



Maija Jarva & Arja Tervahauta

Vesinäytteiden analyysiohjeet

METSÄNTUTKIMUSLAITOS
Kirjasto

VESINÄYTTEIDEN ANALYYSIOHJEET

Methods of water analysis

Maija Jarva & Arja Tervahauta

Metsäntutkimuslaitos
Metsäekologian tutkimusosasto/Keskuslaboratorio 1993

Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 477

Jarva, Maija, & Tervahauta, Arja. 1993. Vesinäytteiden analyysiohjeet. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 477. 171 s. ISBN 951-40-1326-3, ISSN 0358-4283.

Julkaisussa esitetään Metsäntutkimuslaitoksen keskuslaboratoriossa käytössä olevat vesianalyysien yksityiskohtaiset määrittymenetelmät. Julkaisussa on esitetty pH:n, sähkönjohtokyvyn, kiintoaineen, värin, vahvojen happojen, urea-typen ja hiilen määritykset sekä anionien ja kationien määritykset ionikromatografialla, ammonium-typen, nitraatin ja nitriitin summan, kokonaistypen, ortofosfaatin ja sulfaatin määritykset FIA-autoanalysaattorilla, alkali- ja maa-alkalimetallien sekä raskasmetallien määritykset atomiabsorptio- ja ICP-emissiospektrometreillä.

Avainsanat: vesianalyysit, pH, johtokyky, väri, vahvat hapot, permanganaattiluku, urea, anionit, kationit, metallit, hiili, ionikromatografi, atomiabsorptiospektrometri, FIA-analysaattori, ICP-emissiospektrometri.

In this publication the methods used to analyse water samples (including precipitation, throughfall, stemflow, soil water and drainage waters) in the Finnish Forest Research Institute are presented. Detailed procedures are given for: pH, conductivity, suspended matter content, colour, strong acids, urea-nitrogen and carbon; ion chromatograph determinations of major anions and cations; FIA-autoanalyser determination of ammonium-nitrogen, sum of nitrate and nitrite, total nitrogen, ortho-phosphate and sulphate; and atomic absorption spectrometer and ICP-emission spectrometer determinations of alkali-, alkali-earth and heavy metals.

Keywords: water analysis, pH, conductivity, colour, strong acids, permanganate number, urea, anions, cations, metals, carbon, ion chromatography, atomic absorption spectrometer, FIA autoanalyser, ICP emission spectrometer.

Kirjoittajien yhteystiedot: Jarva, Maija, & Tervahauta, Arja: Metsäntutkimuslaitos, Keskuslaboratorio, PL 18, (Rillitie 12), 01301 Vantaa, puh. 90-857051.

Julkaisija: Metsäntutkimuslaitos; Hanke 2023. Hyväksynyt: Eero Paavilainen, tutkimusjohtaja 23.7.1993.

Myynti: Metsäntutkimuslaitos, Keskuslaboratorio, PL 18, 01301 Vantaa.
Hinta: 100 mk.

Sisällys

VA00	Yleistä vesianalyysien näytteenotosta	5
VA01	pH:n määrittäminen vesinäytteistä	11
VA02	Sähkönjohtokyvyn määrittäminen vesinäytteistä	17
VA03	Veden kiintoaineen määrittäminen	23
VA04	Väriin määrittäminen vesinäytteistä	25
VA05	Vahvojen happojen määritykset vesinäytteistä	27
VA06	Veden permanganaattiluvun määrittäminen	35
VA07	Urea-typen määrittäminen vesinäytteistä	43
VA08	Anionien (Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) ja kationien (Na^+ , NH_4^+ , K^+) määritykset vesinäytteistä ionikromatografialla	49
VA09	Mittaaminen FIA-analysaattorilla	63
VA10	Ammoniumtypen ($\text{NH}_4\text{-N}$) määrittäminen vesinäytteistä FIA-analysaattorilla kaasundiffuusion avulla	77
VA11	Nitraatin (NO_3) ja nitriitin (NO_2) summan määritykset vesinäytteistä FIA-analysaattorilla	81
VA12	Totaalityypen (TOT-N) määrittäminen vesinäytteistä FIA-analysaattorilla	87
VA13	Ortofosfaatin (PO_4) määrittäminen vesinäytteistä FIA-analysaattorilla tinakloridimenetelmällä	93
VA14	Sulfaatin (SO_4) määrittäminen vesinäytteistä FIA-analysaattorilla	99

VA15	Alkali- (K, Na) ja maa-alkalimetallien (Ca, Mg) määritykset vesinäytteistä liekki-AAS:lla	103
VA16	Hiven- ja raskasmetallien (Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, ja Zn) määritykset vesinäytteistä AAS-grafiittiuunilla	111
VA17	Mittaaminen ICP-emissiospektrometrillä	125
VA18	Metallien, boorin, piin, kokonaisfosforin ja -rikin määritykset vesinäytteistä ICP-emissiospektrometrillä	155
VA19	Hiilen määrittäminen vesinäytteistä TOC 5000-analysaattorilla	161

Yleistä vesianalyysien näytteenotosta

Menetelmä VA00

Johdanto

Näytteenotto muodostaa vesitutkimuksissa erittäin tärkeän osan. Likaantunut (kontaminoitunut) tai muulla tavoin epäedustava näyte mitätöi kaikki hyvän näytteen saamiseen käytetyt varat ja vaivat. Kontaminaatio vaikuttaa tuloksiin sitä enemmän, mitä pienempiä pitoisuuksia yritetään mitata. Tästä syystä työskentelyn pitää olla erittäin huolellista sekä näytteenotto- että analyysivaiheessa. Tärkeimmät kontaminaatiolähteet ovat käytettävät reagenssit, pöly ja huoneilma, desorptio ja käytettävien astioiden likaisuus sekä käytettävät apuvälineet.

Näytteenottovaiheessa tehtyjä virheitä ei voida korjata laboratoriotyöskentelyssä. Täten näytteenottajalla on varsin suuri vastuu näytteen edustavuudesta.

Näyteasiat

Näyteasiat on valittava laboratoriotutkimuksissa suoritettavien analyysien ja niiden tarkkuuksien mukaan. Toistaiseksi ei ole olemassa kaikkiin määrittämiin soveltuvaa yhtä ainoaa pullomateriaalia. Useimmiten näytteet voidaan ottaa polypropyleeni- tai polyeteenipulloihin. Lasia ei voida käyttää, koska se sisältää eräitä metalleja eikä kestä pakastamista. Elohopean määrittämistä varten näytteet otetaan kuitenkin lasipulloihin, koska muoviastioissa on todettu elohopean häviötä.

Muut tarvikkeet

Kenttätutkimuksissa tarvitaan useimmiten kestäväintiaineita sekä niiden annosteluvälineitä. Ne on pidettävä erillään näyteastioista ja näytteenottimista. Myös käytetyt ja puhtaat välineet pidetään erillään toisistaan. Metallifolio on käyttökelpoinen sekä työskentelyalustana että näytteiden valolta suojaamisessa.

Näytteet ja tutkimusvälineet kuljetetaan sitä varten suunnitelluissa kuljetuslaatikoissa. Esimerkiksi kylmälaukut suojaavat näytteitä valolta ja lämpötilanmuutoksilta kuljetuksen aikana. Niissä käytetään tarvittaessa talvella lämmittimiä ja kesällä kylmävaraajia. Muita vesitutkimuksissa tarvittavia laitteita ovat erilaiset kenttämittarit, kuten esim. pH- ja johtokykyymittarit.

Välineiden puhdistaminen

Kaikki näytteenotossa tarvittavat välineet puhdistetaan näytteistä tehtävien määritysten edellyttämällä tavalla.

Astioiden puhdistus kemiallisten määritysten edellyttämällä tavalla ilmenee taulukosta 1. Jollei taulukossa ole huomautusta, niin välineet puhdistetaan TAVALLISESSA PESUSSA. Siinä astiat pestään vesijohtovedellä ja huuhdotaan lopuksi huolellisesti ioninvaihdetulla vedellä.

HAPPOPESUSSA astiat pestään noin 2 M suolahapolla ja huuhdotaan kuten tavallisessa pesussa.

ERITYISPESUA tarvitaan metallimääritysten ja orgaanisten yhdisteiden määritysten näyteastioille. Metallimääritysten näyteastiat puhdistetaan 35 % typpihapolla, jotta seinämiin tarttuneet metallit liukenisivat, ja huuhdotaan huolellisesti ioninvaihdetulla vedellä.

Näytteenottoon valmistautuminen

Hyvin toteutettu kenttätutkimus edellyttää valmistelua, joka on pohjana koko tutkimukselle. Näytteenoton valmisteluun kuuluvat näytteenoton aikataulun suunnittelu, kentällä tapahtuvan toiminnan suunnittelu, välineiden tarkistus ja huolto sekä työturvallisuusasioista huolehtiminen.

Matkalle valmistauduttaessa kootaan tarvittavat välineet. Ne on pidettävä aina käyttökunnossa ja pakattava siten, ettei rikkoutumis- ja likaantumisvaaraa ole. Myös kulkuneuvot on pidettävä sellaisessa kunnossa, ettei niistä aiheudu välineiden likaantumisvaaraa. Kestävöintiaineita ei saa kuljettaa näytteenottimien tai näyteastioiden laaikoissa.

Kenttähavainnot

Näytepullot on syytä merkitä etukäteen käyttämällä hyväksi esitetyttä tarralipukkeita. Myös sellaiset havainnot näytteestä ja ympäristöstä, jotka saattavat auttaa näytteiden tutkimisessa tai tulosten tulkinnessa merkitään muistiin. Tällaisia seikkoja ovat esim. vesinäytteen väri tai haju, veden vaahtoaminen tai sameus.

Näytteenotto

Näytteet on pyrittävä ottojärjestyksessä kuljettamaan mahdollisimman nopeasti laboratorioon. Taulukossa 1 on annettu vesinäytteiden määrityksissä tarvittavat näytemäärät, kestäväointi ja säilyvyys.

Näytteiden säilytys ja kestäväointi

Näytteenoton jälkeen näytteet säilytetään joko pimeässä ja kylmässä (+4 °C) tai pakastetaan. Näytteen lämpötila ja pH tulee määrittää jo kentällä, koska ne muuttuvat nopeasti.

Yleisesti voidaan sanoa, että mitä lyhyempi aika näytteen keräyksen ja analysoinnin välillä on, sitä luotettavampia tulokset ovat. Välittömästi suoritettu analyysi olisi ihan teellisintä. Näytteen säilyttäminen viileässä (+4 °C) ja pimeässä on ehkä paras kestäväointitapa useimmille näytteille, jos näytteet analysoidaan heti seuraavana päivänä. Kemikaalilisäyksiä käytetään vain silloin, kun näytteitä ei voida analysoida välittömästi ja lisättävän kemikaalin ei ole osoitettu häiritsevän tehtävää analyysiä. Kestäväointiaine valitaan näytteestä tehtävien määritysten perusteella, ja se lisätään näytepulloon välittömästi näytteenoton jälkeen. Mitään kestäväointimenetelmää ei voida pitää täysin tyydyttävänä. Parhaimmillaankin kestäväointi vain hidastaa kemiallisia ja biologisia muutoksia. Kaikki kestäväointimenetelmät voivat olla riittämättömiä, kun niitä sovelletaan suspentoituneeseen materiaaliin.

Yleisesti käytettyjä kestäväintimenetelmiä ovat pH-arvon säätö, kemikaalien lisäys, säilytys viileässä sekä pakastus. Vesinäytteiden kestäväintiohjeet ja säilyvyysajat kemiallisia määrittelyjä varten on annettu taulukossa 1. Säilyvyysajat ovat ohjeellisia ja perustuvat erilaisiin tutkimuksiin sekä käytännön kokemuksiin.

Metallien poistumista näytteestä saostamalla, kationien hydrolyysin tuloksena ja adsorboitumalla säilytysastian pintaan voidaan vähentää happolisäyksellä. Tällaisia metalleja ovat Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg ja Zn. Kestäväintiin käytetään yleensä suprapur typpihappoa (HNO_3), jota tulisi lisätä niin paljon, että näytteen $\text{pH} < 2$.

Rauta ja mangaani ovat helppoliukoisia alhaisissa hapetustiloissa, mutta suhteellisen niukkaluukoisia korkeimmissa hapetustiloissaan. Sen vuoksi nämä kationit voivat joko saostua tai niitä voi liueta sedimentistä riippuen näytteen redox-potentiaalista.

Muutokset nitraatti-nitriitti-ammoniakki-pitoisuuksissa tai sulfaatin pelkistymisessä sulfidiksi voivat aiheutua näytteen mikrobiologisesta aktiivisuudesta. Väri ja sameus voivat lisääntyä, vähentyä tai muuttua laadullisesti. Natriumia, piitä ja booria voi liueta lasiastioista.

Vesinäytteiden esikäsittely ennen analysointia

Luonnonvedet sisältävät vaihtelevan määrän hienoa suspentoitunutta materiaalia, joka sisältää enemmän tutkittavaa ainetta kuin mitä on läsnä todellisessa liuoksessa. Joissakin tapauksissa koko vesi voidaan analysoida, mutta se vaatii jonkin esikäsittelyn analyttien liuottamiseksi. Normaali esikäsittely vesinäytteille on pelkkä suodatus, usein näytteenotto paikalla. Erittäin sameat näytteet on syytä ennen suodattamista sentrifugoida, jotta suodatus sujuisi helpommin. Tätä suodattimen läpi mennyttä materiaalia pidetään liuenneena (liuenneet metallit). Suodattimelle jäänyt jäännös (suspentoituneet metallit) voidaan tarvittaessa analysoida erikseen sopivan liuotusprosessin jälkeen. Suodattimien on oltava sellaisia, ettei niistä irtoa metalleja näytteeseen.

Kirjallisuus

Standard methods for examination of water and wastewater. 1985. 16th Ed. pp. 37 - 44.

Vesiviranomaisten käyttämät vesitutkimusten näytteenottomenetelmät. 1982. Vesihallituksen julkaisu N:o 40.

Taulukko 1. Vesinäytteiden kestävyys ja säilyvyys laboratoriomäärittämyksiä varten.

	Määrittys	Näyte- määrä	Kestävointi	Säilyvyys	Huomautuksia
1.	pH, H ⁺	100 cm ³		Huono	Pullo täytetään niin, ettei siihen jää ilmaa. Määrittys kentällä tai mahdollisimman nopeasti laboratoriossa.
2.	NH ₄ -N	100 cm ³	Pakastaminen/ kylmässä, +4 °C	Huono	Pyrittävä määrittämään välittömästi
	NO ₃ -N			2-3 vrk	Pyrittävä määrittämään välittömästi
	PO ₄ -P			Huono	
	SO ₄			7 vrk	
	Cl			7 vrk	
3.	Alkali- ja maa-alkali- metallit (Na, K, Ca, Mg)	100 cm ³	Pakastaminen/ kylmässä, +4 °C	7 vrk	
4.	Metallimää- ritykset (Fe, Al, Cu, Zn, Mn, Pb, Cd, Cr, Mo,)	500 cm ³	Lisää HNO ₃ :a niin paljon, että pH<2. (1 cm ³ suprapur HNO ₃ /100 cm ³) Kylmässä, +4 °C	6 kk	Nalge-pullo, happopesu. Liuenneiden metallien määrittämistä varten näytteet on suodatettava ja kestäväitävä välittömästi.
5.	Hg	500 cm ³	25 cm ³ 5 % KMnO ₄ (Hg vapaa)/dm ³ ja 15 cm ³ väk. supra- pur HNO ₃ / 500 cm ³ näytettä. Kylmässä, +4 °C	1 kk	Happopestyyn sovirel- lasipulloon otetut näytteet kestäväitävä näytteenottovuorokauden aikana, tarvittaessa jopa maastossa.
6.	TOT-P	100 cm ³	1 cm ³ 4 M H ₂ SO ₄ /100 cm ³ näytettä. Pakastaminen	7 vrk	

Taulukko 1. jatkuu

	Määrittäminen	Näyte- määrä	Kestäväntä	Säilyvyys	Huomautuksia
7.	TOT-N	100 cm ³	Pakastaminen	3 vrk	Pyrittävä määrittämään välittömästi.
8.	TOT-S	50 cm ³	1 g NaOH (5 nappia)/ 500 cm ³ näytettä	7 vrk	
9.	Väri	100 cm ³	Kylmässä, +4 °C	1 vrk	
10.	KMnO ₄ - luku	100 cm ³	1 cm ³ 4 M H ₂ SO ₄ / 100 cm ³ näytettä.	5 vrk	
11.	Si, B	50 cm ³	Säilytys viileässä. EI SAA PAKASTAA.	28 vrk	

pH:n määrittäminen vesinäytteistä

Menetelmä VA01

Johdanto

pH on happamuuden tai emäksisyyden mitta. Sitä mitataan pH-mittarilla, jossa on joko pH-elektrodi ja vertailuelektrodi tai yhdistelmäelektrodi. pH-mittari kalibroidaan kahdella puskuriliuoksella. pH 7 puskuriliuoksella kalibroidaan elektrodin isopotentiaalipiste ja toinen puskuriliuos (pH 4 tai 10) valitaan siten, että odotetut pH-arvot jäävät puskurien väliin.

pH-mittauksissa puhutaan "kenttä-pH:sta", joka tehdään suodattamattomasta vesinäytteestä heti näytteenottoa paikalla sekä "laboratorio-pH:sta", joka tehdään suodatetuista huoneenlämpöisistä näytteistä. Määrittäminen olisi tehtävä mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen. Vesinäyte voidaan pakastaa, jolloin pH:n määrittäminen tehdään välittömästi suodattamattomasta huoneenlämpöisestä näytteestä.

Laitteisto

Keskuslaboratoriossa on kolme eri pH-mittaria:

- METROHM 605 pH-Meter, jossa on Ross-yhdistelmäelektrodi n:o 8102 ja jonka täyttöliuos on 3 M KCl.
- HANNA instruments, HI 8314 membrane pH meter, jossa on elektrodi HI 1211 ja lämpötila-anturi. Täyttöliuos on 4 M KCl, joka on kyllästetty AgCl:llä.
- Schott Geräte pH-Meter CG 817, jossa on yhdistelmäelektrodi N62 ja jonka täyttöliuos on 3 M KCl.

Magneettisekoittaja

Mittausastioita

Reagenssit

Puskuriliuos pH 4,00 ± 0,01 (25 °C)

Puskuriliuos pH 7,00 ± 0,01 (25 °C)

Puskuriliuos pH 10,00 ± 0,01 (25 °C)

Kaliumkloridi, KCl, p.a.

Hopeakloridi, AgCl, p.a.

Liuokset

Kaliumkloridiliuos, 0,1 M KCl:

Liuotetaan 7,4551 g kaliumkloridia ioninvaihdettuun veteen ja laimennetaan 1000 cm³:ksi.

Kaliumkloridiliuos, 3 M KCl:

Liuotetaan 22,3654 g kaliumkloridia ioninvaihdettuun veteen ja laimennetaan 100 cm³:ksi.

Kaliumkloridiliuos, 4 M KCl:

Liuotetaan 29,8205 g kaliumkloridia ioninvaihdettuun veteen ja laimennetaan 100 cm³:ksi.

Kaliumkloridiliuos, 4 M KCl kyllästetty AgCl:lla:

Lisätään 4 M kaliumkloridiliuokseen hopeanitraattia niin paljon, että sitä jää kiinteänä liuokseen.

Puskuriliuos pH 7,00:

Lisätään 2-3 ml 0,1 M KCl 10 ml:aan puskuriliuosta.

Elektrodien käyttö

Uuden elektrodin käyttöönotto

Poistetaan kuminen suojus herkän kärjen päältä ja säästetään suojus säilytystä varten. Poistetaan myös muovinen suojus holkkiliitoksen päältä. Jos elektrodin ulkopinnalla on suolakorroosioita, huuhdellaan ne pois. Avataan täyttöaukko ja lisätään elektrodiin täyttöliuosta. Oikean virtausnopeuden ylläpitämiseksi täyttöliuoksen korkeuden täytyy olla vähintään 2 cm näytteen pinnan yläpuolella. Annetaan elektrodin olla pystyasennossa ilmassa 15 minuuttia niin, että vertailukontakti kostuisi täysin.

Tehdään elektrodille lämpökäsittely pitämällä sitä kuumassa, noin 85 °C, pH 7 puskuriliuoksessa 10 minuuttia. Ravistellaan sitten elektrodia kuten kuumemittaria ilmakehien poistamiseksi. Pidetään elektrodia yksi tunti pH-elektrodin säilytysliuoksessa. Jos säilytysliuosta ei ole saatavilla, käytä pH 7 puskuriliuosta, johon on lisätty 0,1 M KCl. Tämän jälkeen kytketään elektrodi mittariin.

Elektrodien säilytys

Nopean reagoinnin ja vapaasti virtaavan vertailukontaktin ylläpito edellyttää, että elektrodi ei saa kuivua. Lyhytaikaisessa säilytyksessä elektrodia pidetään säilytysliuoksessa (ORION Res. No 910001). Jos sitä ei ole käytettävissä, niin käytetään pH 7 puskuriliuosta, johon on lisätty 0,1 M KCl. Pitkäaikaisessa säilytyksessä peitetään tavallisen pH-elektrodin (ilman vertailua) kärki muovisella suojuksella, johon on lisätty muutama pisara säilytysliuosta ja suljetaan täyttöaukko. Yhdistelmä pH-elektrodeissa täytetään vertailukammio 3 M KCl:llä ja suljetaan täyttöaukko. Lisäksi kärki peitetään muovisella suojuksella, johon on lisätty muutama pisara säilytysliuosta.

Elektrodit otetaan käyttöön pitkän varastoinnin jälkeen kuten uudet elektrodit.

Elektrodien kunnossapito

Tarkistetaan viikottain, että elektrodissa ei ole naarmuja, säröjä tai suolakiteitä, eikä membraanin ja vertailukontaktin päälle ole kerrostunut mitään. Huuhdellaan suolakiteet pois tislattulla vedellä. Tyhjennetään vertailukammio, huuhdotaan se tuoreella täyttöliuoksella ja täytetään uudelleen.

