määrä näytteessä on kuitenkin hyvin pieni verrattuna ferriraudan ja kokonaisraudan määrään ja näin ollen virheen määrä korostuu.

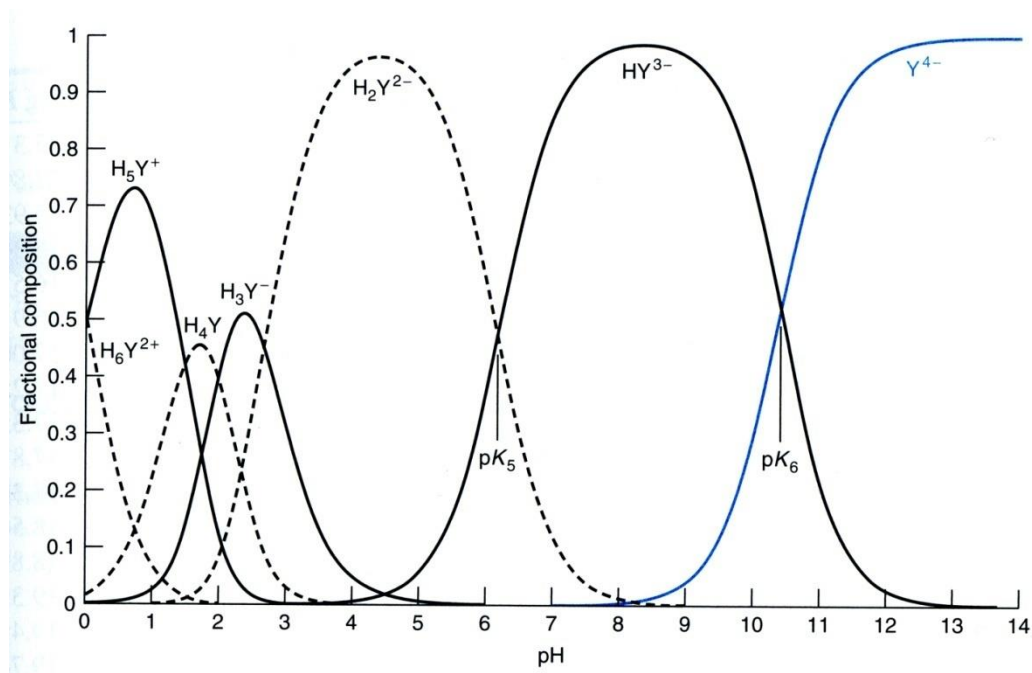


KUVA 7 Ferriraudan muutos PLS-näytteissä

4.5 Kompleksometrisen menetelmän testaus

Näytteessä oleva ferrirauta määritettiin suoralla titrauksella. Siinä muodostettiin värillinen kompleksi ferriraudan ja 5-sulfosalisylihapon välille, minkä jälkeen näyte titrattiin EDTA:lla. Se muodostaa voimakkaamman kompleksin ferriraudan kanssa irrottaen raudan kompleksista, jonka rauta on muodostanut 5-sulfosalisylihapon kanssa. Kompleksit ovat silmin havaittavissa näytteestä. Raudan muodostettua kompleksin 5-sulfosalisylihapon kanssa on näyte väriltään purppura, ja EDTA:n kanssa muodostettu kompleksi antaa näytteelle vaaleanvihreän värin. Titrauksen päätepiste havainnoitiin näin ollen värinmuutoksesta. Menetelmällä kyettiin mittaamaan näytteestä ferriraudan ja kokonaisraudan määrä. Ferriraudan määrittämisessä näyte käsiteltiin lisäämällä siihen 5-sulfosalisylihappoa. Lisäyksen jälkeen näytteen pH säädettiin laimealla rikkihapolla ja laimealla natriumhydroksidilla arvoon 2,5. Kokonaisraudan määrittämistä varten näytteen ferrirauta hapetettiin keittämällä näytettä typpihapon läsnä ollessa. Hapettamiskäsittelyn jälkeen näytteeseen lisättiin sulfosalisylihappoa ja näytteen pH säädettiin edellä mainitulle alueelle. Näytteen pH:n ollessa oikealla alueella se titrattiin EDTA:lla. Eri rautojen titrauksiin käytettiin eri vahvuisia mittaliuoksia, jotta pysyttiin tavoitellussa titrauskulutuksessa.

Menetelmän pitäisi teoriassa olla selektiivinen, koska EDTA:n kyky muodostaa komplekseja metallien kanssa perustuu pitkälti mittaolosuhteiden pH arvoon (kuva 8). Testauksissa käytetyllä pH-alueella EDTA:n ei tulisi muodostaa komplekseja muiden metallien kanssa, ainakaan merkittävässä määrin. Liitteessä 5 on esitelty EDTA:n kompleksoituminen eri metallien kanssa eri pH-alueilla. Korkeammilla pH-alueilla ferrorauta olisi myös muuttunut rautahydroksidiksi, joka ei olisi enää sitoutunut EDTA:han, koska rauta olisi ollut liian voimakkaasti kiinni hydroksidiryhmässä. (8, s. 1191)



KUVA 8 EDTA:n protolysoituminen eri pH:ssa (9, s. 7)

Koe aloitettiin titraamalla tunnettuja standardinäytteitä menetelmän saannon määrittämiseksi. Standardinäytteet valmistettiin aluksi rauta(III)sulfaattisuolasta, mutta muutaman määrittämisen jälkeen kävi ilmi, että käytetty aine ei ollut laadultaan sopivaa kyseisiin kokeisiin. Tämän jälkeen siirryttiin käyttämään rauta(III)trikloridi-suolaa. Kompleksometriset kokeet suoritettiin rinnan nykyisen menetelmän kanssa siten, että näytteet tuotiin aamuisin toimistolaboratorioon, jossa niille tehtiin cerimetrinen ferrorautamääritys ja kokonaisrauta-analyysi optisella plasmaspektrometrillä. Kompleksometriset titraukset suoritettiin kauppalaboratoriossa noin tunti edellä mainittujen analyysien jälkeen. Kompleksometriset titraukset suoritettiin siten, että ensin titrattiin ferrirauta suoraan näytteestä ja sen jälkeen kokonaisrauta typpihapolla käsitellystä näytteestä. Rinnakkaisia mittauksia yhdestä näytteestä tehtiin viisi.

Ferriraudan määrittäminen suoritettiin pipetoimalla kymmenen millilitraa näytettä erlenmeyeriin ja laimennettiin se RO-vedellä noin 150 millilitraksi. Seuraavaksi lisättiin muutama pisara indikaattoria, 1-prosenttista 5-sulfosalisyylisulfaattia, joka oli valmistettu liuottamalla kiinteää happoa RO-vedeen. Näytteen pH säädettiin 1 mol/l rikkihapolla ja 1 mol/l natriumhydroksidilla arvoon 2,5. Näytteen pH:ta tarkkailtiin pH-mittarilla mittauksen ajan. Titraus suoritettiin digitaalibyretillä.

Kokonaisraudan määrittämistä varten näytteen ferrirauta hapetettiin ferriraudaksi keittämällä näytettä vahvan typpihapon läsnä ollessa. Näytettä pipetoitiin 10 millilitraa erlenmeyeriin, johon lisättiin 2 millilitraa väkevää typpihappoa. Näyte kiehausutettiin hiekkahauteessa. Näytteen kiehausutettua näyte laimennettiin noin 150 millilitraksi RO-vedellä ja näytteeseen lisättiin muutama pisara indikaattoriliuosta jonka jälkeen näytteen pH nostettiin 2,5:een. PH:n nostaminen oli suurimpia ongelmakohtia menetelmässä. 1 molaarisen natriumhydroksidin kulutus oli pääsääntöisesti yli 30 millilitraa näytettä kohtaan. Vahvempaa säätöliuosta käytettäessä näytteeseen muodostui rautahydroksidia joka aiheutti analyysiin virhettä naamioimalla rautaa. Titraus suoritettiin digitaalibyretillä. Näytteet analysoitiin samoilla aikaväleillä kuin ferriraudan säilyvyyskokeessa.

4.5.1 Saantokokeet

Saantokokeet aloitettiin mittaamalla rauta(III)sulfaattista valmistettuja näytteitä pitoisuusalueella 5–25 mg/l. Samaan aikaan suoritettiin myös PLS-näytteiden mittauksia. Mittaukset suoritettiin viidellä rinnakkaisella näytteellä. Näiden mittausten saannot poikkesivat merkittävässä määrin laskennallisista arvoista, ja huomattiin, ettei käytetyllä rautasuolalla ollut tarkkaa stoikiometristä kaavaa. Rauta(III)sulfaatin tietoja tarkemmin tarkasteltaessa huomattiin, ettei yhdisteelle ollut merkitty tarkkaa kidevesien määrää, joten ollen sillä ei ollut tarkkaa molekyyliainetta. Sille oli kuitenkin merkitty valmistajan analysoima raudan prosentuaalinen osuus, mitä käytettiin saantojen laskemiseen. Suola ei kuitenkaan vaikuttanut saantojen perusteella olevan tarpeeksi homogeenistä näin pieninä pitoisuuksina. Näin ollen käytössä ollut rauta(III)sulfaatti ei soveltunut kontrolliaineeksi. Suola korvattiin rauta(III)kloridilla, jolla tehtiin kaksi samanlaista mittaussarjaa paremmalla menestyksellä.

