



SATAKUNNAN AMMATTIKORKEAKOULU

Aki Järvinen

VOIMALAITOKSEN PROSESSIVEDEN ANALYSOINTI

Tekniikka Pori

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Analyttisen kemian suuntautumisvaihtoehto

2008

VOIMALAITOKSEN PROSESSIVEDEN ANALYSOINTI

Järvinen Aki
Satakunnan ammattikorkeakoulu
Tekniikan Porin yksikkö
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Huhtikuu 2008
Työn ohjaaja: Lehtori, Hannelius Timo DI, SAMK
30 sivua

Asiasanat: ioninvaihto, kattilavesi, veden pehmennys

TIIVISTELMÄ

Tässä työssä tutkittiin Porin prosessivoiman voimalaitoksen kattilaveden laatua. Tutkimus kohdistui vedenpuhdistuksessa käytettävien ioninvaihtolaitteistojen vaikutusta veden laatuun. Näytteitä analysoitiin ioninvaihtosekvenssin eri osista. Lisäksi tutkittiin elvytysliuosten laatua. Näytteistä määritettiin seuraavat suureet: pH, johtokyky, happojen ja emästen sekä metallien ja anionien pitoisuudet. Myös veden humuspitoisuutta tutkittiin määrittämällä kaliumpermanganaattiluku.

Omaan työhöni kuului käytännössä näytteiden analysointi annettujen ohjeiden mukaisesti. Kyseiseen prosessiin liittyvän osuuden teki opinnäytetyönään Hannu Pääskynen, jolta sain analysoimani näytteet. Lisäksi arvioin saamiani tuloksia tavoitteenani selvittää vedenpuhdistuksen tehokkuutta. Työssä kiinnitettiin huomiota myös käyttämäni analyysimenetelmien luotettavuuteen.

Tärkeimpänä huomiona voidaan pitää sitä, että toisesta anioninvaihtimesta liukenee jonkin verran orgaanista ainesta veteen. Tätä indikoi se, että veden kaliumpermanganaattiluku on vaihtimen jälkeen hieman korkeampi kuin sitä ennen.

POWER PLANT PROSESS WATER ANALYSIS

Järvinen Aki
Satakunta University of Applied Sciences
Faculty of Technology, Pori
Degree programme in chemical engineering
April 2008
Supervisor: Lecturer, Hannelius Timo, (M.Sc.Chem.Eng), SAMK
30 pages

Key words: ion exchange, desalination, boiler water

ABSTRACT

In this thesis water quality of Porin Prosessivoima was studied. Attention was paid on the effect of ion exchange on to water purification. Samples, separated from different stages in the process, were analysed. Quantities, such as pH, conductivity, acidity, and anion / cation content were detected. Humus content was also determined by measuring KMnO_4 -number.

Samples were collected by student Hannu Pääskynen, who evaluated his own thesis concerning process schema and operation of the desalination plant. My thesis was focused on the general quality of processwater and assessment of water analyses reliability. Hence, the results supported process analyses made by Pääskynen.

The most important attention was that some organic material dissolves into water from anion exchanger two. That's indicated the fact that the KMnO_4 -number is a little higher after the exchanger than before it.

SISÄLLYSLUETTELO

1. PORIN PROSESSIVOIMA (PPV)		5
2. PROSESSIVEDEN PUHDISTUS		5
3. NÄYTTEIDEN ANALYSOINTI		6
Liuoksen happamuus	6	
	pH:n määritelmä	6
	pH:n mittaaminen	7
Johtokyky		9
Rikkihappo- ja natriumhydroksidipitoisuudet	14	
Anionit	16	
Humus (=KMnO ₄ -luku)		18
Rauta ja mangaani	19	
4. ANALYYSITULOKSET		20
pH ja Johtokyky		
Rikkihappo- ja Natriumhydroksidipitoisuudet	21	
Anionit	23	
Humus (=KMnO ₄ -luku)		24
Rauta ja mangaani	25	
5. VIRHETARKASTELU		26
6. HUOMIOITA JA PÄÄTELMIÄ		28
7. LÄHTEET		30

LIITTEET

- Liite 1. Elvytyssekvenssien aikaisten näytteiden pH ja johtokykyarvot
- Liite 2. Ajojaksosten aikaisten näytteiden pH ja johtokykyarvot
- Liite 3A. IC-kromatogrammi, näyte 1.48
- Liite 3B. IC-kromatogrammi, näyte 1.48, Laimennettu
- Liite 4A. IC-kromatogrammi, näyte 2.48
- Liite 4B. IC-kromatogrammi, näyte 2.48, Laimennettu
- Liite 5. IC-kromatogrammi, näyte 0.1
- Liite 6. IC-kromatogrammi, näyte 0.2
- Liite 7. AAS- laitteen kalibrointikäyrä, rauta
- Liite 8. AAS- laitteen kalibrointikäyrä, mangaani

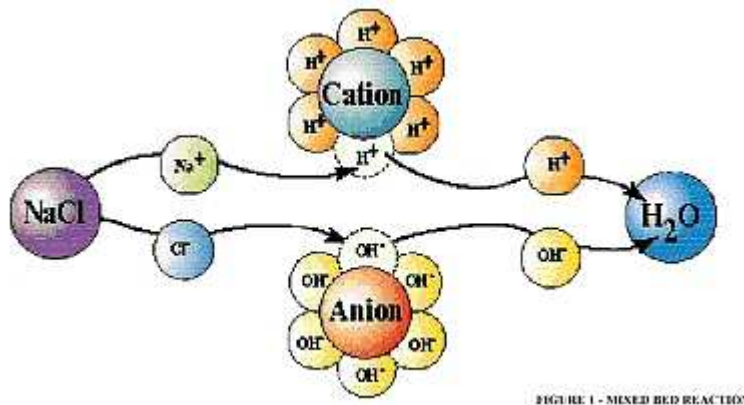
1. PORIN PROSESSIVOIMA OY (PPV)

Porin prosessivoima OY on Pohjolan voima OY :n tytäryhtiö, jonka Pohjolan voima myös kokonaan omistaa. Porin prosessivoima perustettiin vuonna 2005 Kemira Pigments OY :n ja Porin energia OY :n energianyhteistyön toteuttamiseksi.

Tutkin työssäni Porin prosessivoiman voimalaitokselta saamiani näytteitä. Kyseinen voimalaitos sijaitsee Kemira Pigmentsin tehtaassa yhteydessä Titaanitiellä. Kyseisen voimalaitoksen vedenpuhdistusprosessiin opinnäytetyönsä teki myös SAMK:n kemiantekniikan opiskelija Hannu Pääskynen. Hän toimitti minulle tutkimani näytteet.