Elektrodien yleispuhdistus suoritetaan pitämällä elektrodia 0,1 M suolahapossa (HCl) tai typpihapossa (HNO₃) puoli tuntia ja sen jälkeen säilytysliuoksessa ainakin kaksi tuntia. Membraanin epäorgaaniset epäpuhtauskerrostumat poistetaan 0,1 M EDTA-liuoksella, proteiiniepäpuhtaudet 0,1 M suolahapolla, jossa on 1 % pepsiiniä. Rasvat ja öljyt voidaan huuhdella laimealla laboratoriopesuaineella tai metanolilla. Kaikkien näiden puhdistustoimenpiteiden jälkeen täytetään vertailukammio tuoreella täyttöliuoksella ja pidetään elektrodia säilytysliuoksessa yli yön.

Jos vertailukontakti on tukkeutunut, lämmitetään elektrodi 0,1 M KCl-liuoksessa 70 °C:een ja pidetään siinä 15 minuuttia. Tyhjennetään vertailukammio ja täytetään se tuoreella täyttöliuoksella. Todetaan nesteen virtaus kontaktissa antamalla elektrodin olla pystyssä ilmassa, jolloin kaliumkloridin pitäisi kiteytyä kontaktin ympärille. Pidetään elektrodia säilytysliuoksessa kaksi tuntia ennen mittausta.

Elektrodien toiminta voidaan testata päivittäin kytkemällä elektrodit mittariin. Käännetään toimintavalitsin absoluuttiseen mV-asentoon ja upotetaan elektrodi tuoreeseen pH 7 puskuriliuokseen. Mittarin pitäisi tällöin näyttää ± 30 mV. Huuhdellaan elektrodi ja pannaan se tuoreeseen pH 4 puskuriliuokseen ja silloin mittarin pitäisi näyttää noin 160 mV enemmän kuin pH 7 puskuriliuoksessa. Jos mV-ero ei ole riittävä, puhdistetaan elektrodi perusteellisesti ja suoritetaan lämpökäsittely kuten uudelle elektrodille sekä toistetaan testi.

pH-mittarin kalibrointi

Laitetaan elektrodi ja lämpötila-anturi pH 7,00 puskuriliuokseen. Odotetaan, että lukema vakiintuu ja säädetään potentiometriä niin, että mittari näyttää puskuriliuoksen arvoa kyseisessä lämpötilassa. Huuhdellaan ja kuivataan elektrodi ja lämpötila-anturi. Siirretään ne puskuriliuokseen pH 4,00. Odotetaan, että lukema tasaantuu ja säädetään potentiometrillä näyttöön tämän puskurin arvo. Tarkistetaan toistamalla.

Mittaus

Laitetaan elektrodi ja lämpötila-anturi näytteeseen. Odotetaan, että lukema vakiintuu ja otetaan lukema muistiin. Huuhdellaan elektrodi ja lämpötila-anturi näytteiden välillä, mieluiten uudella näytteellä.

Tulokset

Tuloksissa ilmoitetaan kullekin näytteelle pH ja mittauslämpötila.

Huomautuksia

- 1 Ross-elektrodiin on suunniteltu sisäinen vertailusysteemi, joka minimoi pH-mittauksissa lämpötilavaihteluista aiheutuvan virheen ja tasapainottumisajan hitauden.
- 2 Mittausten välillä työpäivän aikana elektrodien säilytysliuos on pH 7,00. Yön yli tai pitempiä aikoja säilytettäessä yhdistelmäelektrodit säilytetään 3 M KCl-liuoksessa. Yleisesti voidaan sanoa, että elektrodin säilytysliuos on aina sama kuin sen ulkovaipan elektrolyytti.

- 3 Yhdistelmäelektrodien täyttöliuos on 3 M KCl sekä sisä- että ulkovaipassa. Sisemmässä vaipassa on aina oltava 3 M KCl-liuos, mutta uloimpaa voidaan muuttaa. Joskus voi olla tarpeellista lisätä AgCl:ää elektrolyytin joukkoon. Oikea täyttöliuoksen korkeus on vähintään 2 cm näytteen pinnan yläpuolella.

Kirjallisuus

Standard methods for examination of water and wastewater. 1985. 16th Ed. p. 429.

Sähkönjohtokyvyn määrittäminen vesinäytteistä

Menetelmä VA02

Johdanto

Johtokyvyllä mitataan liuoksen ionikonsentraatiota. Näytteiden analysointi pitää suorittaa mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen. Analysointi voidaan tehdä joko suoraan näytteenottopaikalla tai välittömästi laboratorioissa. Jos johtokykyä ei voida heti mitata, niin näytteet pakastetaan ja mitataan heti sulatuksen jälkeen. Näytteitä ei kestäväidä.

Johtokykymittauksen voi tehdä kahdella eri tavalla, joko mitataan johtokyky todellisessa näytteen lämpötilassa, tai mitataan johtokyky, joka on korjattu vertailulämpötilaan.

Tavallisesti mittaukset tehdään huoneenlämpöisistä näytteistä ja johtokyvyt korjataan vertailulämpötilaan (usein 20 °C) seuraavan kaavan mukaan:

$$\kappa_{t_{\text{ref}}} = \frac{\kappa}{1 + \alpha(t - t_{\text{ref}})},$$

jossa $\kappa_{t_{\text{ref}}}$ = johtokyky referenssilämpötilassa, S/cm
 κ = mitattu johtokyky, S/cm
 α = lämpötilakerroin
 t = näytteen lämpötila, °C
 t_{ref} = referenssilämpötila, °C

Tällöin on määritettävä näytteen lämpötilakerroin α (TEMPERATURE COEFFICIENT, T.C.). Johtokykykennon kennovakio K_a (CELL CONSTANT) on ominainen jokaiselle kennolle ja lasketaan seuraavan kaavan mukaan:

$$K_a = K_n (1 + \text{hajonta } \%/100),$$

jossa K_a = kennovakio
 K_n = ominaiskennovakio
 hajonta % = poikkeama % ominaiskennovakiosta

Käytössä olevan johtokykykennon ominaiskennovakio on $1,0 \text{ cm}^{-1}$ ja hajonta = -4 %, joten yllä olevan kaavan mukaan kennovakioksi tulee 0,96.

Laitteisto

Radiometer CDM83 johtokykymittari
 Johtokykykenno CDC114
 Lämpötila-anturi T801

Reagenssit

Kaliumkloridi, KCl, p.a.
 Natriumkloridi, NaCl, p.a.
 Rikkihappo, H_2SO_4 , väkevä, p.a.

Liuokset

- 1 **Natriumkloridiliuos, 0,05 W/W % NaCl:**
 Punnitaan 500 mg natriumkloridia ja lisätään ioninvaihdettua vettä niin, että liuoksen kokonaispainoksi tulee 1 kg.
- 2 **Kaliumkloridiliuos, 0,01 M KCl:**
 Punnitaan 0,7440 g kaliumkloridia ja laimennetaan ioninvaihdetulla vedellä 1000 cm^3 :ksi $20 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa.
- 3 **Kaliumkloridiliuos, 0,1 M KCl:**
 Punnitaan 7,4365 g kaliumkloridia ja laimennetaan ioninvaihdetulla vedellä 1000 cm^3 :ksi $20 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa.
- 4 **Kaliumkloridiliuos, 1 M KCl:**
 Punnitaan 74,2640 g kaliumkloridia ja laimennetaan ioninvaihdetulla vedellä 1000 cm^3 :ksi $20 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa.

- 5 **Kaliumkloridiliuos, 0,001 M KCl:**
Laimennetaan 100 cm^3 0,01 M kaliumkloridiliuosta 1000 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä $20 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa.
- 6 **Natriumkloridiliuos, kyllästetty NaCl-liuos ($25 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa):**
Lisätään natriumkloridia 100 cm^3 :iin $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ioninvaihdettua vettä niin paljon, että osa jää liukenematta.
- 7 **Rikkihappoliuos, H_2SO_4 -liuos:**
Lisätään 378 g väkevää rikkihappoa hitaasti sekoittaen 1000 cm^3 :iin ioninvaihdettua vettä.

Johtokykymittarin kalibrointi

Rutiinimittauksia varten johtokykymittari ja johtokykykenno voidaan kalibroida automaattisesti 0,05 % natriumkloridilla (NaCl) alla olevan ohjeen mukaan. Tarkka kalibrointi on tehtävä uudelle kennolle ja aina tarkoissa mittauksissa. Se osoittaa kennon puhtauden, ja siksi se on hyvä suorittaa aika usein. Jos kalibroinnissa saadut johtokyvyt poikkeavat tunnetuille liuoksille annetuista arvoista, on mittauskenno likainen, ja se on syytä puhdistaa kennon puhdistusohjeiden mukaan.

Automaattinen kalibrointi ja kennovakion tarkistus

Upotetaan johtokykykenno ja lämpötila-anturi 0,05 % NaCl-liuokseen ja painetaan **AUTORANGE**. Painetaan **MAN** ↑ ja ↓ **MAN**-nappuloita yhtäaikaan, jolloin tapahtuu automaattinen kalibrointi. Näyttöön ilmestyy "CALIBRATED". Sen jälkeen näkyy 0,05 % natriumkloridiliuoksen todellinen johtokyky samanaikaisesti lasketun kennovakion kanssa. Tällöin myös lämpötilakerroin tasoittuu automaattisesti nolllaksi. Laitteen muistissa on ohjelma 0,05 W/W % NaCl-liuoksen johtokyvyn laskemiseksi eri lämpötiloissa (taulukko 1).

Taulukko 1. 0,05 W/W % NaCl-liuoksen johtokyky eri lämpötiloissa.

T (°C)	Johtokyky (µS/cm)	T (°C)	Johtokyky (µS/cm)
0	540	40	1339
5	628	45	1452
10	720	50	1568
15	815	60	1805
18	873	70	2047
20	913	80	2291
25	1015	90	2536
30	1120	100	2778
35	1228		

Tarkka kalibrointi

Valmistetaan tunnetun johtokyvyn omaava vertailuliuos valitsemalla edellä olevista liuoksista 2 - 7 jokin, jonka johtokyky on samalla mittausalueella kuin näytteiden johtokyky. Upotetaan johtokykykenno ja lämpötila-anturi liuokseen. Painetaan **AUTORANGE** ja luetaan liuoksen mitattu lämpötila näytöstä. Asetetaan lämpötilakerroin nolaksi **T.C.%**-näppäimen avulla. Vertailuliuoksen johtokykyarvo todellisessa lämpötilassa saadaan taulukosta 2. Säädetään kennovakio **CELL CONST** siten, että näytössä oleva johtokyky vastaa taulukossa annettua johtokykyä.

Taulukko 2. Mittausalueiden kalibrointiliuosten johtokyvyt eri lämpötiloissa.¹⁾

Liuos	Mittausalue	Lämpötila		
		0 °C	18 °C	25 °C
1	100-1300 µS/cm	540 µS/cm	873 µS/cm	1015 µS/cm
2		774 µS/cm	1221 µS/cm	1409 µS/cm
3	1,00-13,00 mS/cm	7,14 mS/cm	11,17 mS/cm	12,86 mS/cm
4	10,00-130,0 mS/cm	65,2 mS/cm	97,8 mS/cm	111,3 mS/cm
5	<130 S/cm ²⁾			147 µS/cm
6	100-1300 mS/cm			251 mS/cm
7				826 mS/cm

- 1) Taulukon johtokykyarvoihin pitää lisätä vielä liuosten valmistuksessa käytetyn ionin-vaihdetun veden johtokyky.
- 2) Kalibroi alueella 1300 µS/cm.

Näytteen lämpötilakertoimen (T.C.) määrittäminen

Upotetaan johtokykykenno näytteeseen, joka on termостоitu vertailulämpötilaan (20 °C) ja painetaan **AUTORANGE**-näppäintä. Asetetaan kennovakioksi (CELL CONST.) **0,96** ja lämpötilakertoimeksi **T.C.%=0**. Asetetaan t_{REF} termostoidun näytteen lämpötilaan (20 °C). Otetaan muistiin tässä vertailulämpötilassa mitattu näytteen johtokyky. Seuraavaksi lämmitetään näyte haluttuun mittauslämpötilaan (=huoneen lämpötila). Upotetaan johtokykykenno uudestaan näytteeseen ja säädetään T.C.%-napulan avulla mittari näyttämään samaa johtokykyä kuin vertailulämpötilassa mitattu johtokyky oli. Otetaan muistiin lämpötilakertoimen arvo T.C.% (välillä 0-3,50 %). Lämpötilakerroin on vakio samantyyppisille näytteille.

Mittaus

Upotetaan johtokykykenno ja lämpötila-anturi näytteeseen. Asetetaan vertailulämpötila (=20 °C) ja edellä määritetyt lämpötilakerroin (T.C.) ja kennovakio laitteeseen. Painetaan **AUTO RANGE** ja odotetaan, kunnes lukema on vakio ja luetaan näytteen johtokyky $\mu\text{S/cm}$ (20 °C).

Tulokset

Tuloksissa ilmoitetaan kullekin näytteelle johtokyky $\mu\text{S/cm}$ sekä lämpötila.

Huomautuksia

Johtokykykennoa säilytetään mittausten välillä puhtaassa ioninvaihdetussa vedessä. Jos mittausväli on viikkoja, niin on parempi säilyttää kennoa puhtaana ja kuivana.

Kirjallisuus

CDM83 Conductivity Meter, Operating Instructions Manual.

Standard methods for examination of water and wastewater. 1985. 16th Ed. p. 76.

Veden kiintoaineen määrittäminen

Menetelmä VA03

Johdanto

Veden kiintoainepitoisuus on sen hiukkasmäärän massa näytetilavuutta kohti, mikä suodatettaessa jää suodattimelle. Menetelmä soveltuu sekä luonnon- että jätevesiin. Näytteen alkuperä määrää kuitenkin käytettävän suodattimen huokoskoon.

Laitteisto

Vaaka

Lämpökaappi (105 ± 5 °C)

Eksikaattori

Mittalasi 500 cm³

Imusuppilo, jonka sisähalkaisija on noin 50 mm

Imupullo

Imupumppu

Lasikuitusuodatin, Schlecher & Schull GF 52

Sopiva alusta suodattimen kuivaukseen, esim. petrimalja tai sen kansi.

Mittaus

Näyte analysoidaan mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen. Ennen analysointia näytteen lämpötilan annetaan tasoittua huoneenlämpöiseksi.

Suppiloon asetettu suodatin kostutetaan tislattulla vedellä, ja imu kytketään muutamiksi sekunniksi. Suodatin otetaan varovasti pois suppilosta pinseteillä, ja sitä kuivataan sopivalla alustalla lämpökaapissa 105 ± 5 °C:ssa tunnin ajan. Eksikaattorissa jäädytetty

suodatin punnitaan $\pm 0,1$ mg:n tarkkuudella. Työskentelyn aikana suodatin ei saa pölyntyä.

Punnittu suodatin asetetaan suppiloon, joka on liitetty imuun. Suodatin kostutetaan ja tarkistetaan, että se on tiiviisti suppiloa vasten.

Näytettä ravistetaan voimakkaasti ja kaadetaan välittömästi 500 cm^3 mittalasiin. Luonnon vesinäytettä tarvitaan yleensä $500 - 1000 \text{ cm}^3$. Näytetilavuus valitaan siten, että siinä on $5 - 100$ mg kiintoainetta, ja sen suodatusaika on vähemmän kuin 1 minuutti. Käytetty näytetilavuus luetaan mittalasisista ja merkitään muistiin.

Imupullo huuhdotaan pienellä näytemäärällä, eli suodatetaan ensin suppilon läpi vähän näytettä, jolla huuhdotaan imupullo ja kaadetaan pois. Tämän jälkeen suodatetaan loput näytteestä. Suodatusaika merkitään muistiin, jos se on pitempi kuin 1 minuutti. Suodatettu näytemäärä otetaan talteen muita analyysejä varten.

Mittalasi huuhdotaan 20 cm^3 :lla tislattua vettä ja suodatin pestään samalla vedellä. Suppilon seinämät huuhdotaan tislatulla vedellä. Tyhjiötä ei poisteta, ennen kuin suodatin on melkein kuiva. Suodatin otetaan varovasti pois suppilosta pinsettien avulla, ja sitä kuivataan lämpökaapissa 105 ± 5 °C:ssa kahden tunnin ajan. Eksikaattorissa jäähdytetty suodatin punnitaan kuten edellä.

Tulokset

Näytteen kiintoainepitoisuus lasketaan kaavasta:

$$x = \frac{1000(a - b)}{c}, \text{ missä}$$

x = kiintoainepitoisuus, mg/dm^3

a = suodattimen ja jäännöksen paino, mg

b = suodattimen paino, mg

c = näytetilavuus, cm^3

Luonnonvesinäytteiden tulokset ilmoitetaan kahden merkitsevän numeron tarkkuudella.

Kirjallisuus

SFS 3037, 1976. Veden kiintoaineen määrittäminen. Suomen standardisoimisliitto.

Värin määrittäminen vesinäytteistä

Menetelmä VA04

Johdanto

Vesiliuosten väri voi johtua metalli-ioneista kuten rauta- tai mangaani-ioneista tai humuksesta, turpeesta, planktonista ja teollisuusjätteistä. Veden väri määritetään suodatetusta näytteestä, josta sameus ja suspentoituneet partikkelit on poistettu joko suodattamalla tai sentrifugoimalla. "Näennäisestä väristä" puhutaan, jos määrittäminen on tehty suspentoituneesta suodattamattomasta näytteestä. Veden väri voidaan määrittää visuaalisesti vertaamalla näytteen väriä tunnetun värisiin platina-kobolttiliuoksiin. Yksi väriyksikkö vastaa 1 mg platinaa litrassa kloroplatinaatti-iona. Tässä menetelmässä tunnetun väriset platina-kobolttiliuokset on korvattu lasisilla värivertailukiekoilla.

Veden väriarvo on erittäin riipuvainen liuoksen pH:sta, ja vaihtelu kasvaa veden pH:n kasvaessa. Siksi väriä ilmoitettaessa myös pH pitäisi ilmoittaa, ja sen mittaaminen suoritetaan ohjeen VA01 mukaisesti.

Laitteisto

Lovibond 2000 komparaattori, TK100
Lovibond Nesslerin näyteteline, DB412
Nesslerin värivertailukiekoja ja näyteputkia

Kiekko	Mittausalue	Näyteputki
NSA	5 - 70 yks	50 ml/AF306/P
NSB	70 - 250 yks	50 ml/AF306/P

Mittaus

Asetetaan sopiva värivertailukiekkokomparaattoriin. Täytetään toinen Nessler-putki ioninvaihdetulla vedellä ja toinen mitattavalla näytteellä 50 cm³:n merkkiin siten, ettei nesteeseen jää ilmakuplia. Vesiputki asetetaan telineeseen vasemmalle ja näyteputki oikealle. Asetetaan laite valoa kohti sellaiseen kulmaan, että valo heijastuu ylös nesteputkia pitkin. Valolähteenä voidaan käyttää päivänvaloa tai erityistä valolähdettä. Katsotaan kohtisuoraan alas putkien läpi ja käännetään värivertailukiekkokomparaattorissa niin, että sen osoittama väri on sama kuin näytteen väri. Luetaan tulos vertailukiekkokomparaattorista. Jos väri ylittää 70 yksikköä, niin näyte laimennetaan ioninvaihdetulla vedellä, kunnes väri on NSA-kiekkokomparaattorin mittausalueella 5 - 70 yksikköä tai käytetään NSB-kiekkokomparaattoria 70 - 250 yksikköä.

Tulokset

Tummia värillisiä näytteitä pitää laimentaa ioninvaihdetulla vedellä, ja silloin värivertailukiekkokomparaattorin osoittama yksikköluku on kerrottava laimennuskertoimella seuraavan kaavan mukaan:

$$\text{Väriyksikkö} = \frac{A * 50}{B}$$

missä A = laimennetun näytteen väri

B = laimennukseen otettu näytemäärä, ml.

Ilmoita tuloksissa liuoksen väri ja pH.

Kirjallisuus

ASTM D 1209-62

BS. 3532:62

DIN 53409

Standard methods for the examination of water and wastewater. 1985. 16th Ed. pp. 67 - 69.

Vahvojen happojen määritykset vesinäytteistä

Menetelmä VA05

Johdanto

Vahvat hapot määritetään sadevesistä potentiometrisellä pH-titrauksella käyttäen elektrodina yhdistelmäelektrodia. Näytteet titrataan sykloheksyyliamiinilla typpi-kaasukehässä, koska hiilidioksidi häiritsee titrausta. Vahvojen happojen määrittäminen on erityisen herkkä systemaattisille virheille. Sen vuoksi menetelmää on kalibroitava ja kontrolloitava päivittäin.

Laitteisto

Metrohm 682-automaattititraattori
Metrohm 665-annostelija
Metrohm E649-sekoittaja
Yhdistelmäelektrodi, 6.0203.100
Pt100 lämpötila-anturi

Reagenssit

Puskuriliuos pH $4,00 \pm 0,01$ (25 °C)
Puskuriliuos pH $7,00 \pm 0,01$ (25 °C)
Kaliumkloridi, KCl, p.a.
Sykloheksyyliamiini, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CHNH}_2$, p.a.
Rikkihappo, H_2SO_4 , Titrisol ampulli 2 M.
Typpikaasu, N_2 , 99,9%

Liuokset ja standardit

Kaliumkloridiliuos, 1 M KCl:

Liuotetaan 7,4551 g kaliumkloridia ioninvaihdettuun veteen ja laimennetaan 100 cm³:ksi.

Sykloheksyyliamiiniliuos, 1 M CH₂(CH₂)₄CHNH₂:

Punnitaan 9,9180 g sykloheksyyliamiinia ja laimennetaan 100 cm³:ksi tyytetetyllä ioninvaihdetulla vedellä, joka valmistetaan johtamalla typpipullosta kaasua puoli tuntia tarvittavaan määrään ioninvaihdettua vettä. Laimennetaan tästä titrauksessa käytetty 0,001 M liuos laimentamalla 1 cm³ 1000 cm³:ksi tyytetetyllä ioninvaihdetulla vedellä. Liuoksen molaarisuus on tarkistettava annettujen ohjeiden mukaan.