Standardit valmistettiin liuottamalla tarkka määrä suolaa mittapullossa. Tästä kantaliuoksesta laimennettiin mittauksiin sopivia standardeja. Taulukosta 2 on nähtävissä rautasulfaattilla tehtyjen saantokokeiden tuloksia.

TAULUKKO 2 Rauta(III)sulfaatti sarjan saannot

Laskennallinen pitoisuus	Titraamalla saatu pitoisuus	Saanto- %
4,00 mg	3,90 mg	97 %
8,00 mg	7,62 mg	95 %
12,00 mg	10,75 mg	90 %
15,99 mg	15,28 mg	96 %
19,99 mg	19,37 mg	97 %

Kun rautasulfaatin huomattiin olevan kelvotonta primääriseksi standardiksi, siirryttiin käyttämään rautatrikloridisulfaattia. Ensimmäisessä rautatrikloridisulfaatin suoritetussa kokeessa saannot poikkesivat huomattavasti teoreettisista arvoista. Tulokset ovat nähtävillä taulukossa 3.

TAULUKKO 3 Rauta(III)trikloridi-sarjan saannot, Sarja 1

Laskennallinen pitoisuus	Titraamalla saatu pitoisuus	Saanto- %
10,35 mg	8,67 mg	83,8 %
15,60 mg	13,18 mg	84,5 %
20,06 mg	18,79 mg	93,7 %

Ero rauta(III)trikloridi sarjojen 1 ja 2 välillä johtui saman titraattorin käyttämisestä sekä ferriraudan että kokonaisraudan määrittämiseen. Titrauksissa käytettiin eri vahvuista mittaliuosta. Titraattorin säiliö ei tyhjene kokonaan ilman että laite puretaan ja mittaliuoksen vaihdon yhteydessä laitteistoa ei huuhdeltu tarpeeksi tarkoin. Laitteisto olisi hyvä huuhtoa useammalla sadalla millilitralla vettä siirryttäessä käyttämään laimeampaa mittaliuosta. Edellisissä ajoissa käytetty vahvempi mittaliuos oli kantautunut näytteisiin. Saantokokeet uusittiin titraattorin useamman huuhtelun jälkeen. Minkä jälkeen tulokset muuttuivat huomattavasti paremmiksi, näiden mittauksien tulokset ovat nähtävillä taulukossa 4.

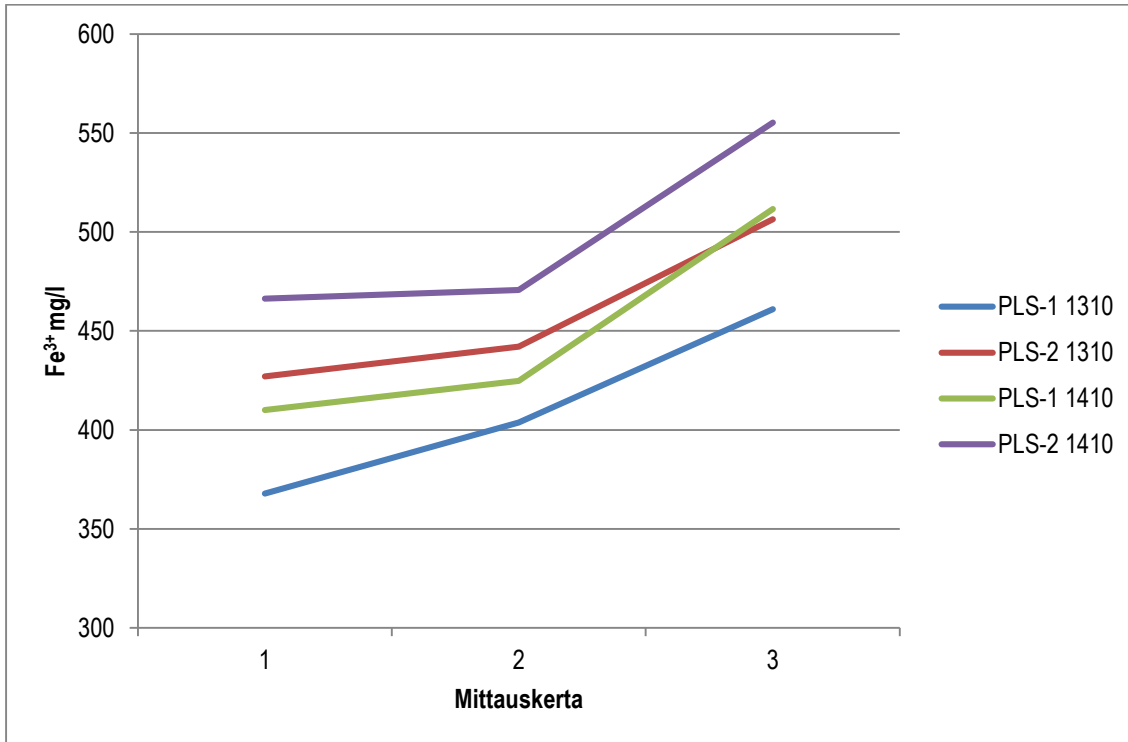
TAULUKKO 4 Rauta(III)trikloridi-sarjan saannot, Sarja 2

Laskennallinen pitoisuus	Titraamalla saatu pitoisuus	Saanto- %
10,10 mg	10,04 mg	99,4 %
15,52 mg	15,58 mg	100,4 %
20,27 mg	20,08 mg	99,1 %
25,46 mg	25,20 mg	99,0 %

4.5.2 Menetelmien välisen eron testaaminen

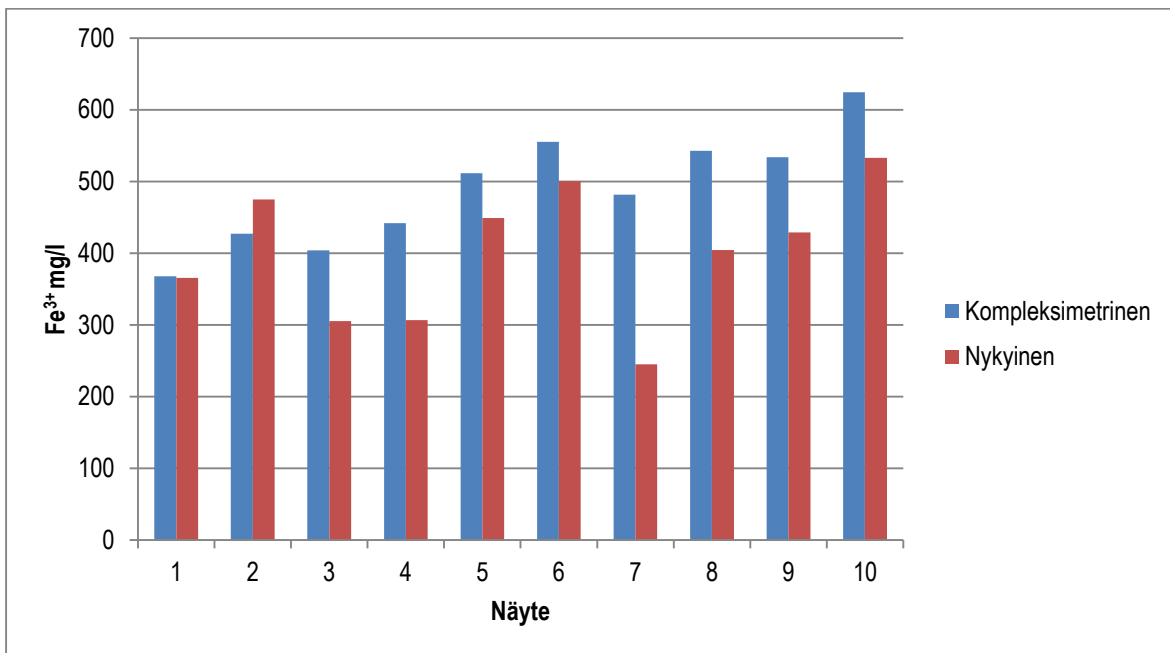
Kokeessa päätettiin näytemääränä aluksi käyttää 15 ml:aa ferriraudan määrittämiseen. Kokonaisraudan määrittämiseen käytettiin 10 millilitraa PLS-näytettä. Määrät päätettiin laskemalla viimeisen kuukauden aikana tehtyjen rautamääritysten keskiarvo. Mittaliuoksina käytettiin 0,01- ja 0,2 molaarisia EDTA-liuoksia. Kokonais- ja ferriraudan titrauksiin päätettiin käyttää eri vahvuisia liuoksia, koska rautojen konsentraatiot poikkesivat huomattavasti toisistaan. Muutaman titrauksen jälkeen päätettiin laimentaa ferriraudanäyte 10 millilitraksi, jotta pysyttäisiin tavoitellussa titrauskulutuksessa.