2. PROSESSIVEDEN PUHDISTUS

Prosessiveden laatuvaatimukset ovat usein huomattavasti kovemmat kuin tavallisella vesijohtovedellä. Korroosio ja prosessitekniisten haittavaikutusten eliminoimiseksi, vedestä on poistettava ionit (erityisesti kloridi, Cl⁻) mahdollisimman tarkkaan. Tähän tarkoitukseen käytetään yleensä ioninvaihdinta, joka nimensä mukaisesti vaihtaa vedessä olevat haitalliset ionit haitattomiin.



Kuva 1. Ioninvaihdon periaate /1/

Puhdistusprosessin ensimmäinen vaihe on humussuodin. Sen jälkeen tulevat ioninvaihtimet, joita on kolmea päätyyppiä; anioninvaihdin, kationinvaihdin ja sekavaihdin. Anioninvaihdin poistaa vedestä negatiiviset ja kationinvaihdin positiiviset ionit. Sekavaihdin poistaa molempia ioneja. Ioninvaihtimet täytyy regeneroida määrävällein. Regenerointi tarkoittaa sitä, että vaihtimien ajetaan liuosta,

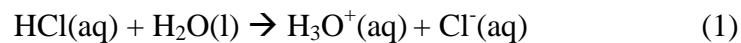
joka poistaa vedestä hartsiin jääneet ionit ja korvaa ne sellaisilla ioneilla, jotka absorboivat vedestä haitallisia ioneja.

3. NÄYTTEIDEN ANALYSOINTI

Tutkin Hannu pääskyseltä saamaani näytteet Satakunnan ammattikorkeakoulun Tekniikan Porin yksikön kemian laboratoriossa. Näytteitä oli otettu käytetyistä regenerointiliuoksista ja ajojaksojen aikana sekä puhdistetusta että raakavedestä.

3.1 Liuoksen happamuus

pH-arvo kuvaa liuoksen happamuutta tai emäksisyyttä. pH-arvo voidaan määrittää liuoksen sisältämien oksoniumionien (H_3O^+) konsentraatiosta. Oksoniumioneja syntyy happaman aineen hajotessa ioneiksi vesiliuoksessa esimerkiksi:



3.1.1 pH:n määritelmä

pH määritellään virallisesti seuraavalla kaavalla:

$$\text{pH} = -\log [\gamma (\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+} / \text{C}^\ominus)] \quad (2)$$

jossa: γ = aktiivisuuskerroin ja $\text{C}^\ominus = 1 \text{ mol/l}$

Ideaalisen laimeilla liuoksilla $\gamma = 1$. Näin ollen voidaan todeta, että ideaalisen laimean liuoksen pH on sen oksoniumionikonsentraation kymmenkantaisen logaritmin vastaluku.

$$\text{pH} = -\log(\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+} / \text{C}^\ominus) \quad (3)$$

Sama kaava kääntäen

$$C(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} * C^0 \quad (4)$$

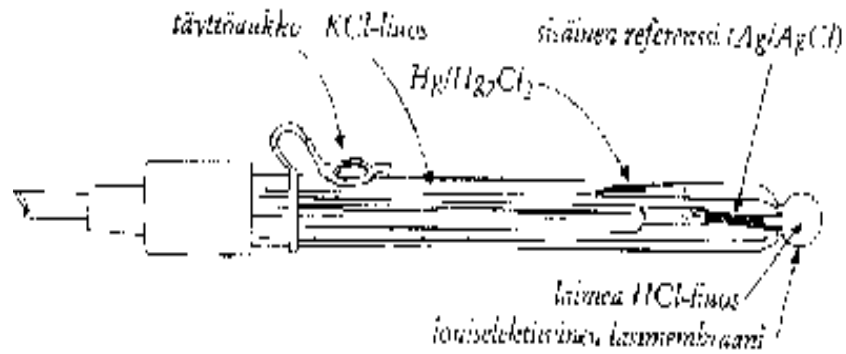
pH-asteikko on logaritminen. Kun pH alenee yhden yksikön, liuoksen oksoniumionikonsentraatio kymmenkertaistuu

3.1.2 pH:n mittaaminen

Liuoksen pH voidaan likimääräisesti määrittää indikaattoriliuoksen tai -paperin avulla. pH:n tarkempaan analysointiin käytetään pH-mittaria. pH-mittarissa on kaksi elektrodia, joista toisen, indikaattorielektrodin (Ag / AgCl), potentiaali muuttuu pH:n mukaan. Tämä lasielektrodi on yleensä 0,1 molaarisessa suolahappoliuoksessa. Kun pH alenee yhden yksikön, potentiaali pienenee 59mV. Toisen elektrodin potentiaali pysyy vakiona. Tämä on useimmiten nk. kalomelielektrodi (Hg / HgCl), jota ympäröi kaliumkloridiliuos. Nykyisissä mittareissa nämä elektrodit on sijoitettu saman kuoren sisään, yhdeksi anturiksi. pH:n mittaus perustuu elektrodien välisen potentiaalieron mittaukseen. pH-mittari on siis eräänlainen jännitemittari./2/,/3/

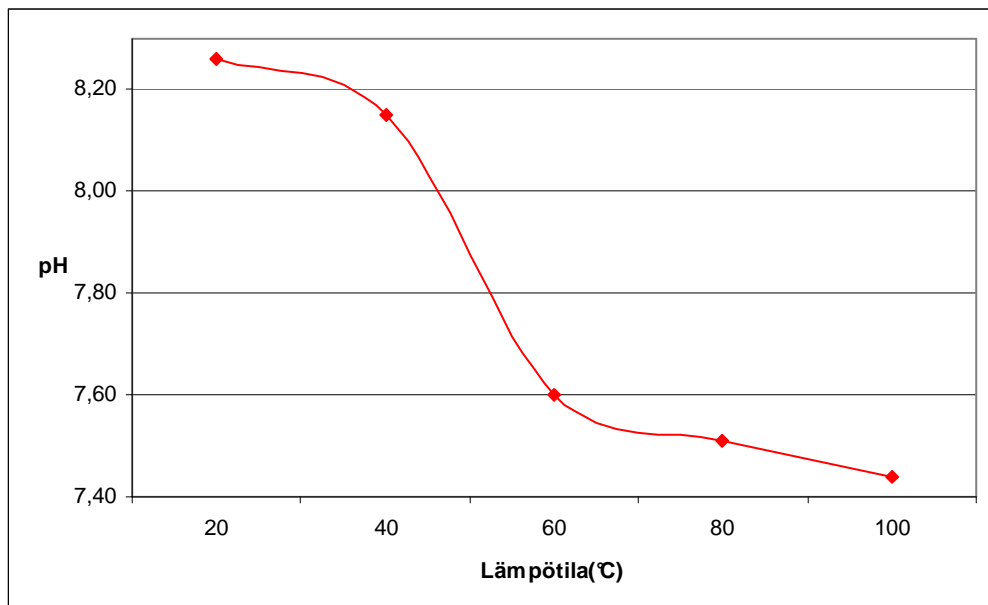


Kuva 2. pH mittari



Kuva 3. pH-mittarin anturin rakenne /2/

pH- mittari on kalibroitava ennen käyttöä. Tässä toimenpiteessä käytetään nk. puskuriliuoksia, joiden pH:t tiedetään tarkasti. Kalibroinnissa pH-mittari säädetään näyttämään tarkalleen tiettyjen puskuriliuosten pH:a. Lämpötila vaikuttaa olennaisesti liuoksen pH-arvoon. Tämä on huomioitava sekä kalibroinnissa että varsinaisissa mittauksissa. Veden pH:n lämpötilariippuvuus on esitetty kuvassa 4. /2/