Perusstandardiliuos, 0,005 M H₂SO₄:

Kontrollinäytteinä käytetään rikkihaposta valmistettuja standardeja. Valmistetaan ensin 0,5 M H₂SO₄-liuos laimentamalla 25 cm³ 2 M rikkihappoliuosta 100 cm³:ksi. Tästä liuksesta valmistetaan 0,005 M liuos pipetoimalla siitä 1 cm³ ja laimentamalla se 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä. Tästä valmistetaan edelleen työstandardit.

Työstandardit:

- | | | |
|---|--------------------------|---|
| 1 | 25 µekv/dm ³ | (1,25 cm ³ /500 cm ³) |
| 2 | 50 µekv/dm ³ | (2,50 cm ³ /500 cm ³) |
| 3 | 100 µekv/dm ³ | (5,00 cm ³ /500 cm ³) |
| 4 | 150 µekv/dm ³ | (7,50 cm ³ /500 cm ³) |
| 5 | 200 µekv/dm ³ | (10,00 cm ³ /500 cm ³) |

Laitteen kalibrointi

Laite kalibroidaan puskuriliuoksilla pH 4 ja pH 7 seuraavan ohjeen mukaan. Kytetään virta päälle järjestyksessä *titraattori*, *annostelija* ja *sekoittaja*.

- 1 Valitaan mittausmenetelmä painamalla **MEAS**, jolloin laite näyttää **MEAS pH *******
Voidaan mitata pH:ta, jännitettä U/mV tai lämpötilaa temp/°C.
Mitataan pH:ta painamalla **ENTER**.
- 2 Valitaan elektrodien kalibrointi painamalla niin monta kertaa **PREP STEPS**, kunnes laite näyttää

el.cal. 0/1? (0=ei, 1=kyllä).

- 3 Vastataan **1** ja **ENTER**. Laitetaan elektrodi ja lämpötila-anturi pH 7,00 puskuriliuokseen ja painetaan **ENTER**. Laite kysyy puskuriliuoksen pH-arvoa. pH(S) 1
- 4 Annetaan **7.00** ja **ENTER**, jonka jälkeen laite mittaa todellisen arvon mV:ssa ja kysyy toista puskuriliuosta. pH(S) 2
- 5 Huuhdellaan ja kuivataan elektrodi huolellisesti. Laitetaan elektrodi ja lämpötila-anturi pH 4,00 puskuriliuokseen ja annetaan **4.00**. Painetaan **ENTER**, jolloin laite mittaa jälleen todellisen arvon mV:ssa.

Tämän jälkeen laite tulostaa kalibroitiraportin. Kalibrointi tarkistetaan vielä mittamalla puskuriliuoksia. Mittaus käynnistyy painamalla **GO**-näppäintä.

Standardien ja näytteiden valmistaminen titraukseen

Standardia tai näytettä pipetoidaan 30 cm³ titraattorin lasimaljaan, lisätään 1 cm³ 1 M KCl-liuosta ja tyytetään vähintään 3 minuuttia ennen titrausta siten, että kuplitus on tasaista, eikä näyte roisku kanteen. Tämän jälkeen näyte titrataan 0,001 M sykloheksyyliamiinilla, ja samalla kuplittamista jatketaan koko titrauksen ajan. Parhaat titraustulokset saadaan, kun titrausliuoksen kulutus on 1 - 9 cm³. Byretin kärjen ja elektrodin paikoilla titrausastiassa on olennainen vaikutus hyviin tuloksiin. Aseta byretin kärki keskelle titrausastiaa ja alemmas kuin elektrodi. Älä laita elektrodia suoraan titrausliuoksen tulokohtaan. Hiilidioksidi (CO₂) ja happi (O₂) häiritsevät titrausta, ja niiden poistamiseksi näytettä tyytetään koko ajan. Ellei se riitä, niin näytettä voidaan sekoittaa tehokkaasti, mutta ei liian voimakkaasti, jottei muodostu ilmakuplia.

Mittaus

Titraattorin muistiin syötetään ensin tulosten laskukaava painamalla ensin **2ND** ja sitten **FMLA**, jolloin laite kysyy laskukaavaa: F? Annetaan kaavan numero **1**, jolloin laite kysyy F1=.

Annetaan seuraavaksi laskukaava

$$F1 = (C01 * EP1 * C02)/C00,$$

jonka laite näyttää. Jos kaava on oikein, niin talletetaan kaava koneen muistiin painamalla **ENTER**. Kaava voidaan tallentaa koneen muistiin pysyvästi painamalla **USER METHODS**, jolloin laite näyttää **RECALL**. Painetaan uudestaan **USER METHODS**, jolloin laite näyttää **STORE**. Annetaan kaavan tunnistusnumero, esimerkiksi **89-1**, ja tallennetaan se painamalla **ENTER**.

Kun laskukaava on tallennettu koneen muistiin, se voidaan kutsua mittauksia aloitettaessa painamalla **USER METHODS**. Tällöin kone näyttää **RECALL** ja siihen vastataan antamalla tunnistusnumero **89-1** ja **ENTER**. Laite näyttää **SET pH 89-1**. Laitteen muistissa olevat kaavat voidaan tulostaa painamalla **REPORT, USER METHODS** ja **ENTER**.

Näytteiden titrausta varten valitaan laitteesta ekvivalenttinen päätepistetitrausmenetelmä **GET**, jolloin laite voi mitata joko pH:ta tai jännitettä U/mV. Tässä menetelmässä käytetään pH:ta. Muut mittausparametrit valitaan seuraavan ohjeen mukaan.

- 1 Painetaan **GET** -näppäintä niin monta kertaa, että näyttöön tulee **GET pH** ja sen jälkeen painetaan **ENTER**.
- 2 Valitaan laitteen muistista laskukaava painamalla **USER METHODS, 89-1** ja **ENTER**, jolloin laite näyttää **GET pH 89-1**.
- 3 Tämän jälkeen valitaan parametrit painamalla **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy titrausnopeutta: **TITR.RATE**
 Titrausnopeus riippuu titrausyksikön tilavuudesta, joka on 20 cm³ ja se on säädettävissä välille 0.01 - 6 cm³/min.
 Valitaan nopeudeksi ioninvaihdetulle vedelle ja vesinäytteille **0.05** cm³/min, standardeille **0.5** cm³/min tai näytteille niiden alku pH:sta riippuen **0.1** - **0.75** cm³/min.
 Suuri titrausnopeus valitaan nopeille reaktioille ja pieni hitaille reaktioille.
- 4 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy: **ANTICIP**.
 Anticip-arvo sovittaa titrausnopeuden titrauskäyrän kaltevuuden mukaan ja sille voidaan antaa arvot 0 - 99.
 Anticip-arvolla 0 titrausnopeus ei muutu käyrän kaltevalla osuudella.
 Suurilla arvoilla titrausnopeus hidastuu käyrän jyrkässä kohdassa.
 Tässä titrauksessa sopivat arvot ovat välillä 5 - 10, joten annetaan anticip-arvoksi **5**.

- 5 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy titrausliuoksen tilavuutta, johon laite lopettaa titrauksen: **STOP V 99.99 cm³**
Sille voidaan antaa arvot 0 - 99.99 cm³ tai **OFF**.
Annetaan **20 cm³**.
- 6 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy pH:ta, johon titraus lopetetaan: **STOP pH**
Voidaan antaa arvot 0 - 20 tai **OFF**.
Annetaan **OFF**.
- 7 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy ekvivalenttipisteiden lukumäärää, jonka jälkeen titraus lopetetaan: **STOP EP #**
Voidaan antaa arvot 1 - 9 tai **OFF**.
Annetaan arvo **1**.
- 8 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy titrausliuoksen tilavuutta, jonka laite lisää näyttöeseen ennen titrauksen aloittamista: **START V .00 cm³**
Voidaan antaa tilavuudet 0 - 99.99 cm³.
Annetaan **0 cm³**.
- 9 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy aloitus pH:ta: **START pH**
Voidaan antaa arvot 0 - 20 tai **OFF**.
Annetaan **OFF**, jolloin laite lähtee titraamaan liuoksen todellisesta pH:sta.
- 10 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy titrauksen aloitusjännitettä, josta titraus käynnistyy: **START SLOPE OFF**
Annetaan **OFF**.
- 11 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy kiinteää titrauksen päätepistettä: **EP A OFF**
Voidaan antaa arvot 0 - 20 tai **OFF**.
Annetaan **OFF**.
- 12 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy toista kiinteää titrauksen päätepistettä: **EP B OFF**
Voidaan antaa arvot 0 - 20 tai **OFF**.
Annetaan **OFF**.
- 13 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy titrauslämpötilaa: **TEMP 25.0 °C**
Annetaan huoneen lämpötila, jos lämpötila-anturi Pt100 ei ole käytössä.
Laite ei kysy lämpötilaa, jos lämpötila-anturi on käytössä.

- 14 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy ekvivalenttipisteen kriteerejä EP CRIT.
 Voidaan antaa arvot 1 - 8 tai OFF.
 EP CRIT-parametrilla säädetään ekvivalenttipisteen tunnistusherkkyyttä. Sillä voidaan eliminoida haamuekvivalenttipisteet, ja se voidaan optimoida toistamalla titrauksia. Pienillä arvoilla saadaan suuri herkkyys ja suurilla pieni. Annetaan arvo 4.
- 15 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy muistissa olevien menetelmien yhdistämistä: LINK ME OFF
 Annetaan **OFF**.
- 16 Lisäksi on annettava laitteelle titrattavan liuoksen tilavuus painamalla **SMPL SIZE**, jolloin laite kysyy C00-arvoa. Tähän annetaan pipetoitu tilavuus **30 cm³**.

Muutettaessa parametrejä TITR.RATE ja STOP EP päästään takaisin tilaan GET pH F1 painamalla **QUIT**-näppäintä.

Titraus käynnistyy komennolla **GO** kolmen minuutin tyytetyksen jälkeen, jos laitteen muistiin syötetään 3 minuutin odotusaika painamalla **PREP STEPS** niin monta kertaa, että näyttöön tulee **PAUSE**. Siihen vastataan **180** ja **ENTER**.

Sykloheksyyliamiinin konsentraation tarkistus

Päivittäin ennen varsinaisten näytteiden titraamista tarkistetaan sykloheksyyliamiiniliuoksen tarkka normaalisuus (=molaarisuus) titraamalla tunnetun vahvuisia standardeja ja ioninvaihdettua vettä molempia vähintään 3 kappaletta.

Sykloheksyyliamiiniliuoksen molaarisuus lasketaan kaavasta:

$$c_2 = \frac{V_1 * c_1 * 10^{-6}}{V_2 - V_0},$$

- missä c_2 = sykloheksyyliamiinin molaarisuus, mol/dm³
 V_1 = standardin tilavuus, cm³
 c_1 = standardin konsentraatio, µekv/dm³
 V_2 = sykloheksyyliamiinin kulutus standardille, cm³
 V_0 = sykloheksyyliamiinin kulutus ioninvaihdetulle vedelle (keskiarvo), cm³.

Tulosten laskemisessa käytetään saatua keskiarvotulosta, c_2 , joka näppäillään laitteen muistissa olevaan laskukaavaan painamalla **FMLA CONST**, jolloin laite kysyy ensin C01-arvoa. Siihen annetaan **1000** ja painetaan uudestaan **FMLA CONST** ja tällöin laite kysyy C02-arvoa. Tähän vastataan antamalla sykloheksyyliamiinin tarkistettu konsentraatio.

Tämän jälkeen suoritetaan vielä tarkistustitraus kontrollinäytteellä, jonka jälkeen voidaan aloittaa tuntemattomien näytteiden analysointi. Aika ajoin mittausten välillä on vielä tehtävä tarkistustitrauksia kontrollinäytteillä.

Lopetettaessa työskentely laitetaan ensin pois päältä *sekoittaja*, sitten *annostelija* ja lopuksi *titraattori*.

Tulokset

Laite laskee tulokset $\mu\text{ekv}/\text{dm}^3$ seuraavan kaavan mukaan:

$$F1 = \frac{C01 * EP1 * C02}{C00},$$

- missä
- F1 = vahvojen happojen määrä, $\mu\text{ekv}/\text{dm}^3$
 - C01 = 1000
 - EP1 = sykloheksyyliamiinin kulutus, cm^3
 - C02 = 1000 * sykloheksyyliamiinin konsentraatio, $\mu\text{ekv}/\text{dm}^3$
 - C00 = näyteliuoksen tilavuus, cm^3 .

Kirjallisuus

Henriksen, A. & Seip, H. M. 1980. Strong and weak acids in surface waters of southern Norway and southwestern Scotland, Water Research Vol 14: 809 - 813.

Veden permanganaattiluvun määrittäminen

Menetelmä VA06

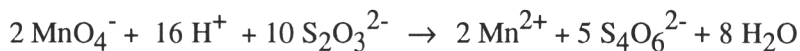
Johdanto

Veden orgaanisen aineen määrittämiseen on jo kauan käytetty menetelmiä, jotka perustuvat orgaanisen aineen reaktioon permanganaatin kanssa. Näillä menetelmillä saadaan reaktio-olosuhteista riippuvia tuloksia. Sen tähden on tärkeää suorittaa määrittäykset tarkoin ohjeiden mukaan.

Happamassa liuoksessa permanganaatti-ioni pelkistyy seuraavasti:



Korkea normaalipotentiaali, 1,51 V, osoittaa, että MnO_4^- -ioni on voimakas hapetin. Tässä permanganaatti-ioniä käytetään hapettamaan näytteen orgaanisia yhdisteitä. Se permanganaatin määrä, jota näyte ei ole kuluttanut, määritetään jodometrisellä titrauksella.



1 mol MnO_4^- kuluttaa 5 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Veden permanganaattiluku ilmaisee sen kaliumpermanganaatin määrän milligrammoissa, jonka yksi vesilitra kuluttaa tässä menetelmässä mainituissa standardiolosuhteissa.

Menetelmä soveltuu kaikentyyppisiin vesiin ja niiden laimennoksiin. Näytteissä saa kuitenkin olla enintään 300 mg kloridi-ioneja litraa kohti.

Laitteisto

Metrohm 682-automaattititraattori
 Metrohm 665-annostelija
 Metrohm E649-sekoittaja
 Platinaelektrodi, 6.0402.100 (KCl)
 Vesihaude

Reagenssit

Kaliumdikromaatti, $K_2Cr_2O_7$, p.a.
 Kaliumjodidi, KI, p.a.
 Kaliumpermanganaatti, $KMnO_4$, p.a.
 Natriumkarbonaatti, Na_2CO_3 , p.a.
 Natriumtiosulfaatti, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, p.a.
 Rikkihappo, H_2SO_4 , väk.
 Salisyylihappo, $C_7H_6O_3$, p.a.
 Suolahappo, HCl, väk., p.a.
 Tärkkelys, $(C_6H_{10}O_5)_n$

Liuokset

Kaliumpermanganaattiliuos, 0,002 M $KMnO_4$:

Liuotetaan 0,316 g kaliumpermanganaattia ioninvaihdettuun veteen ja laimennetaan 100 cm^3 :ksi. Tämä perusliuos (0,02 M) säilytetään tummassa pullossa. Perusliuos laimennetaan 0,002 M käyttöliuokseksi ($10\text{ cm}^3/100\text{ cm}^3$) juuri ennen käyttöä.

Rikkihappoliuos, 4 M H_2SO_4 :

Sekoitetaan 100 cm^3 väkevää rikkihappoa varovasti 350 cm^3 :iin ioninvaihdettua vettä.

Kaliumjodidiliuos, 0,1 M KI:

Liuotetaan 1,66 g kaliumjodidia ioninvaihdettuun veteen ja laimennetaan 100 cm^3 :ksi.

Tärkkelysindikaattoriliuos, 1 %:

Lisätään 1 g tärkkelystä 100 cm^3 :iin ioninvaihdettua vettä ja lämmitetään lämpötilaan $80 - 90\text{ }^\circ\text{C}$. Sekoitetaan, annetaan jäähtyä ja lisätään 0,1 g salisyylihappoa.

Natriumtiosulfaattiliuos, 0,01 M Na₂S₂O₃:

Liuetetaan 1,241 g natriumtiosulfaattia 250 cm³:iin ioninvaihdettua vettä, lisätään 0,05 g natriumkarbonaattia ja laimennetaan 500 cm³:ksi. Natriumtiosulfaattiliuoksen konsentraatio on tunnettava ±0,00002 M:n tarkkuudella. Liuos on tarkistettava viikottain.

Suolahappoliuos, noin 1 M HCl:

Sekoitetaan 8,6 cm³ väkevää suolahappoa varovasti 100 cm³:iin ioninvaihdettua vettä.

Näytteiden esikäsittely

Pipetoidaan 10,0 cm³ hyvin sekoitettua näyteliuosta koeputkeen. Lisätään 0,5 cm³ 4 M rikkihappoa ja 2,0 cm³ 0,002 M kaliumpermanganaattia. Koeputkia pidetään kiehuvässä vesihauteessa täsmälleen 20 min, jonka jälkeen ne jäädytetään välittömästi kylmässä vedessä. Lisätään 1 cm³ 0,1 M kaliumjodidiliuosta, ja titrataan natriumtiosulfaattiliuoksella tärkkelyksen ollessa indikaattorina, kunnes sininen väri häviää. Valmistetaan nollakoe siten, että näytteen sijasta otetaan 10,0 cm³ ioninvaihdettua vettä.

Vesinäytteet, joilla on suuri permanganaatin kulutus, on laimennettava siten, että laimennettujen liuosten permanganaattiluku on noin 10 - 40 mg/dm³ ja vastaava tiosulfaatin kulutus 0,6 - 1,6 cm³.

Mittaukseen valmistautuminen

Kytetään virta laitteeseen järjestyksessä *titraattori*, *annostelija* ja *sekoittaja*. Titraattorin muistiin syötetään ensin tulosten laskukaavat painamalla ensin **2ND** ja sitten **FMLA**, jolloin laite kysyy laskukaavaa F? Annetaan kaavan numero **1**, jolloin laite kysyy F=. Annetaan seuraavaksi natriumtiosulfaatin tarkistuksessa tarvittava laskukaava, kaksoispilkun jälkeen desimaalipisteen paikka tuloksessa sekä toisen kaksoispilkun jälkeen valitse UNIT-näppäimellä haluamasi yksikkö.

$$F1 = (C01 * C02)/EP1 ; 5 ; \text{mol/dm}^3$$

Laite näyttää kaavan, ja jos se on oikein, niin laitetaan se koneen muistiin painamalla **ENTER**. Laskukaava voidaan tallentaa koneen muistiin seuraavaa käyttöä varten painamalla **USER METHODS**, jolloin laite näyttää **RECALL**. Painetaan uudestaan **USER METHODS**, jolloin laite näyttää **STORE**. Annetaan kaavan tunnistusnumero, esimerkiksi **89-3**, ja tallennetaan se painamalla **ENTER**.

Syötetään seuraavaksi näytteiden titraamisessa tarvittava laskukaava

$$F2 = (C01 - EP1) * C02 * C03 * C00 ; 2 ; ppm$$

Tallennetaan laskukaava koneen muistiin kuten edellä ja annetaan tunnistusnumeroksi esimerkiksi **89-4**.

Kun laskukaava on tallennettu koneen muistiin, se voidaan kutsua mittauksia aloitettaessa painamalla **USER METHODS**. Tällöin kone näyttää **RECALL**, ja siihen vastataan joko **GET U 89-3** tai **GET U 89-4**. Laitteen muistissa olevat kaavat voidaan tulostaa painamalla **REPORT, USER METHODS** ja **ENTER**.

Näytteiden titrausta varten valitaan laitteesta ekvivalenttinen päätepitetitrausmenetelmä **GET**, jolloin laite voi mitata joko pH:ta tai jännitettä, U/mV. Tässä menetelmässä käytetään jännitettä. Muut mittausparametrit valitaan seuraavan ohjeen mukaan.

- 1 Painetaan **GET** -näppäintä niin monta kertaa, että näyttöön tulee **GET U** ja sen jälkeen painetaan **ENTER**.
- 2 Valitaan tämän jälkeen parametrit painamalla **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy titrausnopeutta: **TITR. RATE**
 Titrausnopeus riippuu titrausyksikön tilavuudesta, joka on 20 cm^3 ja se on säädettävissä välille $0.01 - 6 \text{ cm}^3/\text{min}$.
 Valitaan nopeudeksi $0.25 \text{ cm}^3/\text{min}$.
 Valitaan suuri titrausnopeus nopeille reaktioille ja pieni titrausnopeus hitaille reaktioille.
- 3 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy: **ANTICIP**
 Anticip-arvo sovittaa titrausnopeuden titrauskäyrän kaltevuuden mukaan, ja sille voidaan antaa arvot $0 - 99$.
 Arvolla 0 titrausnopeus ei muutu käyrän kaltevalla osuudella.
 Suurilla arvoilla titrausnopeus hidastuu käyrän jyrkässä kohdassa.
 Tässä titrauksessa sopivat arvot ovat välillä $5 - 10$, joten annetaan anticip-arvoksi 6 .
- 4 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy tilavuutta, johon titraus lopetetaan: **STOP V** 99.99 cm^3
 Sille voidaan antaa arvot $0 - 99.99 \text{ cm}^3$ tai **OFF**.
 Annetaan näytteille 3 cm^3 ja natriumtiosulfaatin molaarisuuden tarkistuksessa 50 cm^3 .
- 5 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy jännitettä, johon titraus lopetetaan: **STOP U**

Voidaan antaa arvot 0 ± 2000 mV tai OFF.
Annetaan **OFF**.