Kuvasta 9 nähdään näytteissä olevan ferriraudan hapettuvan ferriraudaksi liki samalla nopeudella näytteestä riippumatta. Kuvaaja on huomattavasti parempi kuin nykyisellä menetelmällä tehtynä (vrt. kuva 6), jossa ferriraudan arvo muuttuu molempiin suuntiin ajan kuluessa.



KUVA 9 Ferriraudan muutos ajan funktiona kompleksometrisellä menetelmällä mitattuna

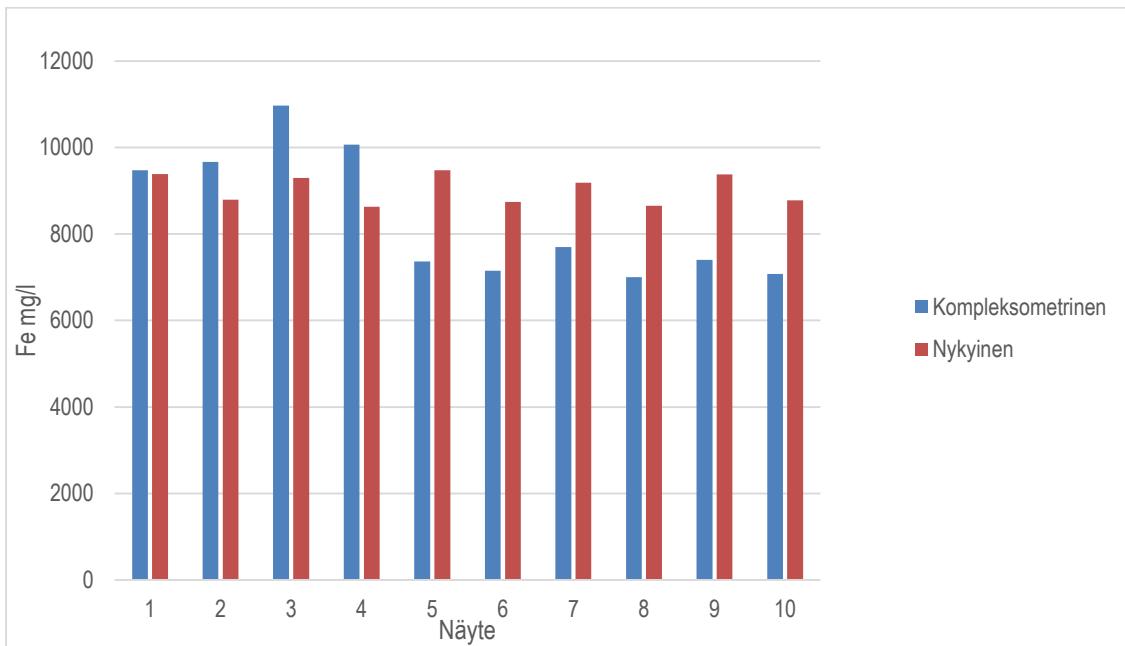
Kuvassa 10 verrataan nykyisen menetelmän ferrirautapitoisuuksia kompleksometrisellä menetelmällä saatuihin tuloksiin. Palkit kuvaavat rinnakkaisia mittauksia eri menetelmillä. Kompleksometrisen menetelmän tulokset ovat pääsääntöisesti suurempia kuin nykyisellä menetelmällä määritettynä. Yksi tulos on viiden rinnakkaisen mittauksen keskiarvo.



Kuva 10 Nykyisen- ja kompleksometrisenmenetelmän ferrirauta tulosten vertailu

Kokonaisraudan määrittäminen kompleksimetrisellä titrauksella ei onnistunut yhtä hyvin kuin ferriraudan määrittäminen. Tuloksissa oli havaittavissa suurta keskihajontaa. Suurin yksittäinen virheen aiheuttaja titrauksissa on ollut pH:n nostamisen yhteydessä muodostunut rautahydroksidi, jossa rauta on lujemmin kiinni kuin EDTA-kompleksissa. Tämän seurauksena rautahydroksidi ei näkynyt titrauksissa. Näytteen pH:n säätelyyn käytettiin 1, 3 ja 10 M natriumhydroksidia. Laimeammilla säätöliuoksilla pH:n nostaminen oli tuskastuttavan hidasta ja vaati säätöliuosta suuria määriä. Voimakasta natriumhydroksidia käytettäessä taas näytteeseen kehittyi rautahydroksidia, mistä seurasi virheellisiä tuloksia. Titrauksen päätepisteen värinmuutos oli myös hieman ongelmallinen. Titrauksissa, joissa pH:ta nostettiin, liuos sai poikkeuksetta hieman kellertävää värisävyä. Rautahydroksidi oli todennäköisesti aiheuttanut tätä väriä. Käytännössä kaikki näytteet saivat hieman erilaisen värin ja ”kirkastuivat” eri lailla. Epäselvä värinmuutos aiheutti ongelmia titrauksen päätepisteen havaitsemisessa.

Kuvasta 11 nähdään menetelmien välillä olevien suurta eroa kokonaisraudan määrittämisessä. Taulukosta 5 nähdään kompleksometrisen menetelmän tuloksilla olleen pääsääntöisesti suurta keskihajontaa. Tulokset mitattiin samasta näytteestä aiemmin mainitun aikavälin mukaisesti. Kokonaisraudan määrän ei tulisi muuttua ajan kuluessa.



Kuva 11 Kokonaisrautatulosten ero menetelmien välillä

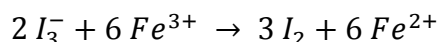
Taulukossa 5 on esitelty yhden PLS-näytteen kokonaisrauta tuloksia kompleksimetrisellä menetelmällä suoritettuna. Rinnakkaismittaukset on suoritettu edellä mainitun aikavälin mukaisesti. Tuloksista on nähtävissä pääsääntöisesti suurta sisäistä keskihajontaa.

TAULUKKO 5 Kokonaisrautamittausten tuloksia

Näyte	PLS-2 2609 1	PLS-2 2609 2	PLS-2 2609 3
Kokonaisrauta mg/l	11321	10094	9938
	9787	10295	9770
	9571	9854	9977
	9269	9988	9837
	9173	9770	9804
	9683	8156	10044
	9832	10111	9860
Keskiarvo	9805	9753	9890
Keskihajonta	713,7938	725,1999	99,19035
RSD	7 %	7 %	1 %

4.6 Jodimetrisen menetelmän testaus

Tässä menetelmässä ferrirauta analysoitiin jodidi-ionin hapettumisen kautta. Näyteliuokseen lisättiin kaliumjodidia ja sen annettiin reagoida liuoksen kanssa puolen tunnin ajan. Näytteessä oleva ferrirauta hapetti kaliumjodidin jodiksi. Reaktioyhtälöstä nähdään jodia muodostuvan kvantitatiivisesti ferrirautaa vastaava määrä. Yhtä moolia jodia kohti pelkistyy yksi mooli ferrirautaa.



Tämän jälkeen näytteeseen lisättiin kupari(I)jodidia estämään sulfaateista aiheutuvaa häiriötä titrauksessa. Näytteeseen muodostunut jodi titrattiin natriumtiosulfaatti-liuoksella käyttäen indikaattorina tärkkelystä. Näytteet valmistettiin pipetoimalla 10 millilitraa PLS-näytettä ja 2 millilitraa vahvaa suolahappoa hiokselliseen erlenmeyeriin. Astiaan lisättiin nesteiden jälkeen ennalta punnittu kaliumjodidi (~ 3 grammaa) ja näyte laitettiin valmistumaan puoleksi tunniksi pimeään. Näytteen tekeydyttyä puoli tuntia pimeydessä lisättiin siihen spaattelilla hivenen kupari(I)jodidia. Sen tarkoituksena oli neutraloida sulfaatista aiheutuva virhe titrauksessa, ja lopuksi näyte titrattiin. Titraus tapahtui kahdessa vaiheessa. Näytettä titrattiin ilman indikaattoria, kunnes sen väri vaihtui vihertävän keltaiseksi. Jonka jälkeen siihen lisättiin pari pisaraa laimeaa tärkkelysliuosta. Tässä vaiheessa liuoksen väri vaihtui likaveden harmaaksi. Titrausta jatkettiin, kunnes liuoksesta tuli sinisen kautta väritöntä. Titrauksen päätepisteen saavutuksen jälkeen näytettä tarkkailtiin kahden minuutin ajan, jotta nähtäisiin, onko siihen jäänyt titraamatonta jodia. Jodi havaittiin näytteen värinmuutoksesta.