Kuva 4. Ionivaihdetun veden pH lämpötilan funktiona.

Taulukko 1. Näytteistä mitattujen ja konsentraation avulla laskettujen pH-arvojen vertailu

NÄYTE			
numero	komponentti	Laskettu pH	Mitattu pH
1,43	NaOH	12,95	10,92
1,48	NaOH	13,36	10,19
2,48	NaOH	13,09	10,80
3,40	H ₂ SO ₄	0,74	2,23
3,41	H ₂ SO ₄	0,16	1,72
3,42	H ₂ SO ₄	3,82	2,14
3,44	NaOH	13,56	11,54
3,46	H ₂ SO ₄	0,31	1,81
3,47	H ₂ SO ₄	0,07	1,83
3,48	NaOH	13,61	12,24
6,49	H ₂ SO ₄	0,01	2,32

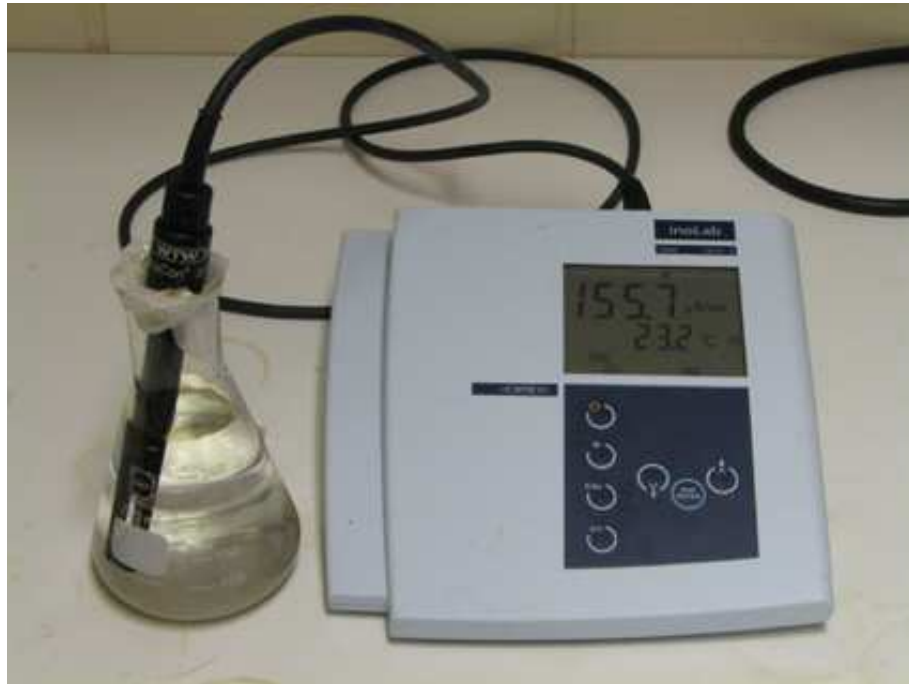
Taulukosta yksi voidaan havaita, että osa liuksista ei selvästikään ole ideaalisia. pH-arvon laskeminen konsentraatiosta ei näin ole mahdollista riittävällä tarkkuudella.

Tuloksissa on havaittavissa selviä heittoja.

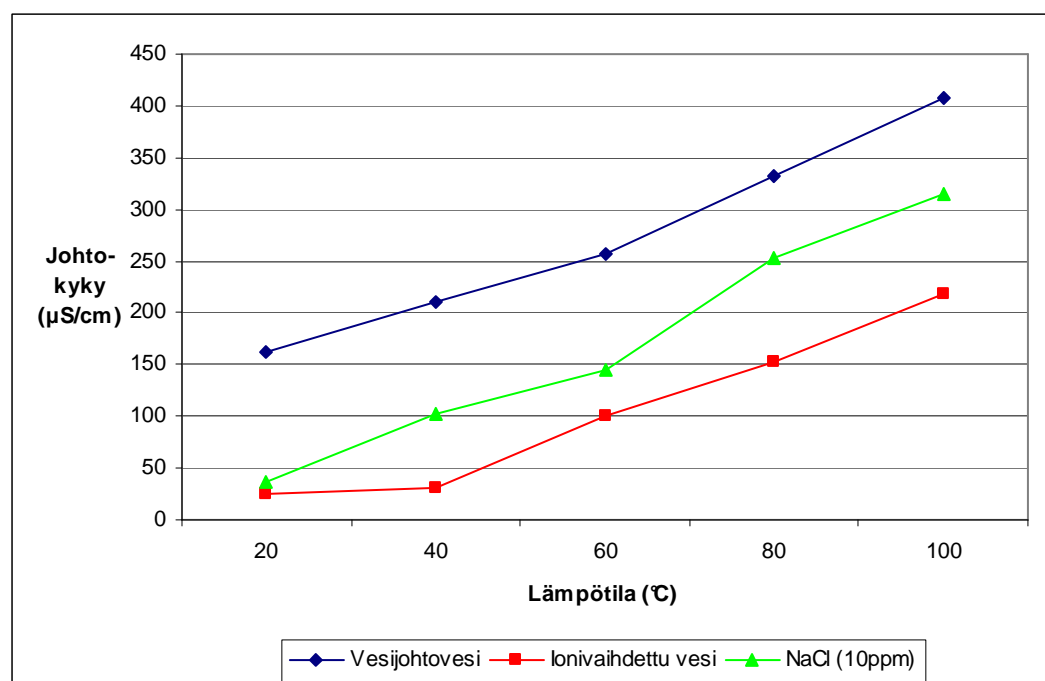
3.2 Johtokyky (SFS-3022)

Liuoksen kyky johtaa sähköä kuvaa sen sisältämien varauksellisten hiukkasten eli ionien määrää. Mitä enemmän ioneja liuksessa on, sitä suurempi on myös sen johtokyky. Johtokyvyn yksikkönä on tavallisesti mikrosiemensia senttimetriä kohti ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Siemens puolestaan on konduktanssin yksikkö. Konduktanssi puolestaan on resistanssin käänteisarvo. Johtokyky on siis liuoksen sähkövirralle aiheuttaman vastuksen käänteisarvo pituuden yksikköä kohti.