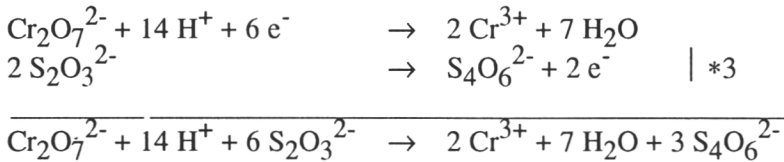
- 6 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy ekvivalenttipisteiden lukumäärää, jonka jälkeen titraus lopetetaan: STOP EP #
Voidaan antaa arvot 1 - 9 tai OFF.
Annetaan arvo **1**.
- 7 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy titrausliuoksen tilavuutta, jonka laite lisää näytteeseen ennen titrauksen aloittamista: START V .00 cm³
Voidaan antaa tilavuudet 0 - 99.99 cm³.
Annetaan nollanäytteille **1** cm³, näytteille **0.1 - 1** cm³ ja natriumtiosulfaatin molaarisuuden tarkistuksessa **33** cm³.
- 8 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy aloitusjännitettä: START U
Voidaan antaa arvot 0 ± 2000 mV tai OFF.
Annetaan **OFF**, jolloin laite lähtee titraamaan liuoksen todellisesta jännitteestä.
- 9 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy titrauskäyrän kulmakerrointa, josta titraus käynnistyy: START SLOPE OFF
Annetaan **OFF**.
- 10 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy kiinteää titrauksen päätepiستettä: EP A OFF
Voidaan antaa arvot 0 - 20 tai OFF.
Annetaan **OFF**.
- 11 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy toista kiinteää titrauksen päätepiستettä: EP B OFF
Voidaan antaa arvot 0 - 20 tai OFF.
Annetaan **OFF**.
- 12 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy titrauslämpötilaa: TEMP 25.0 °C
Annetaan huoneenlämpötila, jos lämpötila-anturi Pt100 ei ole käytössä.
Laite ei kysy lämpötilaa, jos lämpötila-anturi on käytössä.
- 13 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy ekvivalenttipisteen kriteerejä: EP CRIT
Voidaan antaa arvot 1 - 8 tai OFF.
EP CRIT -parametrilla säädetään ekvivalenttipisteen tunnistusherkkyyttä. Sillä voidaan eliminoida haamuekvivalenttipisteet, ja se voidaan optimoida toistamalla titrauksia. Pienillä arvoilla saadaan suuri herkkyys ja suurilla pieni.
Annetaan arvo **4**.

14 Painetaan **PARAMETERS**, jolloin laite kysyy muistissa olevien menetelmien yhdistämistä: **LINK ME OFF**
Annetaan **OFF**.

Muutettaessa parametrejä **START V** tai **STOP V**, päästään takaisin tilaan **GET U 89-3** tai **GET U 89-4** painamalla **QUIT** -näppäintä. Titraus käynnistyy komennolla **GO**.

Natriumtiosulfaattiliuoksen molaarisuuden tarkistus

Punnitaan tarkasti 0,02 g kaliumdikromaattia, jota on kuivattu 2 tuntia 105 °C:ssa. Liuotetaan se 8 cm³:iin ioninvaihdettua vettä, jossa on 0,2 g kaliumjodidia. Lisätään sekoittaen 2 cm³ 1 M suolahappoa, ja laitetaan heti pimeään 10 minuutiksi. Titrataan liuos natriumtiosulfaattiliuoksella. Lisätään tärkkelysindikaattoria vasta sen jälkeen, kun suurin osa jodidista on kulunut. Natriumtiosulfaattiliuoksen tarkka molaarisuus lasketaan seuraavan reaktioyhtälön perusteella:



1 mol kaliumdikromaattia kuluttaa 6 mol natriumtiosulfaattia. Kaliumdikromaattiliuoksen molaarisuus on

$$c = n/V = m/M \cdot V = 0,02 \text{ g} / (294,1844 \text{ g/mol} \cdot 0,010 \text{ dm}^3) = 0,0068 \text{ M.}$$

Reaktiossa kuluu 0,010 * 0,0068 mol kaliumdikromaattia, jota vastaa 6 * 0,01 * 0,0068 mol natriumtiosulfaattia. Merkitään natriumtiosulfaatin konsentraatiota *c*:llä ja kulutusta *V*:llä. Tällöin natriumtiosulfaattia kuluu (*V* * *c*) moolia. Molemmilla tavoin arvioitujen natriumtiosulfaattimäärien tulee olla yhtä suuret, eli *V* * *c* = 6 * 0,01 * 0,0068, josta konsentraatio voidaan ratkaista.

Yleisesti

$$c_1 = (6 * V_2 * c_2) / V_1 = (6 * m_2 * 1000) / (V_1 * M_2),$$

missä *V*₂ = kaliumdikromaattiliuoksen tilavuus, cm³

*c*₂ = kaliumdikromaattiliuoksen konsentraatio, mol/dm³

*m*₂ = punnittu kaliumdikromaatin määrä, g

M_2 = kaliumdikromaatin molekyylipaino, 294,1844 g/mol

V_1 = natriumtiosulfaattiliuoksen kulutus, cm^3 .

Laite laskee natriumtiosulfaatin konsentraation suoraan, kun valitaan ennen titrausta menetelmä 89-3 ja syötetään laskukaavan vakioarvo ja kaliumdikromaatin tarkasti punnittu määrä painamalla **FMLA CONST**, jolloin laite kysyy ensin C01 -arvoa. Siihen annetaan vakioarvo **20.395** ($6 \cdot 1000 / 294,1844$). Painetaan uudestaan **FMLA CONST** ja tällöin laite kysyy C02 -arvoa ja tähän annetaan punnittu kaliumdikromaattimäärä grammoina.

Tämän jälkeen titrataan nollaliuokset tavallisella titrausohjelmalla ilman laskukaavaa. Ohjelma valitaan painamalla **GET U** ja **ENTER**. Lasketaan nollanäytteiden kuluttamien natriumtiosulfaattimäärien keskiarvotulos kuutiosenttimetreinä.

Näytteiden mittaus

Tämän jälkeen valitaan varsinainen näytteiden titrausohjelma 89-4 muistista, ja laskukaavaan näppäillään tarvittavat vakiot painamalla **FMLA CONST**, jolloin laite kysyy ensin C01-arvoa. Siihen annetaan nollanäytteiden kuluttama natriumtiosulfaattimäärä millilitroina. Edelleen painetaan **FMLA CONST** ja tällöin laite kysyy C02-arvoa. Siihen annetaan vakioarvo **3160** ($= 158,036 \cdot 1000$) / ($5 \cdot 10$). Painetaan uudestaan **FMLA CONST** ja tällöin laite kysyy C03-arvoa. Tähän vastataan antamalla natriumtiosulfaattiliuoksen tarkistettu konsentraatio. Tämän jälkeen titrataan näytteet rinnakkaismäärityksinä.

Tulokset

Laitteeseen syötetty laskukaava tulostaa suoraan permanganaattiluvut seuraavan kaavan perusteella:

$$F2 = (C01 - EP1) \cdot C02 \cdot C03 \cdot C00 ; 3 ; \text{ppm}$$

- missä
- F2 = permanganaattiluku; näytekuutiodesimetrin kuluttaman milligrammamäärä kaliumpermanganaattia, mg/dm^3
 - EP1 = näytteen titraamiseen kulunut natriumtiosulfaattiliuoksen tilavuus, cm^3
 - C01 = nollanäytteen titraamiseen kulunut natriumtiosulfaattiliuoksen tilavuus, cm^3
 - C02 = vakiotermi 3160 = $(158,036 \text{ mg/mol} \cdot 1000 \text{ ml}) / (5 \cdot 10 \text{ ml})$
 - C03 = natriumtiosulfaattiliuoksen konsentraatio, mol/dm^3

C_{00} = laimennuskerroin; laimennetun näytteen tilavuus jaettuna laimentamattoman näytteen tilavuudella

Huomautus

Näytteet analysoidaan mahdollisimman nopeasti, viimeistään 5 vuorokautta näytteenoton jälkeen. Jos näytteitä joudutaan säilyttämään yli 2 vuorokautta, ne on pidettävä lämpötilassa 0 - 5 °C.

Kirjallisuus

Metrohm 682 Titroprocessor Manual.

SFS 3036-standardi, 1974. Veden permanganaattiluvun määrittäminen. Suomen standardisoimisliitto.

Urea-typen määrittäminen vesinäytteistä

Menetelmä VA07

Johdanto

Urea reagoi diasetyylimonoksiimin ja tiosemikarbatsidin kanssa kuumassa happoliuoksessa muodostaen vaaleanpunaisen värin. Värin intensiteetti mitataan spektrofotometrisesti aallonpituudella 527 nm. Näytteet pitää määrittää välittömästi näytteenoton jälkeen.

Laitteisto

Shimadzu UV-240 spektrofotometri
Shimadzu läpivirtauskyvetti AFU-3C
Shimadzu OPI-3 optinen yksikkö
Shimadzu printteri PR-1

Reagenssit

Fenyylimerkuriasetaatti, $\text{CH}_3\text{COOHgC}_6\text{H}_5$, p.a.
Kaliumkloridi, KCl, p.a.
Diasetyylimonoksiimi, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$, p.a.
Tiosemikarbatsidi, $\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$, p.a.
Fosforihappo, H_3PO_4 , 85 %
Rikkihappo, H_2SO_4 , väk.
Urea, H_2NCONH_2 , p.a.
Alumiinisulfaatti, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, p.a.
Natriumhydroksidi, NaOH, p.a.

Liuokset ja standardit

Alumiinisulfaattiliuos, 2M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

Liuotetaan 133,282 g alumiinisulfaattia 100 cm³:iin ioninvaihdettua vettä.

Natriumhydroksidiliuos, 1M NaOH:

Liuotetaan 3,9997 g natriumhydroksidia 100 cm³:iin ioninvaihdettua vettä.

Fenyylimerkuriasettaattiliuos, 0,15 M $\text{CH}_3\text{COOHgC}_6\text{H}_5$:

Liuotetaan 50 g fenyylimerkuriasettaattia 1000 cm³:iin ioninvaihdettua vettä.

Kaliumkloridi-fenyylimerkuriasettaattiliuos, 2 M KCl / 0,015 M $\text{CH}_3\text{COOHgC}_6\text{H}_5$:

Liuotetaan 150 g kaliumkloridia 800 cm³:iin ioninvaihdettua vettä. Lisätään 100 cm³ 0,15 M fenyylimerkuriasettaattiliuosta ja täytetään merkkiin ioninvaihdetulla vedellä.

Diasetyylimonoksiimiliuos, 0,25 M $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$:

Liuotetaan 2,5 g diasetyylimonoksiimia 100 cm³:iin ioninvaihdettua vettä.

Tiosemikarbatsidiliuos, 0,03M $\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$:

Liuotetaan 0,25 g tiosemikarbatsidia 100 cm³:iin ioninvaihdettua vettä.

Happoreagenssi:

Sekoitetaan 300 cm³ 85 % fosforihappoa ja 10 cm³ väkevää rikkihappoa ja laimennetaan 500 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Värireagenssi:

Pipetoidaan 25 cm³ diasetyylimonoksiini-liuosta ja 10 cm³ tiosemikarbatsidiliuosta 500 cm³:n mittapulloon ja täytetään merkkiin saakka happoreagenssilla. Valmistetaan reagenssi juuri ennen käyttöä.

Standardiliuos 1, 100 µg/cm³ urea-N:

Liuotetaan 0,1072 g ureaa 2 M kaliumikloridi-fenyylimerkuriasettaattiliuokseen ja laimennetaan 500 cm³:ksi. Säilytetään liuos jääkaapissa.

Standardiliuos 2, 10 µg/cm³ urea-N:

Laimennetaan 10 cm³ standardia 1 100 cm³:ksi 2 M kaliumikloridi-fenyylimerkuriasettaattiliuoksella.

Käyttöstandardit: 0, 0,2, 0,8, 1,4 µg/cm³ urea-N:

Valmistetaan käyttöstandardit standardiliuoksesta 2 pipetoimalla 0, 1, 4 ja 7 cm³ 50 cm³:n mittapulloihin. Liuokset laimennetaan 10 cm³:ksi 2 M kaliumikloridi-fenyylimerkuriasettaattiliuoksella, ja ne käsitellään kuten näytteet.

Näytteiden valmistaminen

Näytteiden ja liuosten valmistukset pitää tehdä vetokaapissa!

Näytteen väri voi häiritä määrittystä, ja se voidaan poistaa seuraavan ohjeen mukaan. Pipetoidaan näytettä 20 cm³ dekanterilasiin. Lisätään siihen 2 cm³ 2 M Al₂(SO₄)₃ sekä 3 cm³ 1 M NaOH ja sekoitetaan magneettisekoittajalla. Kaadetaan näyte sentrifugiputkeen ja sentrifugoidaan 10 minuuttia. Pipetoidaan kirkkaasta liuoksesta näyte urea-N:n määrittämistä varten. Saostus on tehtävä ruskeille ja hyvin keltaisille näytteille.

Pipetoidaan 10 (1-10) cm³ vesinäytettä 50 cm³:n mittapulloon. Laimennetaan näyte 10 cm³:ksi 2 M kaliumkloridi-fenyyliimerkuriasettaattiliuoksella, ja lisätään 30 cm³ värireagenssia. Sekoitetaan hyvin. Asetetaan mittapullo kiehuvaan vesihauteeseen 30 minuutiksi. Jäähdytetään pulloa välittömästi juoksevassa vedessä (13 - 20 °C) 15 minuutin ajan. Täytetään pullo 50 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä ja sekoitetaan hyvin. Mittaukset tulee suorittaa tunnin kuluessa värinmuodostuksesta.

Nitriitti-ioni häiritsee määrittystä, jos nitriitin konsentraatio on suurempi kuin 5 kertaa urean konsentraatio. Häiriö voidaan poistaa käsittelemällä analysoitava näyttemäärä 1 cm³:lla 2 % sulfamiinihapolla ja antamalla näytteen seistä 5 minuuttia ennen värinmuodostusreagenssin lisäystä.

Mittaus

Syntynyt vaaleanpunainen väri mitataan spektrofotometrillä aallonpituudella 527 nm. Kalibroitikäyrä on lineaarinen ko. alueella. Laitetaan spektrofotometri ja näytteen imupumppu päälle ja odotetaan noin 10 minuuttia, jotta laite tarkistaa toiminnot. Kun laite on valmis mittauksiin, niin näytössä lukee 700. Imetään ioninvaihdettua vettä 10 kertaa läpivirtauskyvetin läpi. Valitaan laitteesta mittaolosuhteet seuraavasti:

- 1 Aallonpituus
GO TO (nm) 527 ENTER.
- 2 Raon leveys
SLIT 2 ENTER.
- 3 Imetään nollaliuosta kyvetiin ja painetaan
DATA ja ABS 0/100 %.
Laite käyttää tätä lukemaa referenssiarvona mitattaville absorbanssiarvoille.

- 4 Valitaan pienimmän neliösumman kalibrointisuoramenetelmä AUTO CALC
SHIFT DOWN AUTO CALC.

Laite kysyy kalibrointia

CALIBRATION? YES= 1 (E) NO= 0 (E) RETURN=(E).

- 4.1 Valitaan automaattinen kalibrointiohjelma
1 ENTER.

Laite kysyy standardien pitoisuuksia

STD. VALUE?

Syötetään standardien pitoisuudet

0 ENTER 0.2 ENTER 0.8 ENTER 1.4 ENTER.

Painetaan vielä kerran **ENTER** (ilmaisee viimeisen standardin).

Seuraavaksi laite pyytää mittaamaan standardit

	NO.	CONC.	ABS.
MEASURE STD.	01		

- 4.2 Kalibrointisuoran kulmakerroin ja vakio voidaan myös syöttää suoraan mittamatta standardeja vastaamalla CALIBRATION-kyselyyn **0 ENTER**, jolloin laite kysyy

K FACT.

Painamalla pelkkä **ENTER** saadaan viimeksi käytetyt arvot muistiin ja voidaan tehdä uusintamittauksia, tai annetaan haluttu kulmakertoimen K:n numeroarvo ja painetaan **ENTER** sekä edelleen B VAL:iin vastataan antamalla vakion B:n numeroarvo ja **ENTER**.

- 4.3 Painamalla **ENTER** poistutaan AUTO CALC-ohjelmasta.

- 5 Mitataan standardit samassa järjestyksessä, jossa ne on syötetty laitteeseen. Imetään standardia kyvetiin, ja painetaan **START/STOP**-nappulaa, jolloin laite tulostaa standardin konsentraation. Kun kaikki standardit on mitattu, niin laite tulostaa kulmakertoimen ja vakion sekä korrelaatiokertoimen neliön. Tämän jälkeen laite pyytää mittaamaan näytteet.

$$\text{CONC.} = \text{K} * \text{ABS.} + \text{B}$$

$$\text{K} \quad \text{B} \quad \text{R}^{**2}$$

START MEASURING SAMPLE

Huuhdellaan kyveti vedellä, ja mitataan näytteet kuten standardit. Kun kaikki näytteet on mitattu, niin mittaaminen lopetetaan painamalla **ENTER**, jolloin laite siirtyy pois AUTO CALC-ohjelmasta.

Tulokset

Laite tulostaa jokaisesta näytteestä mitatut absorbanssit ja sen perusteella lasketut konsentraatiot. Ellei käytettävissä ole sellaista spektrofotometriä, joka laskee automaattisesti tulokset, niin piirretään kalibrintisuora standardiliuosten absorbanssit konsentraatioiden funktiona. Luetaan tältä suoralta näytteiden urea-N-pitoisuudet $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Lopullinen tulos saadaan kertomalla suoralta luetut pitoisuudet laimennuskertoimella, joka on laimennustilavuus jaettuna pipetointitilavuudella. Huomioidaan myös värinpoistossa tapahtunut laimennus.

Kirjallisuus

Douglas, L. A. & Bremner, J. M. 1970. Extraction and colorimetric determination of urea in soils. Soil Sci Soc Amer Proc 34: 859 - 862.

Optional Program Unit model OPI-2 for the UV-240 Instruction Manual.

Shimadzu Recording Spectrophotometer UV-240 Instruction Manual.

Anionien (Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) ja kationien (Na^+ , NH_4^+ , K^+) määritykset vesinäytteistä ionikromatografialla.

Menetelmä VA08

Johdanto

Ionikromatografiassa on yhdistetty ioninvaihto, nestekromatografia ja sähkönjohtokyvyn mittaaminen. Suppressoimattomassa menetelmässä käytetään alhaisen johtokyvyn omaavia eluenteja. Laitteistona voidaan käyttää tavallista nestekromatografiaa, jossa on ionien erottelukolonne ja johtokykydetektori. Anionien ja kationien analysointi tapahtuu erikseen, sillä niiden määrittäminen tarvitsee hartsityypit ja eluenteit poikkeavat toisistaan.

Kationien erottamiseen käytetään 10 μm polystyreenigeeliä, jossa on sulfonoituja funktionaalisia ryhmiä. Tämä kolonne soveltuu sekä yksiarvoisten kationeiden K^+ , Li^+ , NH_4^+ ja Na^+ että kahdenarvoisten ionien Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ja Sr^{2+} määrittämiseen. Anionien erottamiseen käytetään 10 μm polymeta-akrylaattigeeliä, jossa on kvartäärisiä ammoniumryhmiä. Sitä voidaan käyttää erilaisten anioneiden erottamiseen vaihtamalla eluenttia sen mukaan, mitä ioneja halutaan tutkia. Tämä ohje soveltuu seuraaville anioneille: F^- , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} . Eluenttiliuoksena kationeilla on 0,002 M typpihappo ja anioneilla boraattipuskuriliuos. Kationiesikolonne on asetettu eluenttivirtaan ennen injektoria. Sen tarkoitus on helpottaa monovalenttien kationien määrittämistä poistamalla polyvalenttisiä kationeja eluentista. Myös anionien mittauksissa käytetään esikolonnaa ennen varsinaista anionikolonnaa poistamaan poolittomat häiritsevät komponentit. Standardien ja näytteiden syöttö tapahtuu automaattisesti WISP-näytteensyöttösystemillä. Analyyttien määrät havaitaan johtokykydetektorin avulla, josta signaalit johdetaan integraattoriin. Piikit

tunnistetaan retentioaikojen mukaan, ja pitoisuudet määritetään piikin korkeuden tai pinta-alan perusteella.

Laitteisto

Kolonniuuni

Waters TCM lämpötilasäädin kolonniuunille
 Waters Wisp 710 B automaattinen näytteensyöttösystemi
 Wispin termostaatti
 Waters pumppu 6000 A
 Waters johtokykydetektori Model 430
 Waters 740 Data Module-integraattori
 IC-PAK A anionikolonne (4,6 mm(ID) x 5 cm)
 IC-PAK C kationikolonne (4,6 mm(ID) x 5 cm)
 Cation Guard-Pak-kationiesikolonne
 Anion Guard-Pak-anioniesikolonne

Reagenssit

Metanoli, CH₃OH, HPLC-laatu
 Suolahappo, HCl, p.a.
 Kalium-D-glukonaatti, C₆H₁₁KO₇, p.a.
 Boorihappo, H₃BO₃, p.a.
 Natriumtetraboraatti, Na₂B₄O₇*10 H₂O, p.a.
 Asetonitrili, CH₃CN, LiChrosolv
 Butanoli, CH₃(CH₂)₃OH, LiChrosolv
 Glyseroli, HOCH₂CHOHCH₂OH, >95,0 %
 Typpihappo, HNO₃, suprapur
 Natriumkloridi, NaCl, p.a.
 Natriumnitraatti, NaNO₃, p.a.
 Kaliumdivetyfosfaatti, KH₂PO₄, p.a.
 Natriumsulfaatti, Na₂SO₄, p.a.
 Kaliumkloridi, KCl, p.a.
 Ammoniumkloridi, NH₄Cl, p.a.
 Standardi, Dionex, Five anion standard, part # 037157
 Heliumkaasu, He₂, 99,995%

Näytteiden esikäsitteily ja välineiden puhdistus

Näytteet suodatetaan maastossa, ja niihin ei laiteta kestäväintianetta. Näytteet toimitetaan mahdollisimman pian laboratorioon analysoitaviksi, ja niitä säilytetään ennen mittausta joko jääkaapissa tai pakastimessa. Pakastimesta otetaan sulamaan vain sen verran näytteitä, jotka voidaan mitata viikon sisällä. Näytteet pitää suodattaa vielä uudelleen sekä anionien että kationien määrittämistä varten. Sadevesien ja maavesien esikäsitteily laboratoriossa eroaa toisistaan. Maavedet suodatetaan lääkeruiskun avulla ensin Millex-HV-suodattimen 0,45 µm läpi, jonka perässä on Sep-Pak-kolonne C18. Suodatin poistaa karkean suodatinpaperin läpi menneet hiukkaset ja esikolonne kolonnille haitalliset polaarittomat molekyylit. Sadevedet suodatetaan vain Sep-Pak-kolonnin läpi Finnpipettiä apuna käyttäen.