4.6.1 Saantokokeet

Kokeet suoritettiin samalla periaatteella kuin kompleksometrisen menetelmän testeissä. Poikkeuksellisesti tässä testissä suoritettiin nollanäytesarja. Menetelmällä saadut ferrirautatulokset perustuivat jodidi-ionien jodiksi hapettumiseen. Menetelmässä oli olemassa mahdollisuus jodidin hapettumiseen ilman hapen vaikutuksesta. Nollanäytekoee suoritettiin kahdesti viidellä rinnakkaisnäytteellä. Kokeiden tarkoituksena oli nähdä, kuinka suurissa määrin jodidi hapettuu jodiksi ilman näytteen hapettavia aineita. Nollanäytteenä käytettiin laimeaa suolahappoliuosta, jonne lisättiin tunnettu määrä kaliumjodidia. Nollanäytteistä havaittiin jodidin hapettuvan hyvin pienissä määrissä jodiksi oletettavasti mitta-astiassa olevan ilman vaikutuksesta. Mittaliuoksen kulutus nollanäytteillä vaihteli 0-0,1 ml:a ja sen vahvuus oli 0,05 mol/dm³. Byretistä aiheutuva virhe oli 50 µl eli 0,05 ml. Nollakokeissa

havaittu jodidin hapettuminen oli suuruudeltaan sama kuin titraattorin byretin systemaattinen virhe, minkä vuoksi siitä ei tarvitse välittää isommilla näytekoilla. Nollanäytteiden tulokset on esitetty taulukossa 6. Raudan massa sarakkeeseen on laskettu, kuinka suurta massaa ferrirautaa nollanäytteissä muodostunut jodi vastaa.

TAULUKKO 6 Nollasarjan tulokset

Näyte	Tiosulfaatti kulutus ml	Jodi ainemäärä mmol	Raudan massa mg
1	0,045	0,002	0,112
2	0,080	0,004	0,223
3	0,090	0,005	0,279
4	0,045	0,002	0,112
5	0,110	0,006	0,335
6	0,065	0,003	0,168
7	0,080	0,004	0,223
8	0,055	0,003	0,168
9	0,095	0,005	0,279

Tunnetut standardit titrattiin näytteestä riippuen 0,01, 0,1 ja 0,05 mol/dm natriumtiosulfaatilla. Standardina käytettiin rauta(III)kloridista valmistettua kantaliuosta, jota laimennettiin sopivaan pitoisuuteen. Kantaliuoksen vahvuus oli 2000 milligrammaa ferrirautaa litrassa. Tuloksien keskiarvot viidellä rinnakkaisella näytteellä ovat nähtävillä taulukossa 7. Standardisarjan näytteiden pitoisuudet olivat 5, 10, 15 ja 20 mg/dm³. Ennen näytteiden valmistusta punnittiin noin 3 gramman annoksia kaliumjodia. Jokaiseen näytteeseen lisättiin lopuksi yksi annos. Näytteet valmistettiin pipetoimalla esimerkiksi 2,5 ml ferristandardiliuosta 150 ml:aan RO-vettä ja lisäämällä sinne pisara väkevää suolahappoa.

Saantokokeista nähdään tulosten poikkeavan huomattavasti lasketusta arvosta näytteen pitoisuuden ollessa 15 mg dm⁻³ pienempiä. Tulokset ovat esillä taulukossa 7.

TAULUKKO 7 Standardisarjan tulokset

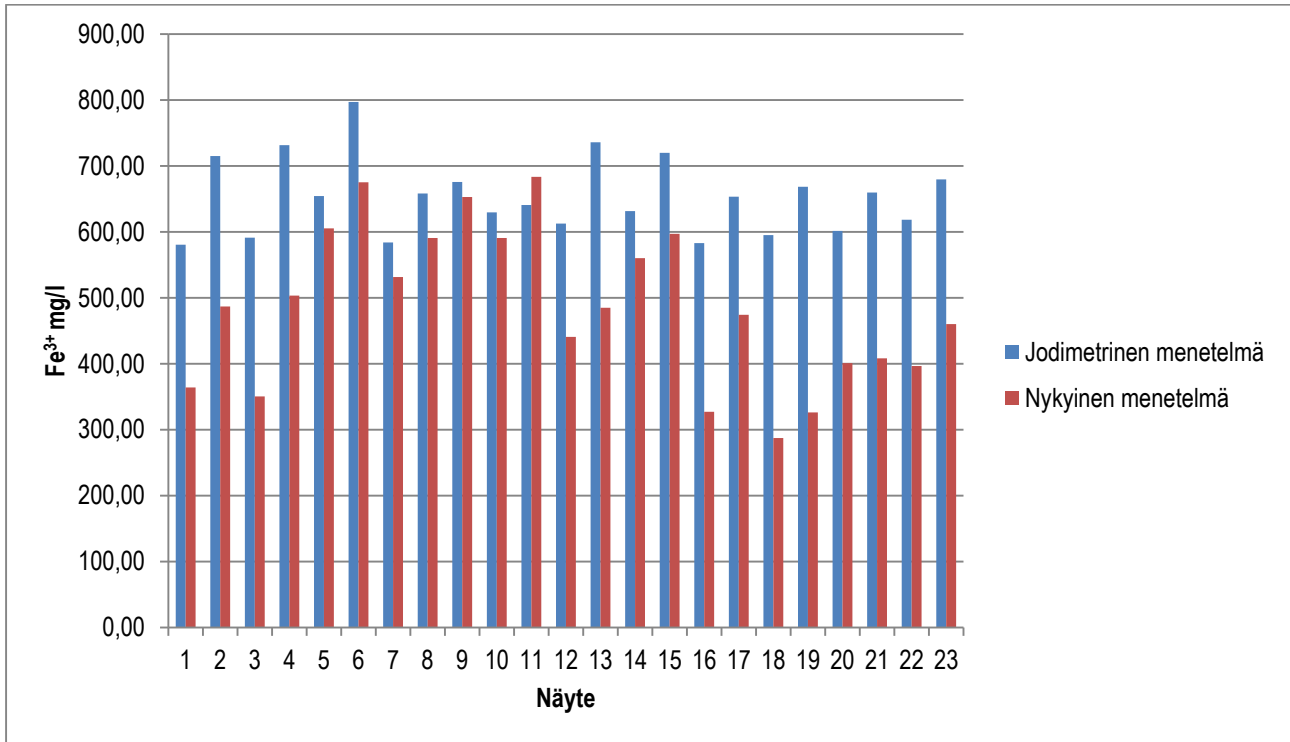
Näytesarja	Mittaliuos ml	Jodi _n mmol	Fe _m mg	Saanto - %
5 mg	9,78	0,10	5,46	109,2 %
10 mg	20,19	0,20	11,28	112,8 %
15 mg	27,02	0,27	15,09	100,6 %
20 mg *	7,36	0,37	20,56	102,8 %

*) Mittaliuksen pitoisuus muuttunut 0,01 molaarisesta 0,05 molaariseksi, PLS-näytteet titrattiin 0,05 molaarisella natriumtiosulfaattiliuksella.

4.6.2 Nykyisen ja jodimetrisen menetelmän välisen eron testaaminen

Menetelmillä suoritettiin rinnakkaisanalyysijä samoin kuin edellisessä kokeessa. Aikaa rinnakkaisten mittausten välillä kului tunnista kahteen tuntia. Pitkä aika menetelmien rinnakkaisanalyysien välillä johtui kaliumjodidin hapettamiseen kuluneesta ajasta ja siitä, että analyysit suoritettiin eri tiloissa. Koesarja aloitettiin PLS-näytteiden ferriraudan määrittämisellä nykyisillä menetelmillä, joiden jälkeen siirryttiin kauppalaboratorioon suorittamaan jodimetrisen analyysi. Mittauksia tehtiin 26 kertaa ja jokaisella kerralla käytettiin viittä rinnakkaista näytettä.

Tuloksista nähdään jodimetrisen menetelmän tulosten olevan suurempia kuin nykyisellä menetelmällä mitattuna. Tämä saattaa johtua siitä että PLS-liuksessa on muitakin jodidia hapettavia aineita kuin ferrirauta, sillä pääsääntöisesti ferriraudan ”ylijäämä” jodimetrisellä menetelmällä oli huomattavasti suurempaa kuin nollakoikeissa havaittu jodin muodostuminen. Jodimetrisen menetelmän poikkeavuus nykyisestä menetelmästä oli suurempi kuin kompleksometrisen menetelmän ero. Nykyisen ja jodimetrisen menetelmän väliset erot on havainnollistettu kuvassa 12.



KUVA 12 Ferrirautatulosten ero testattujen menetelmien välillä

Jälkeenpäin tuloksia tarkasteltaessa huomattiin, ettei 10 millilitraa näytettä ollut riittävän suuri näytekokona, koska tällöin näytteen ferrirautapitoisuus jää alle 15 milligrammaan. Pienen näytekokon vuoksi jodia on muodostunut jo ilman vaikutuksesta merkittävä määrä näytteeseen, mikä vääristää tuloksia ylöspäin. Tuloksista myös nähdään jodimetrisen menetelmän tulosten poikkeaman olevan suurempaa kuin nollanäytekoikeissa havaittu jodin muodostuminen. Tämä johtunee siitä, että PLS-liuos sisältää muitakin hapettavia aineita kuin ferrirautaa.