Tähän perustuu myös johtokykymittarin toiminta. Johtokykymittari on periaatteeltaan vastusmittari. Siinä on kaksi elektrodia, joiden välillä kulkee sähkövirta. Mitattavassa liuoksessa olevat ionit vastustavat virran kulkua. Mitä enemmän liuoksessa on ioneja, sitä suurempi on vastus. Johtokykymittari mittaa tämän vastuksen ja muuttaa tuloksen ohjelmallaan johtokykyarvoksi. Elektronien täytyy siis mittauksen aikana olla kokonaan mitattavassa liuoksessa. Johtokykymittari tarkistettiin 1M kaliumkloridiliuoksella. /3/



Kuva 5. Johtokykymittari



Kuva 6. Johtokyky lämpötilan funktiona

Kaaviosta näkee mielestäni hyvin sen, että liuoksen johtokyky paranee lämpötilan kohotessa suhteessa yhtä paljon liuoksen sisältämien ionien määrästä riippumatta. (Ts. Kaikki kaavion kolme käyrää nousevat suunnilleen yhtä jyrkästi.)

Liuoksen johtokyky voidaan laskea, kun tunnetaan kyseisen liuoksen sisältämien ionien molaariset johtokyvyt (λ_m) ja konsentraatiot (c).

Johtokyky saadaan tällöin kaavalla.

$$K_{\text{liuos}} = \sum \lambda_{m,i} C_i \quad (5)$$

Liuoksen kokonaisjohtokyky on siis liuenneiden ionien molaaristen johtokykyjen ja konsentraatioiden tulojen summa. Esimerkiksi natriumkloridia 10 mg/l sisältävän liuoksen johtokyky voidaan laskea seuraavasti:

Liuoksen konsentraatio on:

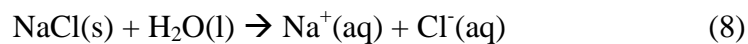
$$C = C_m / M \quad (6)$$

C_m = massakonsentraatio (g/l)

M = moolimassa (g/mol)

$$\begin{aligned} C &= 0,01 \text{ g/l} / 58,5 \text{ g/mol} = 1,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \\ &= 0,171 \text{ mol/cm}^3 \end{aligned} \quad (7)$$

Natriumkloridi jakaantuu vesiliuoksessa ioneiksi



Yhtälön kertoimien perusteella voidaan todeta, että:

$$C(\text{NaCl}) = C(\text{Na}^+) = C(\text{Cl}^-) = C \quad (9)$$

Molaariset johtokyvyt ovat:

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 50,1 \mu\text{Scm}^2/\text{mol}$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,4 \mu\text{Scm}^2/\text{mol}$$

Liuoksen johtokyky on näin ollen:

$$K_{\text{NaCl}} = \lambda_{\text{Na}^+} C_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} C_{\text{Cl}^-} \quad (10)$$

$$K_{\text{NaCl}} = \lambda_{\text{Na}^+} C + \lambda_{\text{Cl}^-} C \quad (11)$$

$$K_{\text{NaCl}} = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) C \quad (12)$$

$$K_{\text{NaCl}} = (50,1 \mu\text{Scm}^2/\text{mol} + 76,4 \mu\text{Scm}^2/\text{mol}) \quad (13)$$

$$*0,171 \text{mol}/\text{cm}^3$$

$$K_{\text{NaCl}} = 21,6 \mu\text{S}/\text{cm}$$

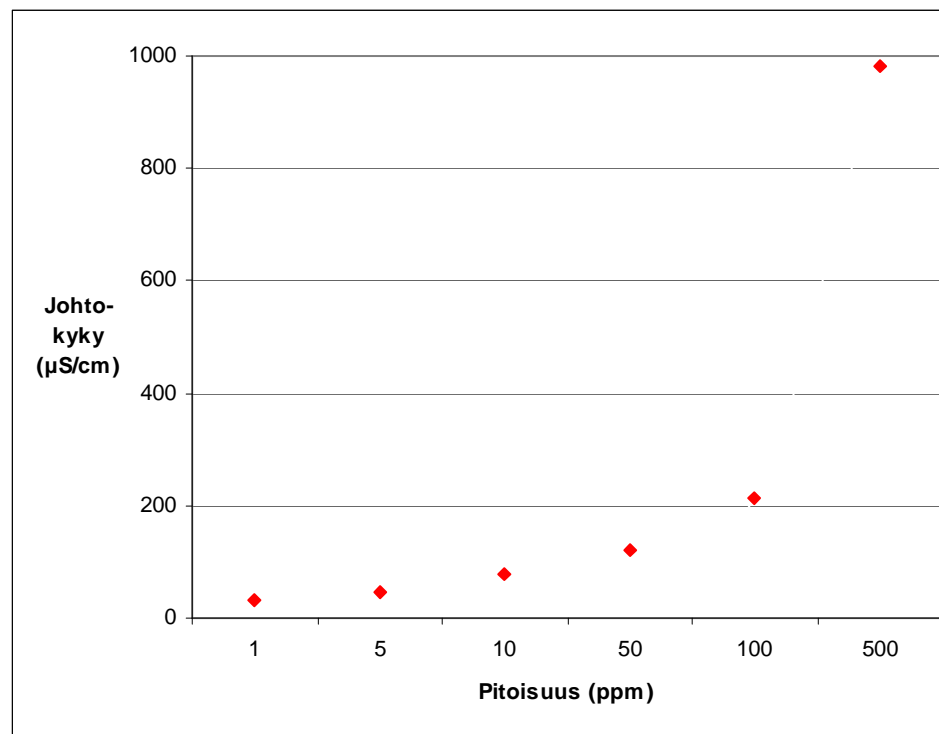
Johtokykymittarilla sain vastaavan liuoksen johtokyvyksi 45,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Taulukko 2. Laskettujen ja mitattujen johtokykyjen vertailu

NaCl-liuoksen pitoisuus	Johtokyky	
	Laskettu	Mitattu
1ppm	2,2	32,6
5ppm	10,8	37,4
10ppm	21,6	45,5
50ppm	108,1	120,5
100ppm	216,2	214
500ppm	1081,2	981

Pienillä pitoisuuksilla mitattu johtokyky on moninkertainen laskettuun verrattuna. Tämä johtuu liuottimena käytetyn ionivaihdetun veden sisältämistä ioneista. Suurilla pitoisuuksilla tilanne on päinvastainen. Tämä aiheutuu analysoinnin yhteydessä tapahtuneista häviöistä sekä mahdollisesti myös siitä, ettei ihan kaikki natriumkloridi liuennut veteen.