Vesinäytteissä olevat, mittausta häiritsevät, komponentit poistetaan Sep-Pak-kolonnin C18 avulla siten, että ensin kolonne kastellaan 1 - 3 cm³:lla metanolia polaaristen yhdisteiden poistamiseksi kolonnista. Sitten kolonne huuhdotaan 5 cm³:lla ioninvaihdettua vettä ja yhden kerran näytteellä. Sen jälkeen puhdistetaan näyteastia seuraavasti: Ruiskutetaan näyte kolonnin läpi näyteastiaan, laitetaan näyteastian korkki kiinni ja ravistellaan. Huuhteluun käytetty näyte heitetään pois. Puhdistus tehdään kolme kertaa. Mitattava näyte ruiskutetaan kolonnin läpi näyteastiaan ja korkki laitetaan kiinni. Ennen seuraavaa näytettä huuhdellaan kolonne kerran ioninvaihdetulla vedellä ja kerran seuraavalla näytteellä. Tämän jälkeen tehdään näyteastian huuhtelu. Tukkeutuneen Sep-Pak-kolonnin voi regeneroida huuhtelemalla sitä metanolilla ja ioninvaihdetulla vedellä muutaman kerran vastakkaiseen suuntaan.

Ennen näytteiden suodattamista näyteastiat on pestävä huolellisesti. Anionimäärittämistä varten astiat pestään pelkästään ioninvaihdetulla vedellä ja huuhdellaan ainakin 10 kertaa. Happopesua ei voi käyttää, koska hapon huuhtominen on erittäin työlästä. Kationimäärittämistä varten näyteastiat pestään ensin vesijohtovedellä ja hapotetaan 1 M suolahapolla. Näyteastioiden annetaan liota hapossa mieluiten yön yli. Hapotuksen jälkeen astiat huuhdellaan ainakin 10 kertaa ioninvaihdetulla vedellä.

Virran kytkeminen laitteistoon

1. Näytteensyöttöyksikkö toimii paineilman avulla. Kytetään paineilma päälle kääntämällä vipu vasemmalle vaakatasoon. Paineensäätö on lukittu 4 bariin, jolla paineella laite toimii.
2. Kytetään seuraavaksi virta kolonniuunin lämpötilasäätimeen ja kolonniuuniin. Syötetään kolonniuunin lämpötila painamalla **SET**. Syötetään sen jälkeen **350** (35,0 °C) ja **ENTER**. Tässä vaiheessa voidaan syöttää myös uunin lämpötilan yläraja painamalla **OVER, 360** (36,0 °C) ja **ENTER**. Uunin lämpötilan alaraja

syötetään vasta sitten, kun uunin lämpötila on noussut 35 °C:een painamalla **UNDER, 340** (34,0 °C) ja **ENTER**.

- 3 Kytketään virta näytteensyöttöyksikköön ja näytteensyöttöyksikön jäähdytysosaan asettamalla kytkimet **POWER** ja **DEFROST ON** asentoon.
- 4 Kytketään virta pumppuun **POWER ON**.
- 5 Kytketään detektori **ON** asentoon, ja valitaan herkkyudeksi **0.02 x 20 µS**.
- 6 Kytketään virta integraattoriin, ja vastataan päiväskyselyyn painamalla jokaisen numerotiedon jälkeen **ENTRY: YEAR:199X MONTH:XX DAY:XX HOUR:XX MINUTE:XX**. Tämän jälkeen integraattori kysyy onko kyseessä uusi tiedosto **IS THIS A NEW FILE 1:YES 0:NO** ja siihen vastataan painamalla **0**. Sen jälkeen laite kysyy muistissa olevaa ohjelmaa **FILE NO. X**. Valitaan haluttu ohjelma antamalla sen numero ja **ENTRY**.

Integraattorin muistiin voidaan tallettaa mittaushjelmat, ja ottaa ne sieltä käyttöön tarvittaessa. Muistissa on kolme ohjelmaa: **FILE 0** on laimeille anioniliuoksille, **FILE 1** väkeville anioniliuoksille ja **FILE 3** kationeille. Anioniohjelmaan **FILE 0** ja kationiohjelmaan **FILE 3** syötetään integraattorin perusasetukset seuraavasti:

TOIMINTO	FILE 0	FILE 3
	ANIONIEN MITTAUS	KATIONIEN MITTAUS
ATTENUATION herkkyys	32	32
CHART FEED piirturin nopeus	10	10
END TIME lopetusaika	14	11
MINIMUM AREA pienin mitattava pinta-ala	1	0
MINIMUM HEIGHT pienin mitattava korkeus	100	0
MINIMUM WIDTH pienin piikin leveys puolikorkeudella	0.15	0.2

TOIMINTO	FILE 0	FILE 3
	ANIONIEN MITTAUS	KATIONIEN MITTAUS
DOUBLE PEAK WIDTH kaksoispiikin leveys	10	10
CALCULATION METHOD tulosten laskentaohjelma kahden pisteen kalibrointisuoran avulla	14	14

Lisäksi syötetään seuraavat funktioasetukset ja analyysikomento:

NO.	FUNCTION/TOIMINTO	ANNETTAVA ARVO	
		FILE 0	FILE 3
7	PLAY BACK POSITION asettaa uudelleen piirrettävän kromatogrammin nollakohdan (-1-9)	3	1
9	PLAY BACK PEAK DATA tulostaa piikin nimen ja retentioajan	4	4
13	PLAY BACK SIZE määrittää tulostettavan kromatogrammin pituuden	2	2
16	RECORD POSITION merkitsee nollakohdan kromatogrammiin analyysin aikana	4	2
18	AREA/HEIGHT tulostaa piikin pinta-alan tai korkeuden analyysiraporttiin 0=pinta-ala, 1=korkeus	1	1
19	PEAK DETECT MODE 2 määrittää piikin pohjaviivan laaksosta laaksoon 0 ei määrittele piikin pohjaviivaa	2	0
22	TOTAL SAMPLE näytteensyöttäjässä olevien näyteastioiden kokonaislukumäärä	100	200
23	STANDARD SAMPLE ensimmäisen standardin paikkanumero näytekiekolla	1	1
24	UNKNOWN SAMPLE tutkittavien näytteiden lukumäärä standardointien välissä	8	9

ANALYSIS COMMAND (Analyysikomento)

NO.	FUNCTION	TIME	DATA	
1	LOCK	0.0	2.0	ei integroi kromatogrammia välillä 0-2 minuuttia

Anioneiden ja kationeiden piikkien tunnistustiedot syötetään alla olevien esimerkkien mukaisesti päivittäin ajetun kromatogrammin perusteella.

IDENTIFICATION PEAK (Piikin tunnistetiedot)

NO.	NAME NIMI	RT RETENTIOAIKA	CO1 *	CO2 **
1	CL	2.666	1.0	3.0
2	NO3	4.471	2.0	4.0
3	PO4	7.686	1.0	2.0
4	SO4	10.74	3.0	10.0

* ionin pitoisuus käyttöstandardissa 1

** ionin pitoisuus käyttöstandardissa 2

IDENTIFICATION PEAK (Piikkien tunnistetiedot)

NO.	NAME NIMI	RT RETENTIOAIKA	CO1 *	CO2 **
1	NA	5.052	0.2	1.0
2	NH4	7.585	0.2	1.0
3	K	9.278	0.5	2.5

* ionin pitoisuus käyttöstandardissa 1

** ionin pitoisuus käyttöstandardissa 2

Anionien mittaus Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}

Liuokset ja standardit

Anionikolonnin varastointiliuos, 10 % asetonitrili:

Mitataan 100 cm^3 asetonitriliä, ja sekoitetaan se 900 cm^3 :iin ioninvaihdettua vettä. Suodatetaan liuos imusysteemillä Millipore HA $0,45 \mu\text{m}$ suodattimen läpi ja ravistellaan ultraäänilaitteessa 30 minuuttia sekä kuplitetaan heliumilla 5 - 10 minuuttia.

Anionieluentti, 1,3 mM glukonihappo/1,3 mM boorihappo puskuriliuos (pH 8,5):

Punnitaan 600 mg kaliumglukonaattia, 720 mg boorihappoa ja 1000 mg natriumtetraboraattia $1,7 \text{ dm}^3$:iin ioninvaihdettua vettä ja sekoitetaan. Lisätään 240 cm^3 asetonitriliä, 60 cm^3 butanolia ja 10 cm^3 glyserolia sekä sekoitetaan. Suodatetaan eluenttiliuos imusysteemillä (suodatin Millipore HA $0,45 \mu\text{m}$) ja ravistellaan ultraäänilaitteessa 30 minuuttia sekä kuplitetaan heliumilla 5 - 10 minuuttia.

Anionikolonnin regenerointiliuos, 100 mM glukonaatti/boraatti puskuriliuos:

Liuotetaan $9,5 \text{ g}$ natriumtetraboraattia, $5,8 \text{ g}$ kaliumglukonaattia ja $1,0 \text{ g}$ boorihappoa 250 cm^3 :n pullossa ioninvaihdettuun veteen ja täytetään merkkiin. Liuoksen pH on n. 8,5 (*Tarkista!*). Suodatetaan regenerointiliuos imusysteemillä (suodatin Millipore HA $0,45 \mu\text{m}$) ja ravistellaan ultraäänilaitteessa 30 minuuttia sekä kuplitetaan heliumilla 5 - 10 minuuttia.

Anionistandardit:

Lämpökaapissa kuivatuista ja eksikaattorissa jäädytetyistä reagensseista tehdään seuraavat perusstandardit.

Kloridiperusstandardi, $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{Cl}^-$:

Liuotetaan $0,1648 \text{ g}$ natriumkloridia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 100 cm^3 :ksi.

Nitraattiperusstandardi, $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{NO}_3^-$:

Liuotetaan $0,1372 \text{ g}$ natriumnitraattia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 100 cm^3 :ksi.

Fosfaattiperusstandardi, $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{PO}_4^{3-}$:

Liuotetaan $0,1432 \text{ g}$ kaliumdivetyfosfaattia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 100 cm^3 :ksi.

Sulfaattiperusstandardi, $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{SO}_4^{2-}$:

Liuetetaan 0,1479 g natriumsulfaattia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 100 cm³:ksi.

Käyttöstandardi 1:

Cl ⁻	1 mg/cm ³	(100 mm ³ perusst.)
NO ₃ ⁻	2 mg/cm ³	(200 mm ³ ")
PO ₄ ³⁻	1 mg/cm ³	(100 mm ³ ")
SO ₄ ²⁻	3 mg/cm ³	(300 mm ³ ")

Perusstandardeista pipetoidaan yllä olevat määrät samaan pulloon ja täytetään 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Käyttöstandardi 2:

Cl ⁻	3 mg/cm ³	(300 mm ³ perusst.)
NO ₃ ⁻	4 mg/cm ³	(400 mm ³ ")
PO ₄ ³⁻	2 mg/cm ³	(200 mm ³ ")
SO ₄ ²⁻	10 mg/cm ³	(1000 mm ³ ")

Perussardeista pipetoidaan ylläolevat määrät samaan pulloon ja täytetään 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Kontrollistandardi (Dionex):

F ⁻	20 mg/dm ³
Cl ⁻	30 mg/dm ³
NO ₃ ⁻	100 mg/dm ³
PO ₄ ³⁻	150 mg/dm ³
SO ₄ ²⁻	150 mg/dm ³

Kontrollistandardista pipetoidaan sopivat määrät ja laimennetaan 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Anionikolonnin asennus

Jos laitteessa on kationikolonne, otetaan se irti kapillaareineen ja jätetään 0,002 M typpihappoon säilytyksen ajaksi. Anionikolonnin sininen kapillaari laitetaan paikoilleen. Toinen pää pannaan WISP-näytteensyöttöyksikön päältä venttiiliin kiinni ja toinen pää pumpun pulssinvaimentimeen. Metallin värinen kapillaari laitetaan WISP-näytteensyöttöyksikön etuluukusta injektoriin ja toinen pää jäteastiaan. Eluentin tilalle laitetaan ioninvaihdetun veden pullo ja ilmat vedetään pois. Tämä tapahtuu siten, että ylhäällä oleva vipu käännetään oikealle, niin että neste ei mene kolonniin. Virtaus säädetään 9 cm³/min. Neste tulee vivun luona olevasta metallikapillaarista. SOLVENT DRAWOFF:n alapuolella oleva ruuvi aukaistaan ja vedetään nestettä ruiskulla 1 - 2 kertaa ja viimeisellä kerralla työnnetään ruiskullinen sisään. Myös ruiskun tyhjentämisen välillä ruuvi suljetaan kevyesti. Ruuvi laitetaan kiinni, ja virtaus asetetaan nolaksi, jonka jälkeen vipu ylhäällä käännetään vasemmalle. Sen jälkeen

annetaan pumppujen ja WISP-näytteensyöttösystemin läpi virrata ioninvaihdettua vettä nopeudella $9 \text{ cm}^3/\text{min}$ noin 50 cm^3 , jonka jälkeen virtaus pysäytetään.

Tämän jälkeen laitteisto huuhdotaan 10 % asetonitriilillä. Käännetään SOLVENT SELECT-nappula asentoon 2, ja tehdään ilman poistaminen jälleen. Systemin huuhtelu (PURG) tehdään seuraavasti: Virtaus säädetään $9 \text{ cm}^3/\text{min}$. Neste tulee näytteensyöttöyksikön metallinvärisestä kapillaarista. Jos pumpun RESET-valo alkaa palaa, laitetaan pumpun paineen säätö isommalle. Samanaikaisesti, kun virtaus on $9 \text{ cm}^3/\text{min}$, niin painetaan näytteensyöttöyksikön PURG-nappulaa niin kauan kunnes asetonitriiliä on valunut 250 cm^3 jäteastiaan (eli noin 10 kertaa). Tämän jälkeen virtaus laitetaan nolille.

Anionieluentti asetetaan veden tilalle ja SOLVENT SELECT-nappula käännetään takaisin asentoon 1 eli eluentille, ja vedetään ilmat pois. Punainen kapillaari vaihdetaan metallinvärisen tilalle injektorista anioniesikolonnein, joka on yhdistetty varsinaiseen anionikolonnein. Anionikolonnein laitetaan kolonneuniin, ja esikolonnein sen ulkopuolelle. Virtaus asetetaan $1,2 \text{ cm}^3/\text{min}$, ja annetaan kolonnein tasaantua noin 1 tunti. Saman eluentin, mutta eri erän tasaantuminen kestää noin 30 min.

Anionien mittaus

Kolonnein: Waters IC-PAK A

Näytetilavuus: 150 mm^3

Ajoaika: 12 min

Eluentti: Boraattipuskuriliuos

Virtausnopeus: $1,2 \text{ cm}^3/\text{min}$

Kolonneuniin lämpötilat:

Alarajalämpötila $34 \text{ }^\circ\text{C}$

Lämpötila $35 \text{ }^\circ\text{C}$

Ylärajalämpötila $36 \text{ }^\circ\text{C}$

Pumpun maksimipaine: 2000 psig

Detektorin herkkyys: $0,02 \times 20 \mu\text{S}$

Detektorissa lämpötilastabilointi päällä TEMP ON ja POLARITEETTI + (integraattoriin menevän ulostulosignaalin varaus).

Eluentin tasaantumisen jälkeen (=johtavuus on vakio välillä $300\text{-}350 \mu\text{S}$) integraattorin perustaso säädetään piirturipaperille 8:aan detektorin COARSE-nappulan avulla piirturin ollessa RECORD asennossa .

Standardit, kontrollistandardit ja näytteet asetetaan rinnakkaisina 48 paikkaiseen kiekoon. Ennen standardien ja näytteiden mittaushjelman käynnistystä, tarkistetaan

piikkien retentioajat ja kokonaisaika mittaamalla standardi 2. Mittaus käynnistetään WISP-näytteensyöttäjyksikön SINGL-puolella seuraavasti:

SINGL

SAMPLE NO	2	ENTER	
INJ VOL	150	ENTER	
RUN TIME	12	ENTER	
RUN			

WISP-näytteensyöttöyksikkö ja integraattori pitää ohjelmoida samalla tavalla. Integraattorin mitattua retentioajat, niistä tunnistetaan analysoitavat piikit, ja ne tallennetaan integraattorin muistiin. Myös standardien pitoisuudet syötetään integraattorin muistiin. Automaattisella näytteensyöttäjällä standardointi ja puhdistushuuhtelut ohjelmoidaan seuraavasti:

SYS MES	8202	(2 kpl standardeja)	ENTER
	7208	(joka 8. näyte on standardinäyte)	ENTER
	8905	(puhdistushuuhtelu PURG)	ENTER

Automaattinen näytteensyöttäjä palaa takaisin alkustandardeihin tekemään kalibroinnin joka 7. näytteen jälkeen, ja palaa takaisin ottamaan standardit (st 1 tai st 2) näytteiden välistä. PURG-puhdistuksen voi asettaa tapahtuvaksi esim. joka kolmannen näytteen jälkeen (ohjelma SYS MES 8905). Automaattinen näytteensyöttö ohjelmoidaan AUTO-puolella esimerkiksi seuraavasti:

AUTO

SAMPLE NO	0	ENTER	
INJ VOL	150	ENTER	
RUN TIME	12	ENTER	ENTER
RUN			

Tällöin kaikista näytteistä injektoidaan 150 mm³ ja ajoaika on 12 min. Eri injektiotilavuus on ohjelmoitava erikseen.

Kationien (Na⁺, NH₄⁺, K⁺) mittaus

Liuokset ja standardit

Eluentti, typpihappoliuos, 0,002 M HNO₃:

Laimennetaan 257 mm³ väkevää suprapur typpihappoa 2 dm³:iin ioninvaihdettua vettä. Eluentti suodatetaan ja ultraääniravistellaan 30 min sekä kuplitetaan heliumilla 5-10 minuuttia.

Kationikolonnin regenerointiliuos, typpihappoliuos, 0,1 M HNO₃:

Laimennetaan 6,3 cm³ väkevää suprapur typpihappoa 1 dm³:iin ioninvaihdettua vettä. Suodatetaan regenerointiliuos imusysteemillä (suodatin Millipore HA 0,45 µm) ja ravistellaan ultraäänilaitteessa 30 minuuttia sekä kuplitetaan heliumilla 5-10 minuuttia.

Kationistandardit:

Lämpökaapissa kuivatuista ja eksikaattorissa jäädytetyistä reagensseista tehdään seuraavat perusstandardit.

Natriumperusstandardi, 1000 mg/dm³ Na⁺:

Liuotetaan 0,2542 g natriumkloridia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 100 cm³:ksi.

Kaliumperusstandardi, 1000 mg/dm³ K⁺:

Liuotetaan 0,1906 g kaliumkloridia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 100 cm³:ksi.

Ammoniumperusstandardi, 1000 mg/dm³ NH₄⁺:

Liuotetaan 0,2969 g ammoniumkloridia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 100 cm³:ksi.

Välistandardi:

Na⁺ 10 mg/dm³

NH₄⁺ 10 mg/dm³

K⁺ 25 mg/dm³

Laimenna natrium- ja ammoniumperusstandardeja 1 cm³ ja kaliumperusstandardia 2,5 cm³ 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Käyttöstandardi 1:

Na⁺ 0,2 mg/dm³

NH₄⁺ 0,2 mg/dm³

K⁺ 0,5 mg/dm³

Tehdään välistandardista laimentamalla 2 cm³ 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Käyttöstandardi 2:Na⁺ 1,0 mg/dm³NH₄⁺ 1,0 mg/dm³K⁺ 2,5 mg/dm³

Tehdään välistandardista laimentamalla 10 cm³ 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Kontrollistandardi:Na⁺ 0,5 mg/dm³NH₄⁺ 0,5 mg/dm³K⁺ 1,25 mg/dm³

Laimenna käyttöstandardista 1 5 cm³ 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Kationikolonniin asennus

Jos laitteessa on anionikolonni, huuhdellaan laitteisto 10 %:lla asetonitriilillä. Käännetään SOLVENT SELECT-nappula asentoon 2, tehdään ilmaus, ja annetaan 10 % asetonitriiliä virrata 30 - 50 cm³ nopeudella 1,2 cm³/min.

Anionikolonnit otetaan irti ja suljetaan tulpilla, kun ne sisältävät 10 % asetonitriiliä. Punaisen kapillaarin tilalle laitetaan metallin värinen kapillaari WISP-näytteenyöttösystemin edestä injektoriin ja toinen pää laitetaan jäteastiaan ja annetaan virrata 10 % asetonitriiliä nopeudella 9 cm³/min ja painetaan samanaikaisesti PURG-nappulaa noin 10 kertaa. Sen jälkeen asetetaan virtaus nolllaksi.

Käännetään SOLVENT SELECT-nappula asentoon 1 eli eluentin puolelle, ja eluentin tilalle vaihdetaan ioninvaihdetun veden pullo. Tehdään ilmaus ja annetaan veden virrata noin 5 minuuttia nopeudella 9 cm³/min. Tällöin kapillaarit, näytteenyöttösystemi ja pumpu puhdistuvat asetonitriilistä. Virtaus asetetaan nolllaksi.

Kationikolonni asetetaan ottamalla ensin pois metallikapillaari, ja sen tilalle laitetaan teflonkapillaari, jossa kationikolonni on kiinni. Virtaussuunta on nuolen mukaisesti näytteenyöttäjästä pois päin. Varsinainen kolonni laitetaan kolonniuuniin. Sininen kapillaari otetaan pois, ja tilalle laitetaan esikolonni kapillaariletkuineen. Virtaussuunta on nuolenmukaisesti pumpusta näytteenyöttäjään päin.

Kationieluentti laitetaan paikoilleen (SOLVENT SELECT asentoon 1) ja poistetaan ilmat. Eluentin virtaus asetetaan 1 cm³/min. Kolonniin annetaan tasaantua noin 1 tunti.

Kationien mittaus

Kolonne: Waters IC-PAK C

Näytetilavuus: 50 mm³

Ajoaika: 9 min

Eluentti: 0,002 M typpihappo,

Virtausnopeus: 1 cm³/min

Kolonniuunin lämpötilat:

Alarajalämpötila 34 °C

Lämpötila 35 °C

Ylärajalämpötila 36 °C

Pumpun maksimipaine: 2000 psig

Detektorin herkkyys: 0,02 x 50 µS

Detektorissa lämpötila stabilointi päällä TEMP ON ja POLARITEETTI-.