4.7 Cerimetrisenmenetelmän testaaminen

Cerimetrisenmenetelmän testauksessa ei suoritettu erillistä saantokoesarjaa tunnetuilla näytteillä. Menetelmän saantoa testattiin pelkistämällä tunnettu näyte PLS-näytteiden ohessa. Kontrollinäytteenä käytettiin jälleen rauta(III)kloridista valmistettua liuosta. Näyte pelkistettiin reduktorilla ja titrattiin cerimetrisesti automaattititraattorilla. Reduktorin valmistus opastetaan liitteessä 3.

Kontrollinäytteet valmistettiin liuottamalla punnittu määrä rauta(III)kloridia RO-veteen. Kontrollinäytteen pitoisuus oli 10 000 mg ferrirautaa litrassa. Näytemääränä käytettiin 10 ml:aa kontrolli- ja PLS-näytteille. Mittaukset suoritettiin ajallisesti eri järjestyksessä kuin aikaisemmissa kokeissa. Näytteiden pelkistykset aloitettiin pelkistämällä ensiksi kontrollinäyte, jonka jälkeen käsiteltiin PLS-näyte. Näytteet valutettiin kolonnin lävitse 100 millilitran mittapulloihin. Mittapullot täytettiin merkkiin asti huuhtelemalla reduktoria 30 ml:lla rikkihappoa ja lopuksi reduktori huuhdeltiin RO-vedellä. Näytteet siirrettiin kuljetusta varten 50 millilitran nunc-putkeen, ja putki täytettiin näytteellä hapettumisen minimoimiseksi ja suljettiin kierrekorkilla.

Näytteiden analyysit suoritettiin yksi näytesarja kerrallaan, siis PLS-1- ja PLS-4-näytteet käsiteltiin ja mitattiin erikseen. Näin pyrittiin vähentämään raudan hapettumisesta aiheutuvaa virhettä mittauksissa. Pelkistetyt näytteet kuljetettiin analysoitaviksi toimiston laboratorioon, missä suoritettiin nykyinen ferriraudan analyysi rinnakkaisilla näytteillä. Titrauksiin käytettiin ensimmäisessä näytesarjassa 3 millilitraa näytettä ja lopuissa titrauksissa käytettiin 30 millilitran näytekokoja. Näytekokoja muutettiin, jotta titraattorin Tiamo-ohjelma antaisi tuloksia suuremmalla tarkkuudella. Näytteiden pitoisuuksien laskeminen tapahtui Tiamo-ohjelmalla.

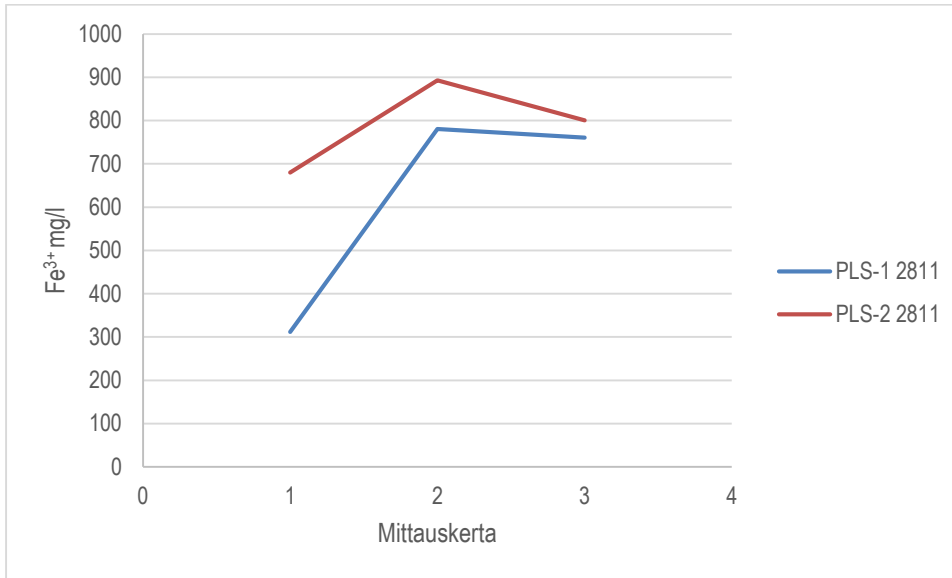
Suurimmat ongelmat menetelmässä ilmaantuivat reduktorin toiminnassa. Näytteet valutettiin kolonnin lävitse mittapulloon reduktoitavan nesteen omalla painolla. Reduktorilla oli ikävä tapa ”siepata ilmaa sisäänsä” rikkihappohuuhtelun yhteydessä. Nesteen valumisnopeus hidastui tällöin silminkin nähtävästi, Kolonnin hanaan muodostui ilmakupla ja sinkkiamalgaamissa oli havaittavissa kuivia alueita. Tämän vuoksi näytteen käsittely saattoi satunnaisesti kestää pitemmän aikaakin. Normaalin viiden minuutin sijaan saattoi liuoksien käsittelyyn kulua jopa 20 min. Amalgaamin kuivuminen on myös todennäköisesti vahingoittanut sitä. Vastatoimenpiteenä rakennettiin kolonniin sopiva survin, jolla kyettiin painamaan neste vauhdikkaasti reduktorin läpi ongelmien ilmetessä ja parantamaan sinkkiamalgaamin pakkautumista kolonnissa.

Menetelmän testauksessa saatiin suoritettua vain 9 mittausmittauslaitteiston teknisten ongelmien vuoksi. Näistä mittauksista on kuitenkin nähtävissä ongelmia, jotka estävät menetelmän käyttöönoton sellaisenaan. Taulukossa 8 on esitelty kontrollinäytteiden tuloksia. Kontrollinäytteet käsiteltiin ennen PLS-näytteitä, ja tämän takia kontrollinäytteet ovat onnistuneet varsinaisia näytteitä paremmin.

TAULUKKO 8 Cerimetriseimenmenetelmän kontrollinäytteiden tulokset

	Pitoisuus (mg)	Saanto - %
Kontrolli 1	10010	100 %
Kontrolli 2	9847	98 %
Kontrolli 3	10530	105 %
Kontrolli 4	9060	91 %
Kontrolli 5	10172	102 %
Kontrolli 6	10105	101 %
Kontrolli 7	10078	101 %
Kontrolli 8	9866	99 %
Kontrolli 9	9946	99 %
K.A	9957,111111	0,995711
K.H	393,5446113	0,039354
Suht. K.H	4 %	4 %

Kuvassa 13 on esitetty kahden näytteen ferriraudan muutos vuorokauden aikana. Kuvasta nähdään näytteiden ferrirautapitoisuuden poikkeavan molempiin suuntiin, mikä kertoo tulosten olevan virheellisiä. Taulukosta 9 nähdään näytteen ferriraudan määrän muuttuvan molempiin suuntiin ajan kuluessa. Tämä kertoo tulosten epäluotettavuudesta, koska ferriraudan määrän tulisi kasvaa eikä pienentyä näytteen vanhetessa.

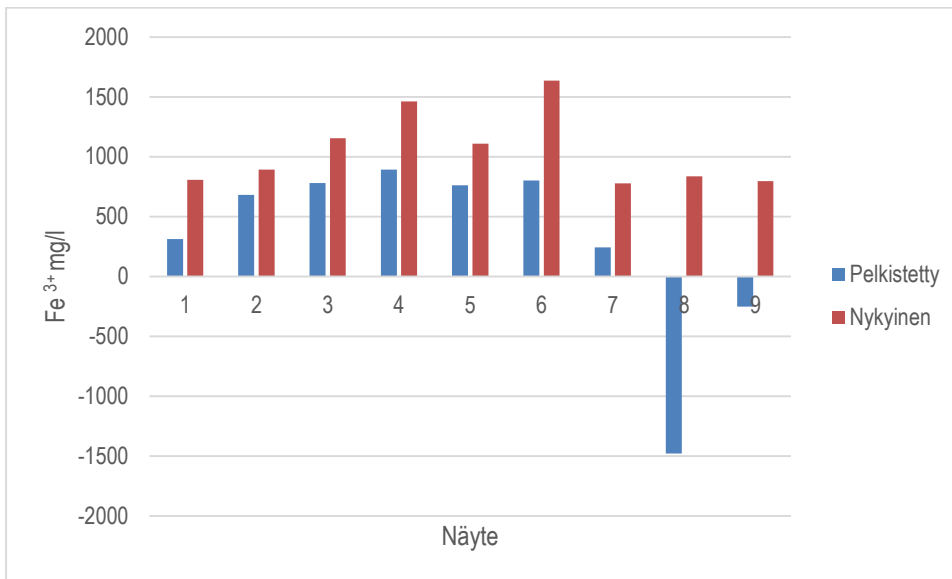


KUVA 13 PLS-näytteiden ferriraudan muutos cerimetrisellätitrauksella

TAULUKKO 9 PLS-näytteiden ero nykyiseen menetelmään,

Näyte	Pelkistetty	Pelkistämätön	ICP-OES	Fe ³⁺ Test.	FE ³⁺ Nyk.	Fe ³⁺ ero-%
PLS1	7944,4	7632,8	8439,6	311,6	806,8	61 %
1. mittaus	8372	7591,4	8747	780,6	1155,6	32 %
2. mittaus	8196	7435,6	8543,6	760,4	1108	31 %
PLS2	8055	7375,2	8267,4	679,8	892,2	24 %
1. mittaus	8256	7362,8	8825,4	893,2	1462,6	39 %
2. mittaus	8062,5	7257,2	8892,4	805,3	1635,2	51 %