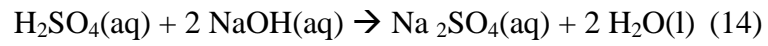
Elektrolyyttiliuoksen johtokyky nousee hyvin vähän, mutta kuitenkin kohtuullisen lineaarisesti pitoisuuden noustessa. Kun pitoisuus kasvaa tasolle 100 ppm ja siitä yli, johtokyky nousee dramaattisesti.



Kuva 7. Suolaliuoksen (NaCl) johtokyky pitoisuuden funktiona

3.3 Rikkihappo- ja Natriumhydroksidipitoisuudet

Tutkittujen rikkihappoliuosten pitoisuudet määritettiin titraamalla näyte natriumhydroksidilla. Ja päinvastoin eli natriumhydroksidinäytteet titrattiin rikkihapolla. Indikaattorina käytettiin fenoliftaleinia pl. muutama näyte, joissa jouduttiin pH-arvon alhaisuuden käyttämään metyyliipuna-indikaattoria. Titrauksessa aineet reagoivat seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Kuva 8. Titrauksissa käytetty digitaalibyretti, jonka tarkkuus on 0,01ml.

Kun titrausliuoksen kulutus (V) ja konsentraatio (c) tunnetaan, voidaan ainemäärä laskea ($n = cV$). Reaktioyhtälön kertoimista nähdään, että reagoivan natriumhydroksidin ainemäärä on kaksinkertainen reagoineen rikkihapon ainemäärään

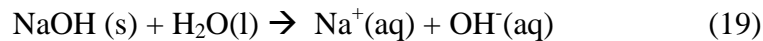
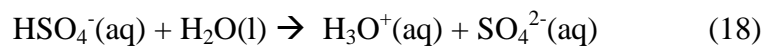
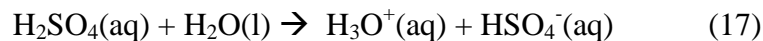
verrattuna. Yksi mooli rikkihappoa kuluttaa siis kaksi moolia natriumhydroksidia. Näin toisen ainemäärä saadaan laskettua toisen avulla.

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH}) / 2 \quad (15)$$

$$n(\text{NaOH}) = 2 * n(\text{H}_2\text{SO}_4) \quad (16)$$

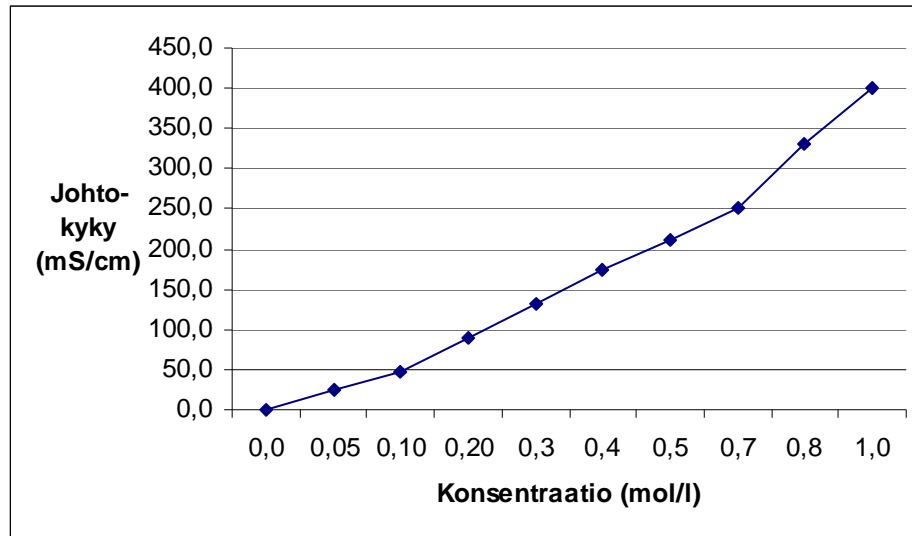
Kun näytteen ainemäärä on saatu selville voidaan konsentraatio laskea aiemmin esitetyllä kaavalla ($c = n / V$).

Hapon ja emäksen pitoisuus vaikuttaa myös liuoksen johtokykyyn, sillä happo ja emäs jakautuu vesiliuoksessa ioneiksi. Tätä kutsutaan protolyysiksi. Protolyysia kuvataan tavallisimmin protolyysireaktion avulla. Seuraavassa on esitetty tässä tutkimuksessa esiintyneiden rikkihapon ja natriumhydroksidin protolyysi

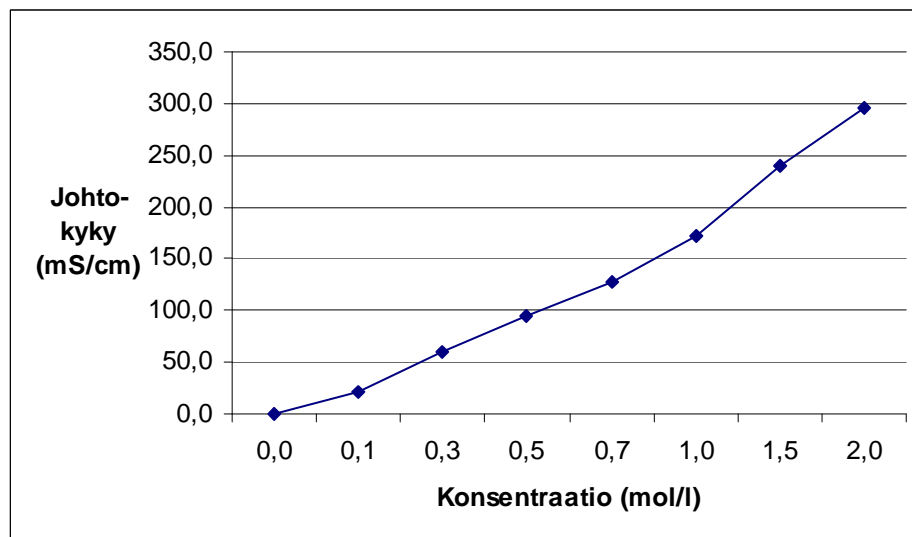


. Rikkihappo dissosioituu kahdessa vaiheessa. Välituote on vetysulfaatti-ioni (HSO_4^-). Protolyysireaktioista toteutuu käytännössä vain ensimmäinen vaihe (kaava 15.) Tästä johtuen mitattu ja konsentraation avulla laskettu pH eroavat toisistaan. Laskennassa on mukana aina myös jälkimmäisessä vaiheessa (kaava 16) muodostuneet oksoniumionit (H_3O^+).