Eluentin tasaantumisen jälkeen (johtavuus on vakio välillä 700 - 800 µS) integraattorin perustaso säädetään pyörittämällä COARSE-nappulaa niin kauan kunnes +/- zero valo vilkkuu kummassakin. Sen jälkeen käännetään COARSE-nappulaa neljänneskiertos myötäpäivään.

Standardit, kontrollistandardit ja näytteet asetetaan rinnakkaisina 96-paikkaiseen näytekiekkoon. Retentioajat mitataan kuten anioneilla, ja tallennetaan integraattorin muistiin. Joka 8. näytteen jälkeen asetetaan standardit ja kontrollistandardi. Joka kolmannen näytteen jälkeen ohjelmoidaan huuhtelupuhdistus (PURG) automaattiseen näytteensyöttäjään (SYS MES 8905). Integraattori on ohjelmoitava samalla tavalla kuin automaattinen näytteensyöttäjä (WISP) eli kalibrointisuoran teko on samanaikaista.

Tulokset

Laite tulostaa jokaisesta näytteestä retentioajat, piikkien korkeudet ja niiden perusteelle lasketut konsentraatiot. Laite laskee tulokset kahden pisteen kalibrointisuoran avulla. Näytteet mitataan rinnakkaisina ja tuloksissa ilmoitetaan niiden keskiarvot mg/dm³:na.

Huomautuksia

- 1 Huonosti suodattavia maavesiä ei yleensä kannata analysoida ionikromatografilla, jos näytteet ovat hankalia suodattaa, koska tällöin kolonnit menevät helposti tukkoon.

- 2 Tarvittaessa on anionikolonne regeneroitava. Virtaussuunta on regeneroitaessa normaalia ajosuuntaa vastaan. Otetaan kolonnit erikseen. Ajetaan kolonnin läpi ioninvaihdettua vettä nopeudella $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ noin 30 minuuttia vastakkaiseen suuntaan. Seuraavaksi ajetaan regenerointiliuosta nopeudella $0,8 \text{ cm}^3/\text{min}$ vastakkaiseen suuntaan noin 50 cm^3 ja tämän jälkeen ioninvaihdettua vettä noin 30 cm^3 nopeudella $1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Säädetään kolonne tämän jälkeen normaalisti, ja asetetaan eluentin virtausnopeudeksi $1,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ normaaliin suuntaan. Esikolonne vaihdetaan uuteen joka toisen regenerointikerran yhteydessä.
- 3 Kun kationipiikit menevät kasaan, niin on suoritettava kationikolonnin regenerointi. Regeneroinnin aikana virtaussuunta on normaalia ajosuuntaa vastaan. Otetaan kolonnit irti. Ajetaan $0,1 \text{ M}$ typpihappoa nopeudella $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ noin 50 cm^3 . Laitetaan kolonnit yhteen, ja ajetaan ioninvaihdettua vettä nopeudella $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ noin 30 cm^3 . Säädetään kolonne tämän jälkeen normaalisti, ja asetetaan eluentin virtausnopeudeksi $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ normaaliin virtaussuuntaan.
- 4 Aina kun vaihdetaan nestelaatua, niin täytyy muistaa vaihtaa neste kupla-ansassa avaamalla siitä korkki ja päästämällä nestettä yli, jotta neste vaihtuu putkessa. Samoin systeemin ilman poisto on tehtävä aina vaihdettaessa nestelaatua.
- 5 Jos anionien vesipiikki on huomattavasti lyhentynyt, niin on tehtävä injektioneulan huuhtelu.
- 6 Kaikille liuoksille tehdään ultraääniravistelu.

Kirjallisuus

Standart methods for examination of water and wastewater. 1985. 16th ed. pp. 484 - 487.

The IC-pak column and guard column, Care and use manual. Waters 1989.

WATERS 740 DATA MODULE Preliminary Operator's Manual.

WISP 710 B Operator's Manual.

Mittaaminen FIA-analyssaattorilla

Menetelmä VA09

Johdanto

Menetelmä perustuu virtausinjektiotekniikkaan. Näyte injektoidaan kantajaliuokseen, joka yhdistetään reagenssivirtaan. Tutkittavasta ionista muodostetaan sekoituskammiossa reagenssien avulla värillinen kompleksi, jonka intensiteetti mitataan spektrofotometrisesti.

Spektrofotometri on ns. kaksisädefotometri. Valon lähteenä on wolframilamppu. Valonsäde kulkee ensin suodattimen läpi, joka poistaa IR-säteilyn. Moottorin avulla siirtyvällä interferenssisuodattimella valitaan mittauksessa käytettävä aallonpituus (400 - 700 nm). Ennen valonsäteen saapumista läpivirtauskyvetiin osa siitä heijastetaan peilien avulla referenssifotodiodille. Pääosa valonsäteestä kulkee läpivirtauskyvetin läpi ja lopulta saavuttaa mittaavan fotodiodin.

A Yksikanavainen FIA-analyssaattori

Laitteisto

Tecatorin FIAstar 5020 analyssaattori

Tecatorin FIAstar 5023 spektrofotometri, joka koostuu kolmesta yksiköstä:

5032 detektorin kontrollointiyksikkö

5023-011 optinen yksikkö

5021 4-väri kirjoitin

Tecatorin FIAstar 5007 40-paikkainen automaattinen näytteensyöttäjä

Sekoituskammiot, Chemifold I - V

Syöttöventtiili, L-100-1 (30 mm³ ja 200 mm³)

Laitteen käynnistäminen

Analysaattoriyksikön (5020) käynnistys

- 1 Asetetaan paikoilleen ko. analyysissä tarvittavat kantaja- ja reagenssiliuokset, jotka on suodatettu ja ravisteltu ultraäänilaitteessa 0,5 - 1 tuntia. Laitetaan vesipulloon ioninvaihdettua vettä injektioneulan huuhtelua varten.
- 2 Asennetaan analyysissä käytettävä sekoituskammio yhdistämällä kantaja- ja reagenssiliuokset teflon- ja pumppuletkujen avulla sekoituskammioon kunkin ionin tarkempien analyysiohjeiden mukaan. Yhdistetään tarvittava syöttöventtiili injektoriin.
- 3 Laitetaan pumppuletkuihin pisara silikoniöljyä, ja kiinnitetään pumppujen hihnat.
- 4 Yhdistetään syöttöventtiilin imuletku pumppuun, ja asennetaan letku niin, että se imee venttiilin kautta. Laitetaan pumppuletkun avoimeen päähän jätteenpoistoletku.
- 5 Yhdistetään läpivirtauskyvetin sisääntuloletku sekoituskammioon ja ulostuloletku jätepulloon.
- 6 Ohjelmoidaan pumput asettamalla kunkin ionin analysointiohjeista löytyvät arvot T1:lle (pumput pysähtyvät tämän ajan kuluttua injektoinnista), T2:lle (pysähdyksen kesto), T_{inj} :lle (injektointiaika * 10, esim. $3 * 10 = 30$) sekä MODE:lle arvo 0 tai 1, jolloin intensiteetti tulostuu joko ajan perusteella (=0) tai korkeimman absorbanssilukeman perusteella (=1).

Esimerkiksi NO_3-N - ja N_{tot} -analyyseissä esiintyy joskus pieniä etupiikkejä, jolloin laite tulostaa tämän etupiikin eikä näytepiikin absorbanssia. Tämä voidaan korjata ajamalla jotakin standardia, ja ottamalla sekuntikellolla aika injektoinnista piikin huippuun. Sen jälkeen asetetaan MODE-valikkoon 0 (normaalisti 1), jolloin näyttöön tulee RUN-näppäimen ja analyysien lukumäärän antamisen jälkeen SEC. Tähän annetaan edellä mitattu sekuntimäärä.
- 7 Kytetään virta päälle **POWER**-kytkimestä, ja tarkistetaan, että molempien pumppujen käynnistysnapeissa palaa valo.
- 8 Tarkistetaan, että injektorisilmukka on oikein päin, eli metallinipukka on oikeassa laidassa. Jos se on väärin, niin painetaan kaksi kertaa **RESET**-näppäintä.

- 9 Käynnistetään laite **RUN/STOP** -näppäimestä, ja tarkistetaan, ettei systeemissä ole ilmaa.

HUOM! Analyyseissä, joissa käytetään kolonnia ($\text{NO}_3\text{-N}$, N_{tot} ja SO_4), johdetaan virtaus kolonniin vasta, kun kaikki ilma on varmasti poistunut letkuista.

Detektorin kontrolliyksikön (5032) käynnistys

- 1 Kytetään virta päälle **POWER**-kytkimestä, ja annetaan spektrofotometrin lämmetä 15 - 30 minuuttia ennen käyttöä.
- 2 Asetetaan tarvittava mittausaallonpituus (nm) painamalla: λ , **xxx**, **Ent**.
- 3 Asetetaan piirturin nopeus (s/cm) painamalla **PI.X**, **xx**, **Ent**, missä xx on kullekin ionille annettava piirturin nopeus:

Ioni	Piirturin nopeus (s/cm)
Cl^-	15
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2$	30
NH_4 , PO_4 , NO_3	60

Piirturin nopeus vaikuttaa piikkien leveyteen, ja sille voidaan antaa arvoja 10 - 99.

- 4 Piikin korkeutta eli maksimiabsorbanssia voidaan säätää painamalla **PI.Y**-näppäintä, jolloin näyttöön ilmestyvät laitteen muistissa olevat arvot, joita voidaan tarvittaessa muuttaa:

PI.Y	HI	1.000	Ent	maksimi absorbanssi
	LO	0.000	Ent	minimi absorbanssi

Näitä arvoja ei kuitenkaan yleensä tarvitse muuttaa. Mitä pienempi HI on sitä suurempi absorbanssi on.

- 5 Säädetään referenssi- ja kantajaliuosten tausta-arvo (pohja-viiva) painamalla **0.1**, **Ent**. Toistetaan tätä liuosten virratessa systeemissä, kunnes arvo tasoittuu oikeaksi eli on 5 - 10 mm pohjasta. Jos tausta-arvoa ei saada tasottumaan, niin pestään läpivirtauskyvetti. Irroitetaan kyvetiin menevät kapeat teflonletkut, ja otetaan kyvetti pois laitteesta. Ruiskutetaan ensin 5 M natriumhydroksidiliuosta kyvetin läpi pipetin avulla ja lopuksi runsaasti ioninvaihdettua vettä.
- 6 Tulostetaan asetetut arvot painamalla **List** ja **Ent**.

Automaattisen näytteensyöttäjän (5007) käynnistys

Kytetään virta päälle **POWER**-kytkimestä.

Herkkyden säätäminen

- 1 Laitetaan näyteastiaan ko. analyysissä käytettävää vahvinta standardiliuosta.
- 2 Siirretään injektioneula näyteastiaan painamalla **SET**-näppäintä.
- 3 Odotetaan, kunnes injektiosilmukka on täyttynyt ko. standardilla, ts. kunnes injektioneulan imemät ilmakuplat ovat ohittaneet silmukan.
- 4 Injektoidaan näytettä painamalla **analysaattorin INJECT** -näppäintä.
- 5 Analyysin päätyttyä laite tulostaa standardin absorbanssin ja piirtää piikin.
- 6 Säädetään laitteen herkkyys sellaiseksi, että vahvimman standardin absorbanssiipiikki tulostuu mahdollisimman isona (maksimi absorbanssi 900 mV) painamalla spektrometrin **GAIN**-näppäintä, ja syöttämällä haluttu arvo väliltä -10 - +10. Normaaliasetus on +1: **GAIN, xx, Ent**. Negatiivinen vahvistusluku muuttaa negatiivisen piikin positiiviseksi ja päinvastoin.
- 7 Injektoidaan uudelleen vahvinta standardia, ja tarkistetaan, mikä on piikin koko annetulla uudella **GAIN**-arvolla.

Kalibrointi ja näytteiden mittaus

- 1 Painetaan **analysaattorin RESET** -näppäintä, jolloin näyttöön ilmestyy: **FIA**.
- 2 Valitaan seuraavaksi lineaarinen tai logaritminen kalibrointikäyrä. Kunkin ionin tarkemmissa analysointiohjeissa on sanottu kumpaa käytetään. Valinta suoritetaan painamalla joko **Lgr/Lin**-näppäintä tai **UP-** ja **Lgr/Lin**-näppäimiä.
- 3 Syötetään analysoitavan ionin standardien arvot vahvimasta laimeimpaan:
50 Ent
25 Ent
15 Ent
- 4 Painetaan **RUN/STOP**-näppäintä, jolloin pumput käynnistyvät ja näyttöön ilmestyy:

CUPS. Tähän annetaan analysoitavien näytteiden lukumäärä (standardit + kontrollit + näytteet). Maksimimäärä on 99.

- 5 Laitetaan automaattiseen näytteensyöttäjään kalibroitistandardit vahvimmasta laimeimpaan, kontrollinäytteet kalibroinnin tarkistamista varten ja sitten analysoitavat näytteet rinnakkaisina. Joka neljännen näytteen eli joka 8:n näyteastian jälkeen laitetaan kontrollinäyte. Huuhtelee näyttekupit aina kertaalleen analysoitavalla näytteellä. Automaattiseen näytteensyöttäjään voidaan tarvittaessa lisätä ajon aikana näytteitä ja kontrolleja.
- 6 Näytteensyöttäjää pyöräytetään myötöpäivään, kunnes ensimmäinen kalibroitistandardiliuos on analysointikohdassa.
- 7 Siirretään injektioneula ensimmäiseen kalibroitistandardiliuokseen painamalla **näytteensyöttäjän SET**-näppäintä.
- 8 Odotetaan, kunnes injektiosilmukka on täyttynyt ko. standardilla (ei ilmakuplia), jonka jälkeen voidaan painaa **INJECT** -näppäintä.
- 9 Tämän jälkeen laite analysoi automaattisesti kaikki näytteet ja kontrollit.
- 10 Kontrollinäytteitä seuraamalla voidaan tarkistaa, onko kalibrointi pysynyt kohdallaan.
- 11 Tarvittaessa mittaus voidaan keskeyttää painamalla **RUN/STOP**-näppäintä, jolloin kalibrointitiedot säilyvät muistissa. Ennenkuin painetaan **RUN/STOP**-näppäintä niin tarkistetaan, että injektiosilmukka on oikein päin (metallinipukka oikeassa laidassa). Jos painetaan analysaattorin **RESET** -näppäintä, niin kalibrointiarvot tuhoutuvat muistista. Jos kalibrointi on tehtävä uudestaan, niin jatketaan kohdasta 1.

Laitteen sammuttaminen

- 1 Syötetään analysoinnin päätyttyä koko systeemin läpi ioninvaihdettua vettä muutamien minuuttien ajan.
- 2 Irroitetaan kolonni, ja tyhjennetään lopuksi letkut imemällä ilmaa systeemin läpi.
- 3 Kytetään virta pois detektorin kontrolliyksiköstä ja näytteensyöttäjästä ja lopuksi analysaattorista. Avataan pumppujen hihnat.

B Kaksikanavainen FIA-analysaattori

Laitteisto

Tecatorin FIA 5012 analysaattori
 Tecatorin FIA 5042 detektori
 Tecatorin FIA 5027 120-paikkainen automaattinen näytteensyöttäjä
 Sekoituskammiot, Chemifold I - V
 Syöttöventtiili, L-100-1 (30 mm³, 100 mm³ ja 200 mm³)
 Super Flow Duo -ohjelma
 Compan 486 T-33 mikrotietokone
 MD-14 I+ / MD-14 III super VGA -näyttöpäätte
 Star XB 24-250 -kirjoitin

Laitteiston käynnistäminen

- 1 Kytetään virrat päälle kaikkiin yksiköihin. Detektorin annetaan lämmetä noin 30 minuuttia ennen käyttöä.
- 2 Asetetaan paikoilleen ko. analyyseissä tarvittavat kantaja- ja reagenssiliukset, joita on ravisteltu ultraäänilaitteessa 0,5 - 1 tuntia. Laitetaan vesipulloon ioninvaihdettua vettä injektioneulan huuhtelua varten.
- 3 Asennetaan analyyseissä käytettävät sekoituskammiot yhdistämällä kantaja- ja reagenssiliukset teflon- ja pumppuletkujen avulla sekoituskammioihin kunkin ionin tarkempien analyysiohjeiden mukaan. Yhdistetään injektoriin tarvittavat syöttöventtiilit.
- 4 Laitetaan pumppuletkuihin pisara silikonijälyä, ja kiinnitetään pumppuletkujen pidikkeet.
- 5 Yhdistetään syöttöventtiilien imuletkut pumppuihin, ja asennetaan letkut niin, että ne imevät venttiilien kautta. Laitetaan pumppuletkujen avoimiin päihin jätteenpoistoletkut.
- 6 Yhdistetään läpivirtauskyvettien sisääntuloletkut sekoituskammioihin ja ulostuloletkut jätepulloon.
- 7 Tarkistetaan virtaus painamalla **PUMP1-** ja **PUMP2 -**näppäimiä, ja syöttämällä vettä systeemin läpi. Pumppuletkujen pidikkeitä kiristetään myötäpäivään, kunnes neste alkaa virrata letkujen läpi. Tarkistetaan, ettei systeemissä ole vuotoja.

Virtaus tarkistetaan jokaisessa pumppuletkussa nostamalla ne yksitellen hetkeksi pois vedestä. Jollei virtaus ole tasainen, kiristetään pumppuletkuja lisää. Pumput voidaan pysäyttää painamalla **PUMP1-** ja **PUMP2-**näppäimiä.

Analyysiohjelman tekeminen

- 1 Käynnistetään pääohjelma näppäilemällä **SFDUO** ja **Enter**.
- 2 Näyttöön ilmestyy ensin päivämäärä, jota voidaan tarvittaessa muuttaa. Jos se on oikein, niin painetaan **Enter**. Vastaavasti menetellään kellonajan kohdalla, jonka jälkeen päästään **MAIN MENU**:un.
- 3 **MAIN MENU**:sta valitaan **ylös/alas** -nuolinäppäimillä kohta **Create Method**, ja painetaan **Enter**.
- 4 **CREATE METHOD**-valikosta valitaan sitten nuolinäppäimillä kohta **Create a new method** ja painetaan **Enter**.
- 5 Seuraavaksi ohjelma pyytää antamaan menetelmän nimen: **Method name ?** Tähän kirjoitetaan esim. **Ammonium/Nitraatti**, ja painetaan **Enter**.
- 6 Tämän jälkeen **CREATE METHOD TOPICS**-valikosta valitaan nuolinäppäimillä kohta **Channels/Standards**.
- 7 Ensin määritellään kaikki tarvittavat asetukset kanavalle 1. **Välilyönti**-näppäimellä valitaan **Channel 1 ON**, ja painetaan **Enter**.
- 8 Seuraavaksi asetetaan detektorin suodatusaika (**Time constant**) sekunneissa. Useimmissa sovelluksissa on suositeltavaa käyttää jotakin arvoa väliltä **0,2 - 0,5** sekuntia, ja painetaan **Enter**.
- 9 Seuraavaksi voidaan asettaa vaimennuskerroin (**Gain**). Sille voidaan antaa sekä positiivisia että negatiivisia arvoja (1, 5, -1 ja -5), jonka jälkeen painetaan **Enter**.
- 10 Tämän jälkeen ohjelma pyytää analysoitavan komponentin nimeä (**Analyte**). Tähän näppäillään esim. **Ammonium** ja **Enter**.
- 11 Seuraavaksi valitaan käytetäänkö mittauksissa piikin korkeutta (**Peak height**) vai piikin pinta-alaa (**Peak area**). Valinta suoritetaan **välilyönti**-näppäimellä. Tavallisimmin käytetään piikin korkeutta. Valinnan jälkeen painetaan **Enter**.

- 12 Seuravaksi valitaan regressiotyyppi (Regression type), eli käytetäänkö lineaarista vai ei-lineaarista kalibrointikäyrää. Valinta suoritetaan **välilyönti**-näppäimellä, jonka jälkeen painetaan **Enter**.
 - 13 Tämän jälkeen annetaan kalibrointiin käytettyjen standardien yksikkö (Calibration standard unit), ja **Enter**. Yksikkö tulee näkyviin kalibrointikäyriin ja tulostaulukoihin.
 - 14 Kalibrointiin käytettävien standardien pitoisuudet annetaan seuraavaksi. Kursori siirretään Standard 1 -riville, näppäillään ensimmäisen standardin konsentraatio ja painetaan **Enter**.
Samalla tavalla näppäillään kaikki kalibroinnissa tarvittavat standardit (Standard 2, Standard 3, jne).
 - 15 Seuraavalla rivillä ohjelma kysyy, halutaanko suorittaa uudelleenkalibrointi (Perform recalibration) mittausten välillä. **Välilyönti**-näppäimellä valitaan kyseiseen kohtaan **Yes**.
 - 16 Seuraavaan kohtaan annetaan uudelleenkalibroinnin sallittu poikkeama (RCal tolerance) prosentteissa. Uudelleenkalibrointia ei suoriteta, jos ero nyt mitatun ja aikaisemmin mitatun kalibrointistandardin arvon välillä ei ylitä annettua prosenttilukua.
 - 17 Sitten valitaan, mitä standardia käytetään uudelleenkalibrointiin (Rcal standard). Tähän annetaan kyseisen standardin numero. Tavallisesti tässä käytetään vahvinta standardia.
 - 18 Seuraavalle riville määritellään, kuinka usein uudelleenkalibrointistandardi mitataan (Number of samples between recalibrations). Tähän annetaan uudelleenkalibrointien välissä mitattavien näytteiden lukumäärä.
 - 19 Seuravaksi annetaan vastaavat tiedot kanavalle 2. **TAB**-näppäimellä valitaan kanava 2, ja toistetaan kohdat 6 - 16.
- HUOM! Molemmilla kanavilla täytyy käyttää samaa standardien lukumäärää, ja lisäksi uudelleenkalibrointivälin tulee olla sama.
- 20 Kun kanavalle 2 on annettu kaikki tiedot, niin painetaan **ESC**-näppäintä. Tällöin päästään takaisin **CREATE METHOD TOPICS** -valikkoon, josta valitaan nuolinäppäimillä kohta **Flow control**.
 - 21 Tällöin näyttöön ilmestyy graafinen kuvaus pumppujen toiminnasta, injektioventtiilistä ja automaattisesta näytteensyöttäjästä. Näytön yläosa sisältää tietoja

pumppujen toiminnasta. Kun mittauksia suoritetaan molemmilla kanavilla, niin sekä pumppu 1 että pumppu 2 asetetaan **välilyönti**-näppäimellä **On**-asentoon.