Kuvasta 14 on nähtävissä, että pelkistettyjen näytteiden ferrirautapitoisuus on pääsääntöisesti pienempi kuin nykyisellä menetelmällä saatu. Viimeisissä mittauksissa saadut tulokset olivat negatiivisia, koska mittausten mukaan käsiteltyjen näytteiden ferropitoisuus oli pienempi kuin käsittelemättömien näytteiden. Tämän ei pitäisi olla mahdollista. Virhe on johtunut reduktorista. Siihen on mitä suurimmalla todennäköisyydellä jäänyt ilmatasku, jonne on jäänyt näytettä huuhteluista huolimatta. Reduktoriin jäänyt rauta loistaa tuloksissa poissaolollaan, ja näin ollen pelkistettyjen näytteiden tulokset ovat pienempiä kuin niiden pitäisi olla.



Kuva 14 Menetelmien ferrirauta tulosten erot

Menetelmän olisi voinut suorittaa paremmin. Mittaukset olisi voitu titrata käsin. Tällöin näytteet olisi voitu imeä reduktorin läpi käyttäen pumppua, ja näin näytteet olisivat tulleet varmemmin ulos reduktorin syövereistä. Tämä tapa olisi tosin vaatinut uusia välineitä ja reagensseja. Silmin havaittavaan titraukseen olisi vaadittu esimerkiksi fenantroolirauta-indikaattoria ja liuos olisi saanut ekvivalenttipisteessä punaisen värin. Vaihtoehtoisesti olisi digitaalibyrettiin voitu kytkeä potentiometrinen anturi jolloin määrittämisestä olisi hävinnyt mittaajan havainnointi kyvystä johtuva virhe.

5 YHTEENVETO

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli löytää Talvivaaralle nykyistä parempi ferriraudan analyysimenetelmä. Työn aikana testattiin kolmea erilaista titrausmenetelmää. Tehtyjen testien perusteella järkevintä olisi ryhtyä määrittämään ferrirautaa kompleksometrisellä menetelmällä, siis käsiteltäisiin näyte 5-sulfosalisyylilihapolla ja käsittelystä muodostunut ferrikompleksi titrattaisiin EDTA:lla. Kokonaisraudan analyysin tekeminen tulisi jatkossakin suorittaa ICP-OES-laitteistolla, koska testatuissa menetelmissä ei onnistuttu pääsemään lähellekään ICP-OES-laitteiston toistettavuutta ja oikeellisuutta.

Kompleksometrisen menetelmän etuja muihin menetelmiin nähden olivat sen helppous, nopeus ja tarkkuus. Jodi- ja cerimetrisessä menetelmissä oli paljon aikaa vievää näytteen käsittelyä, ja nämä menetelmät vaativat lisätiloja laboratoriosta. Lisäksi kummankaan menetelmän oikeellisuus ei ollut luottamusta herättävää. Näytteen käsittelystä esimerkkinä jodimetrisessä menetelmässä tarvittaisiin pimeää säilytystä tekeytyville näytteille ja pelkistysmenetelmässä vetokaappipaikka näytteiden pelkistykseen. Cerimetrisen menetelmän haittapuoliin luokituu myös näytteiden pelkistykseen yhteydessä syntyvä elohopeajäte. Testien perusteella ei voida sanoa kahta muuta menetelmää toistettaviksi, koska PLS-näytetitrauksissa tulosten keskihajonnat poikkesivat huomattavasti toisistaan.

Jodimetrisessä testissä suurinta virhettä tuloksiin aiheutti jodidin ei-toivottu hapettuminen. PLS-näytteessä vaikuttaisi olevan joitain muitakin hapettavia aineita kuin ferrirautaa. Pelkistysmenetelmässä reduktorin toiminta oli liian epävarmaa. Kontrollinäytteiden saannot olivat hyväksytyllä tasolla, mutta itse näytteiden titrauksissa rinnakkaisten tulosten välillä oli suurta hajontaa ja jotkin tulokset olivat silmin nähden virheellisiä antaen negatiivisen arvon näytteen ferrirautapitoisuudelle.

Kompleksometristä menetelmää tulisi lähteä seuraavaksi automatisoimaan automaattititraattorilla. Laitteelle tulisi hankkia optinen detektori ja luoda Tiamoon-ohjelmistoon näyteajo-ohjelma tälle titraukselle. Tähän voitaisiin soveltaa Metrohmin internetsivuilta löytyviä ohjeita. Ohjeet löytyvät nimellä AN-T-080. Ne on tarkoitettu raudan määrittämiselle sementistä, mutta niitä voitaneen soveltaa Talvivaaran oloihin. Menetelmää varten tulisi automaattititraattoriin asentaa optinen sensori, joka tunnetaan myös optorodina. Näytteenkäsittelyt ja mittausolosuhteet voidaan pitää samoina kuin suorittamissani testeissä.

LÄHTEET

1. Talvivaaran historia, 2009, Talvivaara Oyj. Saatavissa: <http://www.talvivaara.com/yhtio/historia>. Hakupäivä: 20.9.2014
2. Talvivaaran kaivosakeyhtiön Oyj Vuosikertomus 2009, 2009, Talvivaara Oyj. Saatavissa: http://www.talvivaara.com/files/talvivaara/Annual%20Reports/Talvivaara_Vuosikertomus_2009.pdf. Hakupäivä: 10.10.2014
3. Bosecker, Klaus 1997. FEMS Microbiology reviews 20. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. Elsevier
4. Brierley Corale – Brierley James, 1999. Bioheap Processes- Operational Requirements and Techniques ; Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowinning Technology. SME.
5. Talvivaara Oyj, yrityksen sisäinen tietokanta.
6. Toivonen, Jukka – Yliruokanen, Inkeri, 1986. Analyttisen Kemian Harjoitustyöt, kvantitatiivinen analyysi. Helsinki 2014: Otatieto Oy, 11. korjattu painos
7. Päällysaho, Tiina, 2013. Analyysimenetelmän kehittämisen toimintamalli. Centria, Saatavssa: http://ke-tek.fi/useruploads/files/menetelm%C3%A4t/menetelm%C3%A4kehitt%C3%A4misen_toimintamalli_k%C3%A4sikirja_t%C3%A4llysaho.pdf. Hakupäivä: 10.11.2014
8. Lucchesi, Claude – Hirn, Clyde, 1960. EDTA Titration of Total Iron in Iron(II) and Iron(III) Mixtures, Analytical Research Department, The Sherwin-Williams Co, Chicago 28. Saatavissa: [http://folk.ntnu.no/olavgal/KJ2050%20-%20Analytisk%20kjemi/Laboratoriekurs/Rapporter/Referanser/Oppgave%202/EDTA%20Titration%20of%20Total%20Iron%20in%20Iron\(II\)%20and%20Iron\(III\)%20Mixtures.pdf](http://folk.ntnu.no/olavgal/KJ2050%20-%20Analytisk%20kjemi/Laboratoriekurs/Rapporter/Referanser/Oppgave%202/EDTA%20Titration%20of%20Total%20Iron%20in%20Iron(II)%20and%20Iron(III)%20Mixtures.pdf). Hakupäivä: 10.11.2014

9. Robert, Powers, 2003, EDTA-titration, University of Nebraska–Lincoln.

Saatavissa:

<http://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CB4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fbionmr.unl.edu%2Fcourses%2Fchem221%2Flectures%2Fchapter-12.ppt&ei=iltkVNY-qlon6ygO-koKwDg&usg=AFQjCNELkVN3zWu6FS2lcC1bXG0vBxi-MEg&sig2=DmtZfIR7sJMzLi0SZBrtWw&bvm=bv.79189006,d.bGQ>. Hakupäivä 11.11.2014

RAUDAN KOMPLEKSOMETRINEN TITRAUS EDTA:LLA

Käytettävät reagenssit: EDTA-liuokset, 0,01 ja 0,2 M
NaOH, 1 M
H₂SO₄, 1 M
5-sulfosalisylihappo, 1- % laimennus
Väkevä typpihappo
Fe³⁺-standardi, 2000 ppm

Reagenssien valmistus:

EDTA-liuokset valmistetaan analyysilaatuisesta EDTA dinatrium dihydraatista. Laimeamman EDTA-liuoksen valmistukseen punnitaan 3,723 grammaa suolaa (tarkka tulos ylös!). Punnittu suola liuotetaan 1 litraksi mittapullossa puhtaalla vedellä. Valmista liuosta tulee säilyttää säilöpullossa. Väkevemmän EDTA-liuoksen valmistukseen punnitaan 74,45 grammaa (tarkka tulos ylös!). Liuoksen valmistaminen ja varastointi suoritetaan samoin kuin edellä. Väkevämpää EDTA:ta valmistaessa voidaan liuotusta nopeuttaa lämmittämällä mittapulloa keittolevyllä tai vastaavalla. Näin toimiessa täytyy muistaa antaa liuoksen ja pullon jäähtyä huoneenlämpöön ennen merkkiin asti laimentamista.