Kuten näiden reaktioyhtälöiden perusteella voi päätellä, mitä korkeampi on rikkihapon ja natriumhydroksidin konsentraatio, sitä enemmän ioneja liuoksessa on ja sitä korkeampi on liuoksen johtokyky.



Kuva 9. Rikkihappoliuoksen johtokyky konsentraation funktiona



Kuva 10. Natriumhydroksidiliuoksen johtokyky konsentraation funktiona (40°C)

3.4 Anionit

Vesinäytteen sisältämät anionit määritettiin ionikromatografilla, joka määrittää yhdellä analyysikerralla seuraavat anionit: kloridi, bromidi, fluoridi, nitraatti, sulfaatti ja fosfaatti.



Kuva 11. Ionikromatografi

Ionikromatografian kolonnissa eri ionilajit erottuvat toisistaan sähköisten vetovoimien ansiosta. Ionin sähköinen vuorovaikutus kolonnin sisäpintaan kiinnitetyn stationäärifaasin ja sen läpi virtaavan, ja näytettä mukanaan kuljettavan, liikkuvan faasin eli eluentin kanssa on eri ioneilla erilainen. Toinen ioni tarttuu sähköisellä vetovoimalla stationäärifaasiin tiukemmin ja pidemmäksi ajaksi kuin toinen. Tästä johtuen toinen ioni kulkee kolonnin läpi lyhyemmässä ajassa kuin toinen. Eri ionit tulevat kolonnista ulos eroteltuina, kukin oman retentioaikansa kuluttua injektoinnista eli näytteen syöttämisestä kolonniin. Tällöin laite piirtää ”piikin” kromatogrammille. Eri ionilajit tunnistetaan retentioajan perusteella.

Kolonista ulos tulevat ionit kulkeutuvat detektorille joka mittaa niiden määrän eli kyseisen ionin ainemäärän injektoidussa näytteessä. Laitteistoon kytketty tietokone laskee tämän jälkeen kyseisen ionin konsentraation.

3.5 Humus (KMnO₄-luku)

Humuspitoisuus eli kaliumpermanganaattiluku tutkittiin standardin SFS-3036 mukaisella menetelmällä, analysoimalla ensin näytteen kemiallinen hapenkulutus (COD) ja laskemalla tämän avulla kaliumpermanganaattiluku seuraavalla kaavalla:

$$\text{KMnO}_4 = 3,95 \text{ COD} \quad (20)$$

Kemiallinen hapenkulutus kuvaa veden sisältämän orgaanisen aineksen määrää. Orgaaninen aines kuluttaa hajotessaan happea. Hajoaminen on siis eräänlaista palamista. Orgaaninen aines reagoi hapen kanssa muuttuen hiilidioksidiksi ja vedeksi. Tässä työssä kemiallisen hapenkulutuksen (COD) määrittämiseen käytettiin standardin SFS 3036 mukaista menetelmää, jossa hapettimena käytetään kaliumpermanganaattia. Tätä menetelmää kutsutaan COD_{Mn}-menetelmäksi. Toinen mahdollinen hapetin olisi dikromaatti.

Kemiallinen hapenkulutus määritettiin lisäämällä 10ml näytteen joukkoon koeputkessa 0,5ml 4M rikkihappoa ja 2,0ml 0,002M kaliumpermanganaattiliuosta. Seosta pidettiin kiehuvaan vedessä (vesihouuteessa) 20 minuuttia. Tämän jälkeen jäähdytettyihin näytteisiin lisättiin vielä 1,0 ml 0,1M kaliumjodidia sekä indikaattoriksi 0,25 ml tärkkelysliuosta. Sitten näytteet titrattiin n.0,01M natriumtiosulfaattilla.

COD -arvo saadaan laskettua kaavalla:

$$\text{COD} = (V_2 - V_1) c \cdot 800 f \quad (19)$$

V_1 = tutkittavan näytteen titrauskulutus

V_2 = nollanäytteen titrauskulutus

c = natriumtiosulfaatin konsentraatio

f = laimenuskerroin

3.6 Rauta ja Mangaani

Rauta ja mangaani määritettiin atomiabsorbtiiospektrofotometrillä (AAS). Analyysi suoritettiin standardien SFS-3044, SFS-3047 ja SFS-3048 mukaisesti.



Kuva 12. Atomiabsorbtiiospektrofotometri

S-laitteen toiminta perustuu näytteen atomisointiin kovassa kuumuudessa joko nk. grafiittiuunissa tai kuten tässä tutkimuksessa ilma-asetyleeni -liekissä. Detektointi tapahtuu ohjaamalla ontokatodilampun atomisoituun näytteeseen. Lamppu valitaan siten, että sen lähettämän valon aallonpituus on sellainen, että tutkittava aina pystyy sitä helposti absorboimaan. Jokaista ainetta varten on siis oltava oma lamppunsa, joka sisältää kyseistä ainetta. Valo aiheuttaa näytteen atomien virittymisen. Virittyessään atomit absorboivat valoa. Liekistä valo kulkeutuu monokromaattorin kautta valodetektorille, joka mittaa sille tulevan valon määrän. Tutkittavan näytteen absorboiman valon määrän kone laskee vähentämällä valon alkuperäisestä määrästä detektorille tullut määrä.

AAS -laitteen etuna on se, että se on täysin selektiivinen menetelmä.

Onttokatodilampun lähettämän valon aallonpituus, on kapealla alueella, että sitä pystyy absorboimaan vain kyseinen tutkittava aine. Näyteliuoksessa mahdollisesti olevat muut aineet eivät häiritse määrittystä.

AAS -laitteen käyttöä vaikeuttaa näytteen alhainen ionisoitumisenergia. Tällöin näyte saattaa ionisoitua liekin kuumuudessa. Ionisoitunut näyte ei absorboi valoa ja jää näin havaitsematta. Valon absorbtion estää myös pelkkä atomien virittyminen jo liekissä.

Virittynyt atomi ei absorboi valoa./2/,/4/,/5/

4. ANALYYSIEN TULOKSET

Analyysien tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa. Näytteet 1.40-6.49 ovat elvytysliuoksia ja näytteet 1.1-6.11 sekä 0.1, 0.2, 0.11 ja 1-7 ovat vesinäytteitä. Vesinäytteet 1.1-1.3, 2.1-2.3, 3.1-3.33 on otettu ennen ioninvaihtimia ja näytteet 1.11-1.31, 2.11-2.31, 4.1-6.11 sen jälkeen. Näytteet 0.1, 0.2 ja 0.11 ovat kemiallisesti puhdistettua vettä. Näytteet 1-7 ovat ylimääräisiä uusintanäytteitä prosessin eri vaiheista.