- 22 Seuraavalle riville asetetaan se, mihin asentoon pumppujen halutaan jäävän ajon päätyttyä (Pump control after completed run). Valinta suoritetaan **välilyönti**-näppäimellä. Jos valitaan vaihtoehto **Turn off**, niin se tarkoittaa, että pumpput pysähtyvät viimeisen analysoitavan näytteen jälkeen. Vaihtoehdossa **No control** pumpput jäävät päälle ajon päätyttyä. Jos valitaan vaihtoehto **Timed stop**, niin tähän voidaan asettaa aika (sekunneissa), jonka jälkeen pumpput pysähtyvät viimeisen analysoitavan näytteen jälkeen.
- 23 Jos edellisistä vaihtoehdoista on valittu **Timed stop**, niin seuraavalle riville voidaan vielä asettaa pumpun pysäytyksen viivytysaika sekunneissa (Pump turn off delay time).
- 24 Valikon alaosaan asetetaan injektointi- ja täyttöaika injektorille sekä pesu- ja näytteensyöttöaika näytteensyöttäjälle. Useimmissa menetelmissä injektointiaika ja näytteensyöttäjän (injektioneulan) pesuaika ovat samat. Valikon ylimmäiselle riville ilmestyy aika, jonka kuluessa analysointi tapahtuu (Cycle time) sekä Edit Mode.
- 25 Kun halutaan muuttaa injektointiaikaa, niin siirretään kursori Injector-riville, ja vaihdetaan Edit Mode **On**-asentoon **Insert**-nappulasta. **TAB**-näppäimellä siirrytään Inj-kohtaan, ja painetaan yhtä aikaa **Ctrl**- ja **→** -näppäimiä haluttaessa pidentää aikaa. Haluttaessa lyhentää aikaa käytetään **Del**-näppäintä. Vastaavasti, jos halutaan muuttaa täyttöaikaa, niin siirrytään **TAB**-näppäimellä Fill-kohtaan. Ajan lyhentäminen ja pidentäminen tapahtuvat kuten edellä.
- 26 Näytteensyöttäjän aikojen pidentäminen ja lyhentäminen tapahtuvat samalla tavalla kuin injektorin tapauksessa.
- 27 Painamalla **ESC**-näppäintä päästään takaisin CREATE METHOD TOPICS-valikkoon, josta valitaan seuraavaksi nuolinäppäimillä kohta **Sample Control/Storage**.
- 28 Ensimmäisellä rivillä ohjelma kysyy, injektoidaanko standardeja useamman keran (Multiple injections of standards). **Välilyönti**-näppäimellä valitaan joko **Yes** tai **No**.
- 29 Jos edellä olevassa kohdassa on valittu **Yes**, niin seuraavalle riville annetaan injektointikertojen määrä (Number of injections/std), ja painetaan **Enter**.

- 30 Seuravaksi ohjelma kysyy injektoidaanko näytteitä useamman kerran (Multiple injections of samples). **Välilyönti**-näppäimellä valitaan taas joko **Yes** tai **No**.
- 31 Jos edellisessä kohdassa on valittu **Yes**, niin seuraavalle riville annetaan sitten injektointikertojen lukumäärä näytteestä (No of injections per sample), ja painetaan **Enter**.
- 32 Seuraavalle riville voidaan antaa teksti (esim. **High**), joka lisätään huomautuksena tuloksiin, kun näytteen pitoisuus ylittää vahvimman standardin pitoisuuden (Over range sample warning).
- 33 Seuraavalle riville määritellään, kuinka paljon prosenteissa tulos voi ylittää vahvimman standardin pitoisuuden (Over range limit, above high standard) ennenkuin varoitus ilmestyy.
- 34 Seuraavaksi määritellään, kuinka monen desimaalin tarkkuudella tulokset ilmoitetaan (Number of digits in results).
- 35 Seuraavalle riville määritellään kirjoittimen toiminta analyysin aikana (Operation of printer during sample run). Tulokset voidaan printata joko heti kunkin näytteen analysoinnin jälkeen tai vasta, kun kaikki näytteet on analysoitu. Valinta suoritetaan **välilyönti**-näppäimellä.
- 36 Jos on käytössä grafiikkakirjoitin, niin seuraavalla rivillä voidaan valita piirretäänkö jokainen piikki ajon aikana (Printer plot of every peak during run). Valinta suoritetaan **välilyönti**-näppäimellä.
- 37 Seuraavalle riville määritellään levykeasema, jolle tulokset tallennetaan (Store data on drive). Tähän annetaan **a:**, ja painetaan **Enter**.
- 38 Tämän jälkeen määritellään, mihin hakemistoon tulostiedostot tehdään (Store data in directory). Ohjelma ehdottaa alihakemistoa ohjelmahakemistoon.
- 39 Seuraavaksi voidaan valita, miten tulostiedostot nimetään (Naming of data files performed). Valinta tehdään **välilyönti**-näppäimellä.
- 40 Sitten voidaan valita, tallennetaanko kaikki mittauksista tulevat yksityiskohtaiset tiedot (Storing of raw data performed). Valinta suoritetaan **välilyönti**-näppäimellä. Kaiken yksityiskohtaisen tiedon tallentaminen mittauksista vie paljon levytilaa.
- 41 Painamalla **ESC**-näppäintä päästään takaisin **CREATE METHOD TOPICS**-valikkoon, josta valitaan nuolinäppäimillä kohta **Write Method Info**, ja paine-

taan **Enter**. Avautuvaan kenttään voidaan sitten kirjoittaa ko. menetelmää koskevia huomautuksia, jotka ilmestyvät aina valittaessa ko. menetelmä.

- 42 **ESC**-näppäimellä päästään takaisin **CREATE METHOD TOPICS**-valikkoon, josta valitaan kohta **Learn method**, ja painetaan **Enter**.
- 43 Tämän jälkeen ohjelma antaa ilmoituksen, että analysaattorin yksiköt täytyy kytkeä päälle ennen testiajon suorittamista. Painetaan **Enter**, jolloin näyttöön ilmestyy lyhyt ilmoitus siitä, että ohjelma yrittää saada yhteyttä 5012 analysaattoriyksikköön. Kun yhteys on saatu ohjelma lähettää parametrit 5012 analysaattorille, ja pumput käynnistyvät.
- 44 Seuraavaksi käynnistyy automaattinen lamppujen säätöohjelma, ja näyttöön tulee ilmoitus "Adjusting lamps".
- 45 Tämän jälkeen ohjelma säätää pohjaviivan lukemaa. Detektorin signaalien arvot tulevat näyttöön, ja kun pohjaviivojen tasot ja stabiilisuudet ovat hyviä painetaan **Enter**.
- 46 Seuraavaksi ohjelma pyytää syöttämään mitattavien ionien vahvinta standardia. Kun injektiosilmukka on täyttynyt, niin injektointi suoritetaan painamalla **F2**-näppäintä. Tällöin näyttöön ilmestyy tutkittavien ionien absorbanssit ajan funktiona. Ohjelma säätää mittakaavan automaattisesti vastaamaan piikin korkeutta.
- 47 Jos käyrä on hyväksyttävä, niin kysymykseen: Rerun sample? vastataan **N**. Tällöin ohjelma piirtää uudelleen piikin aniliininpunaisella, ja käyrän loppuosan punaisella. Käyrän alkuosa piirtyy keltaisena (pohjaviiva).
- 48 Näytön alaosaan ilmestyvät käyräparametrit (maksimi, minimi, jakoväli) sekä aikaparametrit (pohjaviivan alkamis- ja päättymisaika, piikin alkamis- ja päättymisaika). Tarkistetaan, että aikaparametrit ovat oikein.

HUOM! Jos analysointiin varattu aika (Cycle time) on liian lyhyt, eli jos piikki ei palaa pohjaviivalle analysointiin varattuna aikana, niin ohjelma ei voi määrittää tarkasti piikin päättymiskohtaa. Tällöin poistutaan **Learn method**-valikosta, ja muutetaan analyysiaika (Cycle time) **Flow control**-valikosta, ja toistetaan kohdat 40-46.

HUOM! Pohjaviivan 'aika-ikkunan' (time window) täytyy olla vähintäänä 2 sekuntia leveä. Lisäksi pohjaviivan ikkuna ja piikin ikkuna eivät saa mennä päällekkäin.

Näytteiden rekisteröinti näytteensyöttäjää varten

- 1 MAIN MENU-valikosta valitaan nuolinäppäimillä kohta **Sample registration**, ja painetaan **Enter**.
- 2 Sample ID -sarakeeseen annetaan näytteen nimi, joka voi olla korkeintaan 20 merkkiä pitkä. **TAB**-näppäimellä päästään siirtymään aina seuraavaan sarakkeeseen.
- 3 Factor-sarakkeeseen voidaan tarvittaessa antaa laimennuskerroin siirtämällä kursori haluttuun paikkaan ja näppäilemällä kerroin. Painamalla **F6**-funktionäppäintä saadaan kaikille näytteille annettua sama laimennuskerroin.
- 4 Tray-sarakkeeseen voidaan tarvittaessa antaa näyteensyöttäjän telineen numero (esim. jos analysointi aloitetaan jostain muualta kuin ensimmäisestä telineestä).
- 5 Cup no-sarakkeeseen voidaan antaa näytekupin numero siinä tapauksessa, että analysointi aloitetaan jostakin muusta kuin ensimmäisestä näytteestä.

HUOM! **ALT+D** -komennolla voidaan poistaa rivejä, ja **ALT+I** -komennolla vastaavasti lisätä rivejä tarvittaessa.

HUOM! Tiedosto voidaan tallentaa muistiin painamalla **F1**-näppäintä.

Näytteiden analysointi

- 1 MAIN MENU-valikosta valitaan kohta **Run Method**, jolloin ohjelma ottaa yhteyden 5012 analysaattoriin ja näyteensyöttäjään.
- 2 Näyttöön ilmestyy **SELECT METHOD** -valikko, josta valitaan menetelmä siirtämällä kursori nuolinäppäimillä haluttuun kohtaan, ja painamalla **Enter**.
- 3 Seuravaksi näyttöön ilmestyy **SELECT FILE** -valikko, joka sisältää kaikki aikaisemmin tehdyt ja tallennetut näyteteksteritiedostot. Sieltä valitaan haluttu tiedosto, ja painetaan **Enter**.
- 4 Tämän jälkeen ohjelma kysyy, halutaanko katsoa (view the registration file) tai muuttaa (edit the registration file) näyteteksteritiedostoa. Painetaan **Y(Yes)**, jotta voidaan varmistua, että kyseessä on oikea tiedosto. Jos näytetiedoissa havaitaan virheitä, niin niitä voidaan muuttaa tai tarvittaessa lisätä ja poistaa näytteitä.

- 5 Jos kaikki on kunnossa, niin painetaan **F1**-näppäintä (Ready).
- 6 Seuraavaksi annetaan erän tunnistenimi (esim. tutkija sekä näytteet, jotka kuuluvat tähän erään), ja painetaan **Enter**.
- 7 Jos menetelmää ei ole vielä kalibroitu, niin ohjelma kysyy seuraavaksi tehdäänkö kalibrointi. Tähän vastataan **Y** (Yes).
- 8 Seuraavaksi ohjelma kysyy käytetäänkö standardien injektioinnissa näytteensyöttäjää. Tähän vastataan **Y** (Yes).
- 9 Tarkistetaan, että näyttöön tuleva pohjaviiva on vakaa, ja painetaan **Enter**.
- 10 Standardien mittaus aloitetaan painamalla **F2**-näppäintä. Kun kaikki standardit on mitattu, niin ohjelma piirtää kalibrointikäyrien kuvaajat sekä tulostaa polynomivakiot kuvaajien alapuolelle. Painamalla **F6**-näppäintä saadaan kuvaajat piirrettyä paperille.
- 11 Jos kalibrointikäyrät ovat hyviä, niin ne hyväksytään painamalla **F10**-näppäintä.
- 12 Jos kalibrointikäyrät ovat huonot, voidaan kaikki standardit mitata uudelleen painamalla **F5**-näppäintä tai vain yksi standardi painamalla **F2**-näppäintä. Valitaan nuolinäppäimillä haluttu standardi, ja painetaan **Enter**. Kalibroinnista voidaan myös poistaa poikkeava standardi painamalla **F4**-näppäintä.
- 13 Kun kalibrointi on hyväksytty, voidaan näytteiden mittaus aloittaa painamalla **F2**-näppäintä. Tämän jälkeen laite mittaa valitun näytereakterin mukaisen määrän näytteitä.

Laitteen sammuttaminen

- 1 Kun näyteajo on päättynyt, ilmestyy näyttöön Run completed -teksti. Painamalla **Enter**-näppäintä, päästään takaisin MAIN MENU:un.
- 2 Pääohjelmasta siirrytään pois **F4**-näppäimellä.
- 3 Pumppuletkujen päät siirretään reagenssipulloista ioninvaihdettuun veteen, jota imetään koko systeemin läpi 10 - 15 min ja lopuksi ilmaa, kunnes letkut ovat tyhjä.
- 4 Pumppuletkujen kiristystä vähennetään, ja letkujen pidikkeet avataan.
- 5 Kytetään virrat pois kaikista yksiköistä.

Kirjallisuus

Tecator Manual, FIAstar 5020 Analyzer

Tecator Manual, FIAstar 5023 Spectrofotometer

Tecator Manual, FIAstar 5007 Sampler

Tecator Manual, The ENVIROFLOW 5012 System

Ammoniumtypen (NH₄-N) määritys vesinäytteistä FIA-analysaattorilla kaasundiffuusion avulla

Menetelmä VA10

Johdanto

Menetelmässä käytetään hyväksi virtausinjektiotekniikkaa, kaasundiffuusiota ja spektrofotometriä. Nestemäinen näyte injektoidaan kantajaliuoksena olevaan ioninvaihdettuun veteen (C) ja sekoitetaan natriumhydroksidin kanssa (R1). Yhdistetty liuos kulkee PTFE-membraanin suuntaisesti kaasundiffuusiokennossa. Muodostunut ammoniumkaasu diffundoituu kalvon läpi indikaattorivirtaan (R2). Indikaattori muuttaa väriään, ja sen intensiteetti mitataan spektrofotometrisesti aallonpituudella 590 nm käyttäen läpivirtauskyvettä.

Tällä menetelmällä voidaan mitata ammoniumtyppipitoisuuksia välillä 1 - 10 mg/dm³ NH₄-N sekä myös pienempiä pitoisuuksia 50 - 1000 µg/dm³ NH₄-N. Ammoniumtypen määritys vesinäytteistä olisi pyrittävä tekemään välittömästi näytteenoton jälkeen, sillä säilyvyys on huono. Näytteet voidaan pakastaa.

Laitteisto

Tecator 5020 FIA-analysaattori
Syöttöventtiili, L-100-1, 200 mm³
Chemifold, tyyppi V
Tecator 5023 spektrofotometri
Tecator 5021 piirturi
Tecator 5007 automaattinen näytteen­syöttäjä

Reagenssit

Natriumhydroksidi, NaOH, p.a.
 Ammoniumindikaattoriseos (5000-0295, Ba 17)
 Ammoniumkloridi, NH₄Cl, p.a.
 Natriumdivetyfosfaatti, NaH₂PO₄ * H₂O, p.a.
 Suolahappo, HCl, p.a.

Liuokset ja standardit

Liuoksia on ultraääniravistettava 0,5 - 1 tuntia ennen käyttöä.

Natriumhydroksidiliuos, 0,1 M NaOH:

Liuotetaan 4 g natriumhydroksidia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 1000 cm³:ksi.

Indikaattoriperusliuos:

Liuotetaan 1 g ammoniumindikaattoria 5 cm³:iin 0,1 M natriumhydroksidia ja laimennetaan 200 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Natriumdivetyfosfaattiliuos, 0,1 M NaH₂PO₄ * H₂O:

Liuotetaan 13,8 g natriumdivetyfosfaattia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 1000 cm³:ksi.

Kantajaliuos C:

Ioninvaihdettu vesi

Reagenssiliuos R1:

0,1 M natriumhydroksidiliuos

Reagenssiliuos R2:

Laimennetaan 10 cm³ indikaattoriperusliuosta 500 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä. Liuoksen pH:n pitäisi olla noin 4,7. Reagenssiliuos (R2) pitää sovittaa siten, että sen absorbanssi on noin 0,4 A.U. käyttäen vettä vertailuaineena. Sovitus tehdään lisäämällä pisaroittain natriumhydroksidia tai suolahappoa. Kalibrointikäyrä on riippuvainen pH:sta, joten tämä on tärkeää.

Perusstandardiliuos 1, 1000 mg/dm³ NH₄-N:

Liuotetaan 3,819 g ammoniumkloridia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 1000 cm³:ksi.

Perusstandardiliuos 2 pitoisuusalueelle 1 - 10 mg/dm³, 100 mg/dm³ NH₄-N:

Laimennetaan 10 cm³ perusstandardiliuosta 1 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Työstandardit pitoisuusalueelle 1 - 10 mg/dm³: 1, 4, 7 ja 10 mg/dm³ NH₄-N:
Laimennetaan perusstandardiliuoksesta 2 1 cm³, 4 cm³, 7 cm³ ja 10 cm³ 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Perusstandardiliuos 3 pitoisuusalueelle 50 - 1000 µg/dm³, 10 mg/dm³ NH₄-N:
Laimennetaan 1 cm³ perusstandardia 1 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Työstandardit pitoisuusalueelle 50 - 1000 µg/dm³: 50, 100, 400, 700 ja 1000 µg/dm³ NH₄-N:

Laimennetaan perusstandardia 3 0,5 cm³, 1 cm³, 4 cm³, 7 cm³ ja 10 cm³ 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Näytteiden esikäsittely

Näytteet pitää suodattaa ennen mittausta.

Mittaus

Mittausolosuhteet ovat liitteessä 1. Aallonpituus on 590 nm. Spektrofotometrin läpivirtauskyvetin läpimitta on 10 mm. Mittaus tapahtuu piikin korkeuden mukaan. Näytteiden pH:n pitäisi olla NaOH-lisäyksen jälkeen >11.

Tulokset

Laite tulostaa suoraan näytteiden pitoisuudet kalibrointikäyrältä, joka ei ole lineaarinen. Suhteellinen standardipoikkeama on noin 1 %.

Huomautuksia

Käytettävät astiat pestään ensin vesijohtovedellä, ja sen jälkeen 1 M suolahapolla (pitämällä astioita muutama tunti suolahapossa). Lopuksi huuhdellaan 10 kertaa ioninvaihdetulla vedellä.

Kirjallisuus

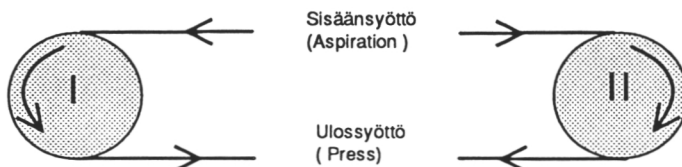
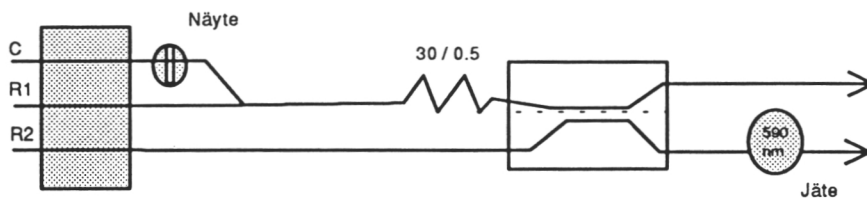
Ramsing, A., Ruzicka, J. & Hansen, E. H. 1980. Anal.Chim. Acta Vol 114: 165.

Ruzicka, J & Hansen, E. H. 1981. Flow Injektion Analysis. J. Wiley & Sons.

Tecator Application Note. 1984. ASN 50-02/84.

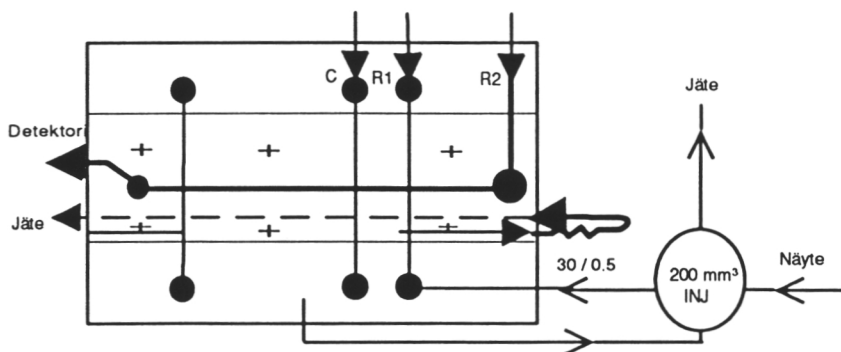
Tecator Application Note. 1984. ASN 50-04/84.

Liite 1.

AMMONIUMTYYPEN (NH₄-N) MÄÄRITTÄMINEN VESINÄYTTEISTÄ FIA-ANALYSAATTORILLA.Määrittäalueet: 50 - 1000 µg/dm³ NH₄-N ja 1 - 10 mg/dm³ NH₄-N

Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli	Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli
I : 1	valk. / valk.	C - pullo	C	II : 1	orans. / valk.	R1 - pullo	R1
I : 2	valk. / valk.	Injektori	Jäte	II : 2	valk. / valk.	R2 - pullo	R2
I : 3				II : 3			
I : 4				II : 4			

CHEMIFOLD TYYPI V



T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	T _(inj)	Moodi
6	0	0	0	3	1
Aika 1	Aika 2	Aika 1	Aika 2	x 10	No
s	s	s	s	s	

Nitraatin (NO₃) ja nitriitin (NO₂) summan määritykset vesi- näytteistä FIA-analysaattorilla

Menetelmä VA11

Johdanto

Virtausinjektiotekniikkaa hyväksi käyttäen nitraatti-ionit pelkistetään nitriitti-ioneiksi, ja niistä muodostetaan reagenssien avulla värillinen kompleksi, jonka intensiteetti mitataan spektrofotometrisesti.