Natriumhydroksidia ja rikkihappoa käytetään pH:n säätöön ja näin ollen niiden konsentraatioiden ei tarvitse olla tarkkoja. Rikkihappo valmistetaan laimentamalla väkevää rikkihappoa puhtaalla vedellä siten, että konsentraatioksi tulee noin 1 mol/dm³, tämä saavutetaan laimentamalla 5,6 ml väkevää rikkihappoa 100 millilitraksi puhtaalla vedellä. NaOH valmistetaan punnitsemalla 100 millilitran astiaan noin 4 grammaa NaOH pellettejä ja laimentamalla noin 100 millilitraksi puhtaalla vedellä.

5-sulfosalisylihappo, jota käytetään indikaattorina, valmistetaan punnitsemalla noin 5 grammaa 5-sulfosalisylihappodihydraattia 100 millilitran astiaan ja laimentamalla merkkiin asti puhtaalla vedellä.

Rautastandardi valmistetaan rauta(III)suolasta (tarkka tulos ylös!). Standardin rautakonsentraatioksi tulee 2 g dm⁻³. Standardinäytettä valmistetaan 100 ml:a kerralla. Standardia tulee säilyttää ruskeassa säilöpullossa.

Työn suoritus:

Jokaisen koesarjan yhteydessä määritetään kontrollinäyte. Kontrollinäyte valmistetaan dekantoimalla noin 90 millilitraa puhdasta vettä 250 millilitran erlenmeyriin ja tämän jälkeen liuoksen pH-arvo säädetään rikkihapolla alle 3:een. Erlenmeyriin pipetoidaan rautastandardia 2,5 millilitraa, näin standardinäytteen Fe^{3+} pitoisuudeksi tulee 10 mg. Lopuksi näytteeseen lisätään 1 ml indikaattoria. Vahvemman EDTA-liuoksen kontrolliin pipetoidaan 10 ml kontrollia ja näin näytteen pitoisuudeksi tulee 20 mg. Muutoin valmistetaan samoin kuin edellä.

Ferrirauta titrataan happamasta liuoksesta (pH 2,4 - 2,6) selektiivisesti EDTA:lla käyttäen 5-sulfosalisylihappoa indikaattorina. Indikaattori muodostaa Fe^{3+} -ionin kanssa violetin värin pH:n ollessa alle 7. Maa-alkalimetallit, sinkki, mangaani, koboltti, nikkeli, kupari ja alumiini eivät häiritse määrittystä. Näytteen pH ei saisi nousta yli 3:n, sillä tämän rajan jälkeen Fe^{3+} saattaa hydrolysoitua.

Kokonaisrauta titrataan valmistamalla yhtäpitävä näyte, johon lisätään väkevää typpihappoa. Näyte kiehauteaan, rauta(II) on hapettunut kun näytteen väri on muuttunut haalean keltaiseksi. Kiehautuksen jälkeen näyte laimennetaan noin 100 millilitraan ja titrataan samoin kuin kolmiarvoisen raudan määrittäessä väkevämmällä EDTA:lla (0,2 M).

Analyyseissä käytetään omia digitaaliburetteja erivahvaisille EDTA-liuoksille kontaminaatiovaaran takia. Titraukset voidaan aloittaa käyttämällä nopeutta numero 3. Päätepistettä lähestyttäessä näytteen punainen väri haalenee ja tässä vaiheessa olisi syytä vaihtaa nopeus pienimmäksi mahdolliseksi. Raudan konsentraatio näytteessä lasketaan seuraavan kaavan mukaan.

$$m_{\text{Fe}} = \left(E_{c_{\text{mol/l}}} * E_{V_{\text{ml}}} \right) * 55,845 \text{ g/mol}$$

jossa

m_{Fe} on raudan massa näytteessä

$E_{c_{\text{mol/l}}}$ on mittaliuoksen konsentraatio

$E_{V_{\text{ml}}}$ on titraukseen kulunut mittaliuoksen tilavuus

$55,845 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ on raudan moolimassa

Jotta saataisiin selville, kuinka paljon rautaa on litrassa näytettä, tulee edellisen kaavan tulos kertoa laimennuskertoimella. Esimerkiksi jos näytekoko on ollut 10 ml, kertoimeksi tulee 100.

FERRIRAUDAN MÄÄRITYS JODIMETRISESTI

Tarvittavat reagenssit: Kaliumjodidi, analyysilaatu
Kupari(I)jodidi, analyysilaatu
Natriumtiosulfaatti, analyysilaatuinen valmisliuos 0,05 M
RO-vesi
Vetykloridihappo, fuming laatua
Tärkkelys (0,1 – 1 %), valmista analyysilaatuista liuosta

Tarvittavat välineet: Byretti
Erlenmeyreihin sopivat korkit
Hiuokselliset erlenmeyrit
Teflonpäällysteiset magneetit
Punnituslaivat
Huuhtelupullo

Näytteen käsittely:

Huom. Työskentely suoritetaan vetokaapissa HCl-höyryjen vuoksi

Työ aloitetaan punnitsemalla noin 2 grammaa kaliumjodidia ja 200 milligrammaa kuparijodidia erillisiin punnituslaivoihin. Tämän jälkeen näytettä pipetoidaan 10 millilitraa erlenmeyriin ja siihen lisätään pari pisaraa vahvaa suolahappoa. Lisätään punnittu kaliumjodidi pulloon ja laimennetaan näyte 50 millilitraksi puhtaalla vedellä. Pulloon suljetaan korkilla ja siirretään pimeään paikkaan tekeytymään. Kaliumjodidin annetaan hapettua noin 30 minuuttia jonka jälkeen siirretään pullo takaisin vetokaappiin. Siirretään kuparijodidi näytteeseen ja laimennetaan 200 millilitraan. Systemiin lisätään magneetti.

Titraus:

Näytettä titrataan mittaliuoksella kunnes saadaan vihertävänkeltainen väri ja tämän jälkeen liuokseen lisätään 0,5 millilitraa tärkkelystä pasteurpipetillä. Tämä johtaa liuoksen muuttumiseksi pesuveden harmaaksi tai mustaksi. Liuoksen titrausta jatketaan, kunnes se saa sinisen värin. Tässä vaiheessa titrausnopeutta pienennetään.

Titraataan pienellä nopeudella, kunnes liuos on väritön. Näytettä tarkkaillaan 5 minuuttia titrauksen jälkeen värinmuutoksen varalta. Värimuutos siniseksi tänä aikana indikoi liuokseen jääneen jodia. Tämä titraataan ja tulos lisätään edelliseen titraustulokseen. Titraataan kerran 5 minuutin aikana, tarkkailua ei aloiteta uudestaan titrauksen jälkeen. Ei titrata heti värin vaihtuessa vaan odotetaan.

Tulosten laskeminen:

Ferriraudan määrä näytteessä lasketaan mittaliuoksen kulutuksen perusteella. Ferrirauta hapettaa liuoksessa olevaa kaliumjodidia 1:1.

$$ML_V * ML_C * 55,845 = m_{Fe}$$

Merkintöjen selitykset:

ML_V = Mittaliuoksen kulutus

ML_C = Mittaliuoksen konsentraatio

m_{Fe} = Raudan massa näytteessä

Kertomalla m_{Fe} laimennuskertoimella saadaan tulokseksi ferrirautapitoisuus litrassa.

Esim. $0,01 \text{ mol/l} * 9,615 \text{ ml} * 55,845 \text{ g/mol} * 10 = 53,7 \text{ mg/l}$

PELKISTETYN FERRIRAUDAN MÄÄRITYS CERIMETRISESTI

Käytettävät reagenssit: Sinkkirakeet. p.a, \varnothing 0,6 mm
Suolahappo, 1 M HCl
Rikkihappo, 2,5 M ja 1:20 vahvaa
Elohopea(II)kloridiliuos, 2 %
Ceriumsulfatti-liuos, 0,1 M

HUOM! Elohopeakloridi on vaarallinen myrkky, jota ei tule laskea viemäriin. Kaikki elohopean kanssa tekemisissä olleet välineet ja reagenssit kuuluu hävittää asianmukaisella tavalla. Tämä koskee myös amalgaamireduktorin läpi laskettuja huuhteluliuoksia ja näytteitä.