4.1 Ph ja johtokyky

Näytteistä mitatut pH ja johtokykyarvot ovat liitteissä 1 ja 2.

4.2 Rikkihappo- ja Natriumhydroksidipitoisuudet

Alla olevissa kahdessa taulukossa on esitetty näytteiden titrauskulutukset sekä niiden avulla lasketut rikkihappo- ja natriumhydroksidipitoisuudet.

Taulukko 3. H₂SO₄ ja NaOH -liuosten titrauskulutukset

NÄYTE		TITRAUSKULUTUKSET (ml)			Hapon/emäksen ainemäärä (mol) titrausliuoksessa
numero	komponentti	1	2	KA	
1,43	NaOH	1,82	2,63	2,225	0,0011
1,48	NaOH	5,78	5,75	5,765	0,0029
2,48	NaOH	3,62	2,60	3,11	0,0016
3,40	H ₂ SO ₄	4,56	4,46	4,51	0,0045
3,41	H ₂ SO ₄	17,47	17,44	17,455	0,0175
3,42	H ₂ SO ₄	0,40	0,35	0,375	0,0000038
3,43	NaOH	0,73	0,75	0,74	0,000037
3,44	NaOH	9,15	9,00	9,075	0,0045
3,46	H ₂ SO ₄	12,10	12,22	12,16	0,0122
3,47	H ₂ SO ₄	21,48	20,90	21,19	0,0212
3,48	NaOH	10,38	10,09	10,235	0,0051
6,49	H ₂ SO ₄	24,53	24,09	24,31	0,0243

Taulukko 4. H₂SO₄ ja NaOH -liuosten pitoisuudet

NÄYTE		Hapon/emäksen ainemäärä tutkittavassa näytteessä (mol)	TUTKITUN NÄYTTEEN KONSENTRAATIO (mol/l)
numero	komponentti		
1,43	NaOH	0,0022	0,089
1,48	NaOH	0,0058	0,2306
2,48	NaOH	0,0031	0,1244
3,40	H ₂ SO ₄	0,0023	0,0902
3,41	H ₂ SO ₄	0,0087	0,3491
3,42	H ₂ SO ₄	0,0000019	0,000075
3,43	NaOH	0,000074	0,00296
3,44	NaOH	0,0091	0,363
3,46	H ₂ SO ₄	0,0061	0,2432
3,47	H ₂ SO ₄	0,0106	0,4238
3,48	NaOH	0,0102	0,4094
6,49	H ₂ SO ₄	0,0122	0,4862

4.2 Anionit

Näytteestä määritettyjen anionien pitoisuudet on esitetty seuraavissa kahdessa taulukossa. IC-kromatogrammit ovat liitteinä. Näytteet 0.1 ja 0.2 analysoitiin sellaisenaan. Myös näytteet 1.48 ja 2.48 analysoitiin ensin sellaisenaan, mutta korkeasta kloridi- ja bromidipitoisuudesta johtuen ne analysoitiin uudelleen laimennettuna 1:100.

Taulukko 5. Cl⁻, Br⁻ ja F⁻ -ionien pitoisuudet (mg/l)

Näyte	Kloridi	Bromidi	Fluoridi
1.48	44934,8	0	0
2.48	139040,4	5,4	0
0.1	1,096	0,031	0
0.2	5,263	0	0

Taulukko 6. NO₃²⁻, SO₄²⁻ ja PO₄³⁻ -ionien pitoisuudet (mg/l)

Näyte	Nitraatti	Sulfaatti	Fosfaatti
1.48	0	9,991	330,4
2.48	0	42,366	177,3
0.1	0,505	8,233	0
0.2	0,422	1,034	3,919

4.3 KMnO₄-luku

Seuraavassa taulukossa on kaliumpermanganaattiluvun määrittämisessä saadut titrauskulutukset sekä niiden avulla lasketut COD-arvot ja KMnO₄ -luvut.

Taulukko 7. Titrauskulutukset, COD-arvot ja KMnO₄ -luvut

Näyte	Titrauskulutukset			COD (mg/l)	KMnO ₄ -luku (mg/l)
	1	2	KA		
1.1	2,05	2,02	2,035	5,960	23,54
1.2	1,88	2,04	1,960	6,560	25,91
1.3	2,02	2,07	2,045	5,880	23,23
1.11	2,42	2,10	2,260	4,160	16,43
1.21	2,83	2,53	2,680	0,800	3,16
1.31	2,22	2,36	2,290	3,920	15,48
2.1	2,02	2,45	2,235	4,360	17,22
2.2	2,09	2,12	2,105	5,400	21,33
2.3	2,16	2,06	2,110	5,360	21,17
2.11	2,03	1,90	1,965	6,520	25,75
2.21	2,06	2,01	2,035	5,960	23,54
2.31	2,28	2,26	2,270	4,080	16,12
1.46	2,73	2,14	2,435	2,760	10,90
2.46	2,17	2,05	2,110	5,360	21,17
3.43	0,49	0,38	0,435	18,760	74,10
3.44	0,67	0,42	0,545	17,880	70,63

4.4 Rauta ja mangaani

Rauta ja mangaanipitoisuudet ovat alla olevassa taulukossa. AAS-laitteen kalibrointisuorat ovat liitteinä.

Taulukko 8. Fe ja Mn pitoisuudet

Näyte	Rautapitoisuus (ppm)	Mangaanipitoisuus (ppm)
1,43	0,136	
1,46	-0,009	
2,43	0,187	
2,46	0,026	
3,43	0,032	
3,44	0,033	
1,1	0,044	-0,165
1,2	0,046	-0,190
1,3	0,052	-0,193
1,11	0,053	-0,198
1,21	0,060	-0,202
1,31	0,061	-0,204
2,1	0,064	-0,219
2,2	0,067	-0,177
2,3	0,070	-0,205
2,11	0,077	-0,214
2,21	0,077	-0,200
2,31	0,081	-0,196
0,1	0,082	-0,168
0,2	0,083	-0,201
1,48	0,086	
2,48	0,087	
3,40	0,089	
3,41	0,089	

5. VIRHETARKASTELU

PH-mittauksissa virhettä tai paremminkin epätarkkuutta aiheutti ainoastaan pH-mittari, jonka lukeman tarkastin joka kerta ennen mittausten aloittamista puskuriliuoksen avulla. Tällä tavoin mittarin aiheuttama heitto eliminoitui hyvin vähäiseksi.