Reduktorin valmistus

Reduktoria varten punnitaan noin 100 grammaa sinkkirakeita 400 millilitran dekantterilasiin. Rakeet peitetään 1 molaarisella vetykloridihapolla ja niitä sekoitellaan minuutin ajan. Suurin osa haposta dekantoidaan pois ja peitetään pestyt rakeet välittömästi 2-prosenttisellä elohopeakloridiliuoksella. Rakeita sekoitellaan välillä ja niiden annetaan olla liuoksessa kymmenen minuutin ajan, kunnes ne kiinnittyvät toisiinsa ja saavat metallinkiillon. Tämän jälkeen ensin elohopeakloridiliuos dekantoidaan erilliseen jäteastiaan. Sinkkiamalgaamia säilytetään koko ajan nesteellä peitettynä, sillä joutuessaan kosketuksiin ilman kanssa sinkkiamalgaami muodostaa emäksiä tuotteita, jotka lyhentävät reduktorin käyttöikä ja aiheuttavat virhettä analyysiin. Sinkki pestään seuraavaksi kolmella erällä RO-vedellä ja siirretään kolonniin.

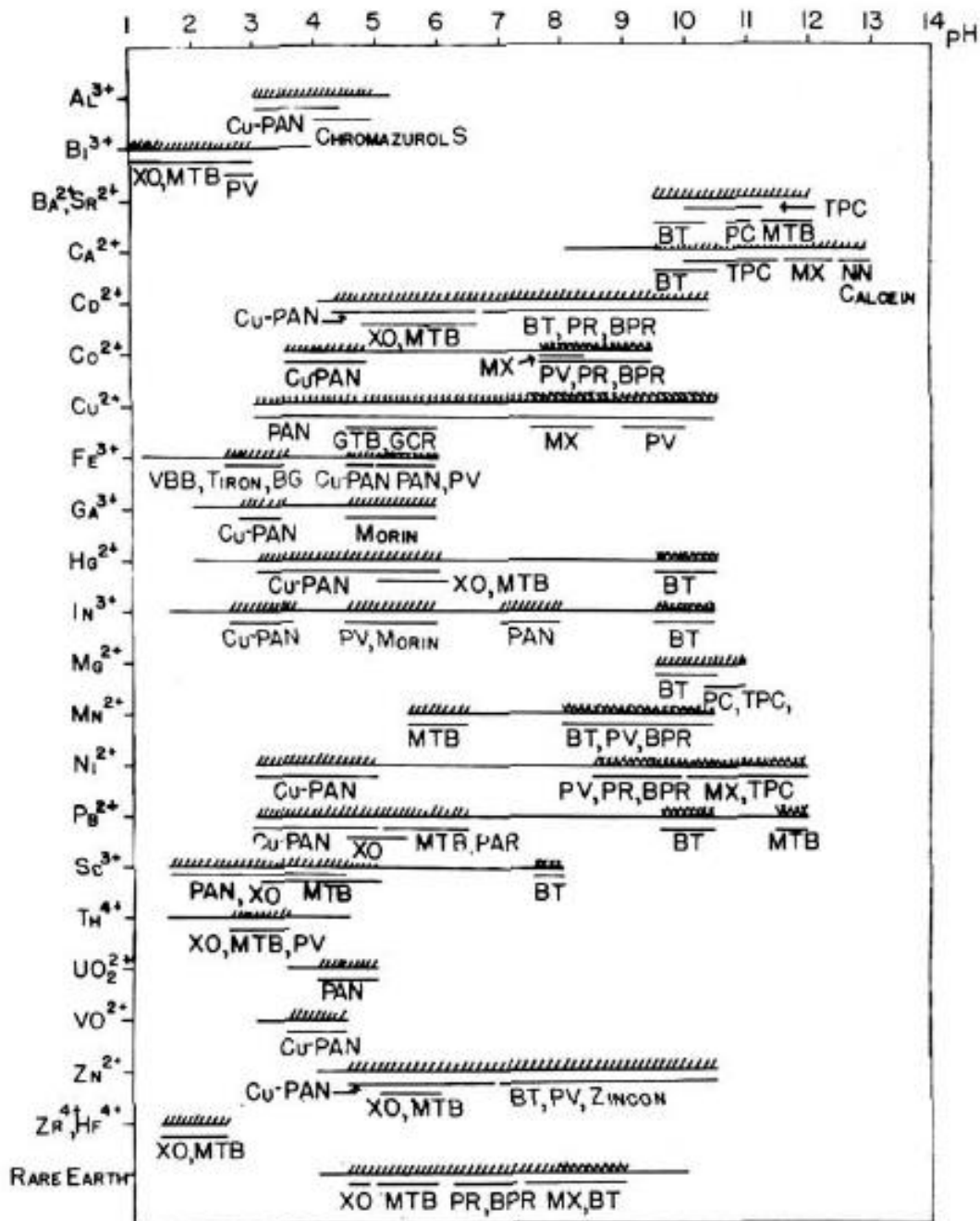
Esipuhdistetun kolonnin sintteri peitetään riittävän paksulla kerroksella lasivillaa ja täytetään miltei täyteen RO-vedellä. Sinkkiamalgaamia siirretään pieninä annoksina kolonniin veden kanssa. Välillä painetaan sinkkiamalgaamikerros tiiviiksi siihen sopivalla työkalulla siten, ettei kerroksen väliin jää ilmakuplia. Muista puhtaus tehdessäsi tätä. Valmis reduktori pestään 500 millilitralla RO-vettä.

Reduktorin käyttö ja näytteen titraus:

Ennen käyttöä reduktoria pestään 6 kertaa, 30 millilitran erillä 1:20 rikkihappoa, nestepintaa tulee pitää minimissään 1 senttimetrin päässä sinkkiamalgaamista.

Näyteliuosta lasketaan 10 millilitraa reduktoriin. Näyteliuoksen tulee olla 0,25 – 2,5 molaarista rikkihapon suhteen. Näyteliuoksen annetaan valua omalla painollaan reduktorin lävitse, kun pinta on 1 senttimetrin päässä sinkkiamalgamista, pestään kolonni kolmella 10 millilitran erällä 1:20 rikkihappoa. Lopuksi reduktori huuhdellaan kolmella 30 millilitran erällä RO-vettä. Pelkistetty näyte kerätään 100 millilitran mittapulloon, joka täytetään merkkiin asti ja loput huuhtelu liuksista kerätään erilliseen jäteastiaan.

Näytteet titrataan automaattititraattorilla käyttäen ferrorautaohjelmaa. Näytekokona käytetään 30 ml:aa.



- pH region where EDTA reacts with metal ion quantitatively
- ////// pH region where metal indicators can be used to determine the end point of EDTA titration
- ~~~~~ pH region where auxiliary complexing agents should be used to prevent hydroxide precipitation

PH-ARVON VAIKUTUS ERI METALLIEN KVANTITATIIVISEEN TITRUKSEEN EDTA:LLALIITE 4/2

KEHEI UENO 1965, GUIDE FOR SELECTING CONDITIONS OF EDTA TITRATION, KYUSHA UNIVERSITY,
SAATAVILLA [HTTP://PUBS.ACS.ORG.EZP.OAMK.FI:2048/DOI/PDF/10.1021/ED042P43](http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ED042P43). HAKUPÄIVÄ:
20.12.2014

KÄYTETYT KEMIKAALIT

Kemikaali	Valmistaja	Laatu	Tuotenumero
Rauta(III)sulfaatti	VWR	Analyysi	24252.296
Typpihappo 65 % HNO ₃	Merck	Analyysi	1.004456.2510
Kidevedellinen dinatrium- EDTA	Merck	Analyysi	20302.236
Rauta(III)kloridiheksahydraatti	Sigma-Aldrich	Analyysi	44944-50G
Jodi-liuos	FF-Chemicals	Analyysi	FF447 1L
Kaliumjodidi	Merck	Analyysi	1.05043.1000
Kupari(I)jodidi	Sigma-aldrich	purum, ≥99.5 %	03140-100g
natriumtiosulfaattiliuos 0,1M	FF-chemicals	Analyysi	FF144
Natriumhydroksidi	Merck	Analyysi	1.06498.1000
Natriumpyrofosfaatti deka- hydraatti	Sigma-Aldrich	ACS reagent, ≥99%	221368-500g
5-sulfosalisyylihappo dihyd- raatti	Sigma-Aldrich	ACS reagent, ≥99%	247006-100g
Tärkkelys liuos 0,2 w/v- %	FF-Chemicals	Analyysi	FF241