Johtokykymittauksissa tuli ajoittain vastaan mittarin kapasiteetti. Puhdistetun prosessiveden johtokyky on niin alhainen ($< 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$) ettei käytössäni olleella johtokykymittarilla pystynyt sitä luotettavasti mittaamaan. Ainakin pienen virheen tämän voi katsoa aiheuttaneen jokaiseen tulokseen, joka on alle $1 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Rikkihapon ja natriumhydroksidin pitoisuuksia määritettäessä, virheen mahdollisuus pyrittiin minimoimaan titraamalla jokainen näyte kaksi kertaa ja laskemalla titrauskulutusten keskiarvo. Tämä pienentää virhemahdollisuutta yhteen titrauskertaan verrattuna huomattavasti ja lisäksi huolimattomuusvirheet on helppo huomata vertaamalla kahden rinnakkaisnäytteen tuloksia toisiinsa. Niidenhän pitää olla suunnilleen samat. Jos rinnakkaisnäytteiden tulokset poikkesivat huomattavasti toisistaan, titrasin näytteen vielä kolmanteen kertaan, ja vertasin kulutusta aiempiin selvittääkseni, kumman kohdalla on tapahtunut virhe.

Anionianalyyssissä joidenkin näytteiden tulokset eivät pidä täsmälleen paikkaansa johtuen siitä että näytteen pitoisuus on paljon yli standardisuoran suurimman pitoisuuden. Ionikromatografian tulos on tarkka vain standardisuoran alueella. Näin ollen ainakin näytteet 1.48 ja 2.48 täytyi laimentaa yhteen sadasosaan alkuperäisestä pitoisuudesta. Kloridipitoisuudet tulivat esille vasta tässä vaiheessa. Näytteen 2.48 kloridipitoisuus oli laimennuksen jälkeenkin todennäköisesti jonkin verran virheellinen. Tuokin tulos kertoo kuitenkin sen, että kyseisen näytteen bromidipitoisuus on suuri.

Kaliumpermanganaattiluvun määrittämisessä virhettä aiheuttaa helposti kontaminaatio. Se tarkoittaa ulkopuolisen orgaanisen aineksen joutumista näytteeseen. Tämä pyrittiin eliminoimaan keittämällä koeputkia rikkihapolla happamaksi tehdyssä

permanganaattiliuoksessa. Tämä toimenpide liuottaa koeputken seinämällä olevan orgaanisen aineksen eikä se näin ollen vääristä tuloksia.

Tuloksiin aiheutti virhettä myös koeputkien käyttö titrausastioina. Koeputken pienestä tilavuudesta johtuen titrattavaa näytettä on myös erittäin vähän. Tästä seuraa, että myös titrauskulutukset ovat erittäin pienet. Niin pieniä kulutuksia on erittäin vaikea saada tarkasti edes digitaalibyretillä. Toinen koeputken heikkous on se, että sekoitus on vaiheittaista eikä jatkuvaa. Eli kun lisää byretistä tietyn määrän titrausliuosta koeputkeen ja sekoitan kääntämällä sen ylösalaisin, liuoksen väri muuttuu titrauksen päättymisen merkiksi. Ei voi olla varma onko titrauksen päätepiste juuri siinä, vai olisiko pienempi määrä titrausliuosta riittänyt.

Olen aikaisemmin ollut mukana tutkimassa luonnonvesinäytteen kaliumpermanganaattilukua ja tällöin käytimme 200ml erlenmayer-pulloja ja magneettisekoittajaa. Riittävän suuri näytetilavuus ja jatkuva sekoitus mahdollistivat titrauksen päätepuoleen löytämisen tarkasti.

Taulukko 9. Analyysilaitteiden tarkkuudet

Analyysilaitte	Tarkkuus
pH mittari	0,05
johtokykymitari	1 μ S/cm
digitaalipyretti	0,01ml
AAS-laite	1 ppb
ionikromatografi	1 ppb

6. HUOMIOITA JA PÄÄTELMIÄ

pH ja johtokykyarvot olivat pääosiltaan kyseisille näytteille sopivia. Näytteen 3.43 pH oli 4,94. Se on huomiota herättävän alhainen alhainen lukema, koska kyseessä natriumhydroksidiliuos. Kyseisen liuoksen natriumhydroksidipitoisuus on myös hyvin pieni 0,00296mol/l, joten matala pH on täysin mahdollinen. Sen ongelman alhainen pH kuitenkin aiheutti, että muiden näytteiden titrauksessa indikaattorina käytetty

fenoliftaleini ei sopinut tälle näytteelle, vaan sen asemesta piti käyttää metyyliipuna-liuosta.

Näytteiden 1.48 ja 2.48 kloridipitoisuudet ovat erittäin korkeat. Näytteellä 2.48 lähes 140 g/l. Tämä on mielestäni täysin mahdollinen tulos, sillä kyseessä on humussuotimen regeneroinnissa käytetty elvytysliuos, jonka tuleekin sisältää runsaasti negatiivisia mieluiten juuri yhdenarvoisia ioneja.

Kaliumpermanganaattiluku näytteillä 3.43 ja 3.44 oli kummallakin yli 70 mg/l. Tämä on korkea lukema. Kyseiset näytteet on otettu anioninvaihtimen elvytysvaiheessa. Tämä tarkoittaa sitä, että elvytysliuoksen täytyy sisältää melko runsaasti humusta. Anioninvaihtimista, ainakin vaihtimesta kaksi, liukenee todennäköisesti hieman orgaanista ainesta veteen, sillä vaihtimelle tulevan veden KMnO_4 -luku on n. 17 mg/l kun se vaihtimen jälkeen on n 25 mg/l. Osassa pesuliuoksista, oli niin runsaasti humusta, että se värjäsi näytteen punaruskeaksi (ks. kuva 10). Väri oli tasainen koko näytteessä. Humussuotimien pesuvaiheesta otetuista näytteistä oli havaittavissa runsaasti kiintoainetta (kuva 11). Sen erottaa helposti humuksesta, sillä se laskeutuu näytepullon pohjalle.

Näytteistä analysoitujen metallien, raudan ja mangaanin, pitoisuudet on niin pienet, ettei niillä ole prosessin toiminnan kannalta merkitystä.



Kuva 13. Näyte 1.42



Kuva 14. Näyte 2.40

7. LÄHTEET

1. <http://www.barnstead.com> 15.4.2008
2. Laukkanen Raili: Laboratoriotekniikka, Painatuskeskus OY, 1994, s.145
3. Luentomuistiinpanot: Analyyttisen kemian perusteet, Opettaja Tuula Vanha-Aho / SAMK, syksy 2007
4. Lehtonen Pekka O: Laboratorioalan analyttinen kemia, Edita Prima OY, 2004, s.239
5. Jaarinen Soili: Laboratorion analyysitekniikka, Edita Prima OY, 2005, s.223