Näyte, joka sisältää nitraattia/nitriittiä injektoidaan ammoniumkloridiliuokseen (C). Nitraatti pelkistetään nitriitiksi kadmiumpelkistinkolonissa. Lisäämällä hapanta sulfaniiliamidiliuosta (R1) muodostetaan diatsoyhdiste, jonka annetaan reagoida N-(1-naftyyli)etyleenidiamiini dihydrokloridiliuoksen (R2) kanssa. Tällöin muodostuu purpuran värinen atsoyhdiste, jonka intensiteetti on verrannollinen nitriittikonsentraatioon.

Tällä menetelmällä voidaan mitata pitoisuuksia välillä 50 - 1000 µg/dm³ NO₃-N. Muuttamalla injektioventtiilin kokoa pienemmäksi voidaan mitata pitoisuuksia välillä 0,5 - 5,0 mg/dm³. Vesinäytteiden nitraatti/nitriitti pitoisuus on yleensä noin 50 - 200 µg/dm³. Vesinäytteet pitäisi analysoida mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen, sillä säilyvyys on noin 2 - 3 vrk.

Laitteisto

Tecator 5020 FIA-analysaattori

Syöttöventtiili L-100-1, 200 mm³ (pitoisuusalue 50 - 1000 µg/dm³)

Syöttöventtiili L-100-1, 30 mm³ (pitoisuusalue 0,5 - 5,0 mg/dm³)

Chemifold, tyyppi II

Tecator 5023 spektrofotometri
 Tecator 5007 automaattinen näytteensyöttäjä
 Tecator 5021 piirturi
 Reaktiokolonni RCO2

Reagenssit

Sulfaniiliamidi, $C_6H_8N_2O_2S$, p.a.
 N-(1-naftyyli)-etyleenidiamiinidihydrokloridi, $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2 HCl$, p.a.
 Suolahappo, HCl, 37 %, p.a.
 Natriumnitraatti, $NaNO_3$, p.a.
 Ammoniumkloridi, NH_4Cl , p.a.
 Kadmiumrakeet, 0,2 - 2,0 mm, p.a.
 Kuparisulfaatti, $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, p.a.

Liuokset ja standardit

Liuokset on suodatettava ja ultraääniravisteltava 0,5 - 1 tuntia ennen käyttöä.

Ammoniumkloridiliuos, 5 M NH_4Cl :

Liuotetaan 133,75 g ammoniumkloridia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 500 cm³:ksi.

Suolahappoliuos, 0,5 M HCl:

Laimennetaan 43 cm³ väkevää suolahappoa 1000 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Kantajaliuos C, 0,1 M NH_4Cl :

Laimennetaan 10 cm³ 5 M ammoniumkloridiliuosta 500 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Reagenssiliuos R1:

Liuotetaan 5 g sulfaniiliamidia 26 cm³:iin väkevää suolahappoa ja 300 cm³:iin ioninvaihdettua vettä. Täytetään 500 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä. Liuos säilyy useita kuukausia.

Reagenssiliuos R2:

Liuotetaan 0,5 g N-(1-naftyyli)-etyleenidiamiinidihydrokloridia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 500 cm³:ksi. Säilytetään tummassa lasipullossa. Valmistetaan liuos viikottain.

Kuparisulfaattiliuos, 10 % $CuSO_4$:

Liutetaan 10 g kuparisulfaattia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 100 cm³:ksi.

Perusstandardiliuos 1 pitoisuusalueelle 50 - 1000 µg/dm³, 200 mg/dm³ NO₃-N:
Liutetaan 1,214 g natriumnitraattia 1000 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Perusstandardiliuos 2 pitoisuusalueelle 50 - 1000 µg/dm³, 5 mg/dm³ NO₃-N:
Perusstandardiliuosta 1 laimennetaan 5 cm³ 200 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Työstandardit pitoisuusalueelle 50 - 1000 µg/dm³: 50, 100, 500, 1000 µg/dm³ NO₃-N:

Perusstandardiliuosta 2 pipetoidaan 1 cm³, 2 cm³, 10 cm³ ja 20 cm³
100 cm³:n mittapulloihin ja täytetään merkkiin ioninvaihdetulla vedellä.

Perusstandardiliuos 3 pitoisuusalueelle 0,5 - 5,0 mg/dm³, 1000 mg/dm³ NO₃-N:
Liutetaan 3,034 g natriumnitraattia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 500 cm³:ksi.

Perusstandardiliuos 4 pitoisuusalueelle 0,5 - 5,0 mg/dm³, 50 mg/dm³ NO₃-N:
Perusstandardiliuosta 3 laimennetaan 5 cm³ 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Työstandardit pitoisuusalueella 0,5 - 5,0 mg/dm³: 0,5, 1,0, 3,0 ja 5,0 mg/dm³ NO₃-N:

Edellistä perusstandardiliuosta 4 pipetoidaan 1 cm³, 2 cm³, 6 cm³ ja 10 cm³
100 cm³:n mittapulloihin ja täytetään merkkiin ioninvaihdetulla vedellä.

Kadmiumpelkistinkolonnin valmistus

Ravistellaan 5 - 10 g kadmiumrakeita ensin 1 M suolahapossa minuutin ajan, huuhdellaan useita kertoja ioninvaihdetulla vedellä, ja ravistellaan 10 % CuSO₄-liuoksella. Lopuksi huuhdellaan rakeita useamman kerran ioninvaihdetulla vedellä. Täytetään kolonniputki puhdistetuilla kadmiumrakeilla päivittäin. *Rakeita ja liuoksia pitää käsitellä vetokaapissa, koska kadmium on myrkyllistä.*

Näytteiden esikäsittely

Näytteet pitää suodattaa ennen mittausta.

Mittaus

Rakennetaan liitteen 1 mukainen Chemifold II. Pitoisuusalueella 50 - 1000 µg/dm³ käytetään 200 mm³ ja 0,5 - 5,0 mg/dm³:n alueella 30 mm³ syöttöventtiiliä. Pumpa-

taan liuoksia ja tarkistetaan, ettei systeemissä ole ilmakuplia, erityisesti kadmium-pelkistinkolonnissa. Mittausaallonpituus on 540 nm ja perustaso 0. Mittausolosuhteet pitoisuusalueelle 50 - 1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ovat liitteessä 1 ja pitoisuusalueelle 0,5 - 5,0 mg/dm^3 liitteessä 2. Spektrofotometrin läpivirtauskyvetin läpimitta on 10 mm. Mittaus tapahtuu piikin korkeuden mukaan. Toistettavuus on parempi kuin 1 %. Määritysraja on 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Tulokset

Laite tulostaa näytteiden pitoisuudet kalibrintisuoralta, joka on ko. mittausalueella lineaarinen.

Huomautuksia

Käytettävät astiat pestään ensin vesijohtovedellä, jonka jälkeen ne pestään 1 M suolahapolla (pitämällä astioita muutama tunti hapossa). Lopuksi astiat huuhdellaan 10 kertaa ioninvaihdetulla vedellä.

Kirjallisuus

Bendschneider, K & Robinson, R. 1952. J. of Marine research 11: 87.

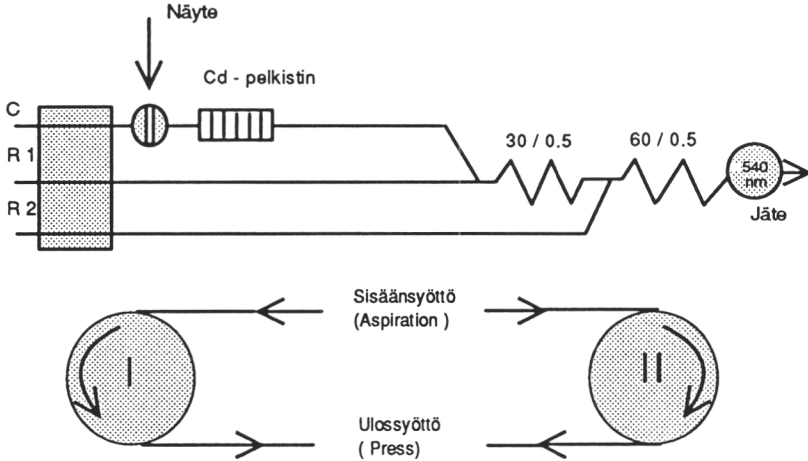
Morris, A. W. & Riley, J.P. 1963. Anal. Chim. Acta 29: 272 - 279.

Ruzicka, J. & Hansen, E. H. Flow Injektion Analysis. Wiley-Interscience.

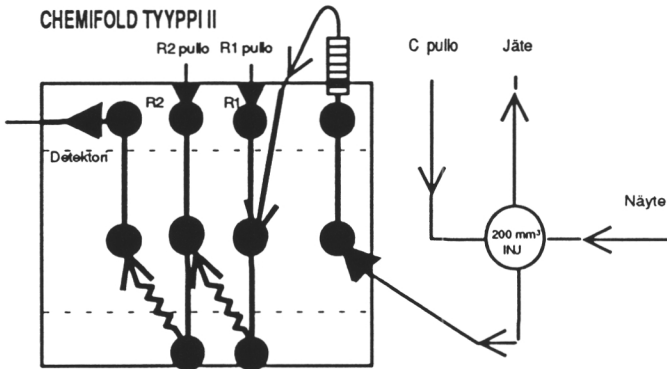
Swedish Standard Method SIS 028133.

Tecator Application Note. 1983. ASN 62-03/83.

Liite 1.
NITRAATIN JA NITRIITIN SUMMAN MÄÄRITTÄMINEN
VESINÄYTTEISTÄ FIA-ANALYSAATTORILLA
Määritys-alue: 50 - 1000 µg / dm³ NO₃ - N

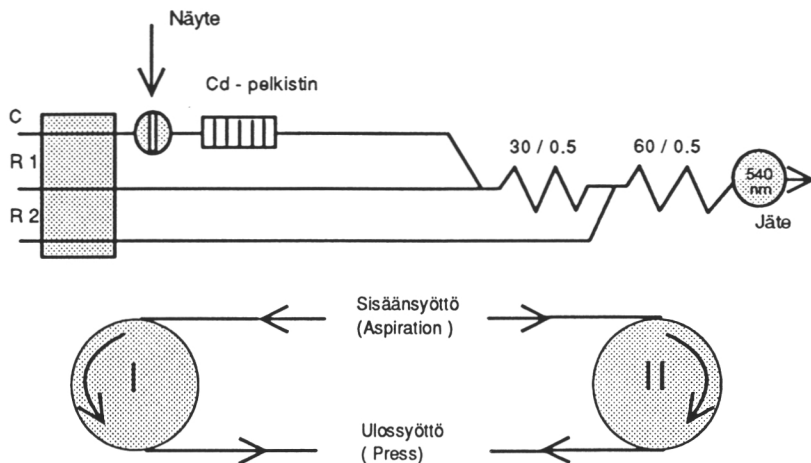


Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli	Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli
I : 1	valk. / valk.	C - pullo	Injektori	II : 1	oranssi / valk.	R1 - pullo	R1
I : 2	valk. / valk.	Injektori	Jäte	II : 2	oranssi / valk.	R2 - pullo	R2
I : 3				II : 3			
I : 4				II : 4			

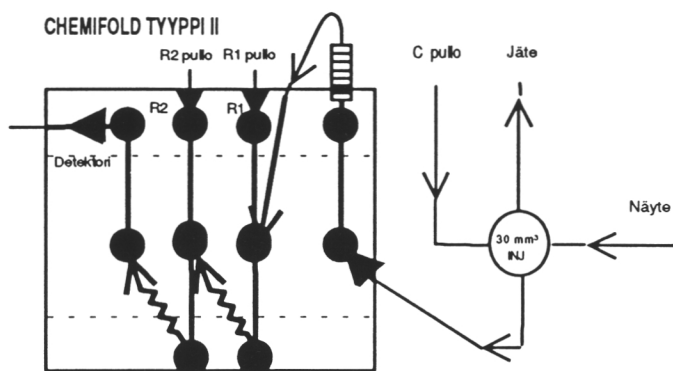


T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	T _(inj)	Moodi
6	0	0	0	2	1
Aika 1	Aika 2	Aika 1	Aika 2	x 10	No
s	s	s	s	s	

Liite 2.

NITRAATIN JA NITRIITIN SUMMAN MÄÄRITTÄMINEN
VESINÄYTTEISTÄ FIA-ANALYSAATTORILLAMääritysalue: 0,5 - 5,0 mg / dm³ NO₃-N

Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli	Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli
I : 1	valk. / valk.	C - pullo	Injektori	II : 1	oranssi / valk.	R1 - pullo	R1
I : 2	valk. / valk.	Injektori	Jäte	II : 2	oranssi / valk.	R2 - pullo	R2
I : 3				II : 3			
I : 4				II : 4			



T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	T _(inj)	Moodi
6	0	0	0	1	1
Aika 1 s	Aika 2	Aika 1 s	Aika 2	x 10 s	No

Totaalitypen (TOT-N) määritys vesinäytteistä FIA-analyssaattorilla

Menetelmä VA12

Johdanto

Määritys perustuu virtausinjektiotekniikkaan. Ennen määritystä näytteessä olevat epäorgaaniset ja orgaaniset typpiyhdisteet hapetetaan alkalisessa liuoksessa kaliumpersulfaatilla nitraatiksi. Hapetus suoritetaan autoklaavissa. Hapetettu näyteliuos injektoidaan kantajaliuokseen (C). Nitraatti pelkistetään nitriitiksi kadmiumpelkistinkolonissa. Nitriitti-ionista muodostetaan sekoituskammiossa happaman sulfaniiliamidin (R1) kanssa diatsoyhdiste, jonka annetaan reagoida N-(1-naftyyli)-etyleenidiamiinin dihydrokloridin kanssa (R2). Muodostuneen purpuranvärisen atsokompleksin intensiteetti mitataan spektrofotometrisesti läpivirtauskyvetin avulla. Tällä menetelmällä vesinäytteistä voidaan suoraan mitata pitoisuuksia välillä 0,1 - 10 mg/dm³ tyypeä. Totaalitypen määritys vesinäytteistä olisi pyrittävä tekemään välittömästi näytteenoton jälkeen, sillä säilyvyys on noin 3 vuorokautta.

Laitteisto

Tecator 5020 FIA-analysaattori
Syöttöventtiili L-100-1, 200 mm³
Chemifold, tyyppi II
Tecator 5023 spektrofotometri
Tecator 5007 automaattinen näytteen­syöttäjä
Tecator 5021 piirturi
Reaktiokolonni RCO2
Autoklaavi
Hapetuspullot

Reagenssit

Sulfaniiliamidi, $C_6H_8N_2O_2S$, p.a.

N-(1-naftyyli)-etyleenidiamiini dihydrokloridi, $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2 HCl$, p.a.

Suolahappo, HCl , 37 %, p.a.

Natriumnitraatti, $NaNO_3$, p.a.

Ammoniumkloridi, NH_4Cl , p.a.

Kadmium rakeita, 0,2 - 2,0 mm, p.a.

Kuparisulfaatti, $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, p.a.

Natriumhydroksidi, $NaOH$, p.a.

Kaliumpersulfaatti, $K_2S_2O_8$, p.a.

Rikkihappo, H_2SO_4 , 96 %, p.a.

Fenolftaleiini, $C_{20}H_{12}O_4$

Etanoli, CH_3CH_2OH , 94,0 %

Liuokset ja standardit

Liuoksia on ultraäänirivistettävä 0,5 - 1 tuntia ennen käyttöä.

Ammoniumkloridiliuos, 5 M NH_4Cl :

Liuotetaan 133,75 g ammoniumkloridia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 500 cm^3 :ksi.

Natriumhydroksidiliuos, 0,24 M $NaOH$:

Liuotetaan 9,6 g natriumhydroksidia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 1000 cm^3 :ksi.

Hapetusliuos:

Liuotetaan 50 g kaliumpersulfaattia 0,24 M $NaOH$ -liuokseen ja täytetään 1000 cm^3 :ksi.

Rikkihappoliuos, 0,5 M H_2SO_4 :

Laimennetaan 28 cm^3 väkevää rikkihappoa 1000 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Fenolftaleiini-indikaattoriliuos, 1,5 mM $C_{20}H_{12}O_4$:

Liuotetaan 0,05 g fenolftaleiinia 75 cm^3 :iin etanolia, ja täytetään 100 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Suolahappoliuos, 1,0 M HCl :

Laimennetaan 86 cm^3 väk. suolahappoa 1000 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Kuparisulfaattiliuos, 10 % CuSO₄:

Liuotetaan 10 g kuparisulfaattia 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Kantajaliuos C:

Keitetään 400 cm³ ioninvaihdettua vettä ja 200 cm³ hapetusliuosta noin 30 minuuttia, jäädytetään ja lisätään 20 cm³ 0,5 M rikkihappoa. Lisätään pisara fenolftaleiini-indikaattoriliuosta ja 0,24 M natriumhydroksidia noin 200 cm³, kunnes saadaan vaaleanpunainen liuos. Lisätään 20 cm³ 5 M NH₄Cl-liuosta ja laimennetaan 1000 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä. Valmistetaan liuos päivittäin.

Reagenssiliuos R1:

Liuotetaan 2,5 g sulfaniiliamidia 40 cm³:iin väkevää suolahappoa ja 300 cm³:iin ioninvaihdettua vettä. Täytetään 500 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Reagenssiliuos R2:

Liuotetaan 0,25 g N-(1-naftyyli)-etyleenidiamiinidihydrokloridia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 500 cm³:ksi. Liuos pitää valmistaa viikottain.

Perusstandardiliuos 1, 200 mg/dm³ N:

Liuotetaan 1,214 g natriumnitraattia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 1000 cm³:ksi.

Välistandardit: 2, 5, 10, 20 ja 30 mg/dm³ N:

Perusstandardia 1 laimennetaan 1 cm³, 2,5 cm³, 5 cm³, 10 cm³ ja 15 cm³ 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Työstandardit: 0,08, 0,2, 0,4, 0,8 ja 1,2 mg/dm³ N:

Laimennetaan välistandardeja 2 cm³ 50 cm³:ksi kantajaliuoksella C. Koska näytteiden valmistuksessa tulee tehtyä joka kerta 2,5-kertainen laimennus, työstandardit kannattaa syöttää laitteeseen myös 2,5-kertaisina eli 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 ja 3,0 mg/dm³.

Kadmiumpelkistinkolonnin valmistus

Ravistellaan 5 - 10 g kadmiumrakeita ensin 1 M suolahapossa minuutin ajan, huuhdellaan useita kertoja ioninvaihdetulla vedellä, ja ravistellaan 10 % CuSO₄-liuoksella. Lopuksi huuhdellaan rakeita useamman kerran ioninvaihdetulla vedellä. Täytetään kolonniputki puhdistetuilla kadmiumrakeilla päivittäin. *Rakeita ja liuoksia pitää käsitellä vetokaapissa, koska kadmium on myrkyllistä.*

Näytteiden esikäsittely

Suodatetaan näytteet ennen hapetusta. Pipetoidaan 20 cm³ näytettä ja 10 cm³ hapetusliuosta korkillisiin hapetuspulloihin ja laitetaan ne autoklaaviin 120 °C:een ja 200 KPa paineeseen 30 minuutin ajaksi. Laitetaan autoklaaviin kontrolliksi 2 standardia (esim. 0,5 ja 1,0 mg/dm³), jotta voidaan todeta hapetuksen onnistuneen. Jäähdytetään näytteet huoneen lämpötilaan. Siirretään hapetetut liukset 50 cm³:n mittapulloihin. Huuhdellaan hapetusastiat pienellä määrällä ioninvaihdettua vettä. Näytteet eivät saa olla sameita. Lisätään 1 - 2 pisaraa fenolftaleiiniliuosta ja 1 M natriumhydroksidia, kunnes saadaan vaaleanpunainen väri. Lisätään 1 cm³ 5 M ammoniumkloridiliuosta, ja laimennetaan 50 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Mittaus

Rakennetaan liitteen 1 mukainen Chemifold II. Pumpataan liuoksia, ja tarkistetaan, ettei systeemissä ole ilmakuplia, erityisesti kadmiumpelkistinkolonissa. Mittausaallonpituus on 540 nm ja perustaso 0. Mittausolosuhteet ovat liitteessä 1. Spektrofotometrin läpivirtauskyvetti on 10 mm. Mittaus tapahtuu piikin korkeuden mukaan.

Tulokset

Laite tulostaa näytteiden pitoisuudet kalibrointikäyrältä, joka on lineaarinen 4 mg/dm³:iin saakka eli näytteessä pitoisuuteen 10 mg/dm³ N. Määritysraja on noin 10 µg/dm³.

Huomautuksia

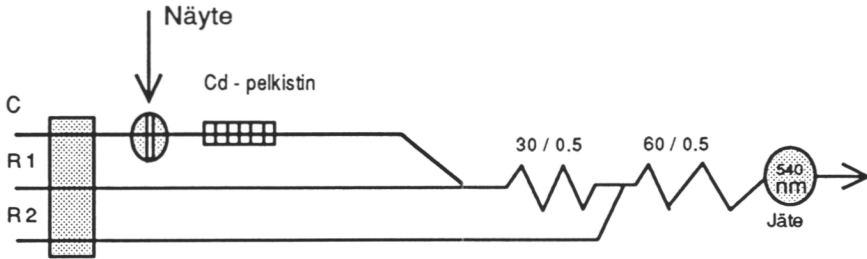
Käytettävät astiat pestään ensin vesijohtovedellä, jonka jälkeen ne pestään 1 M suolahapolla (astioita pidetään muutama tunti suolahapossa), ja huuhdellaan lopuksi 10 kertaa ioninvaihdetulla vedellä.

Kirjallisuus

Tecator Application Note. 1985. ASN 62-04/85.

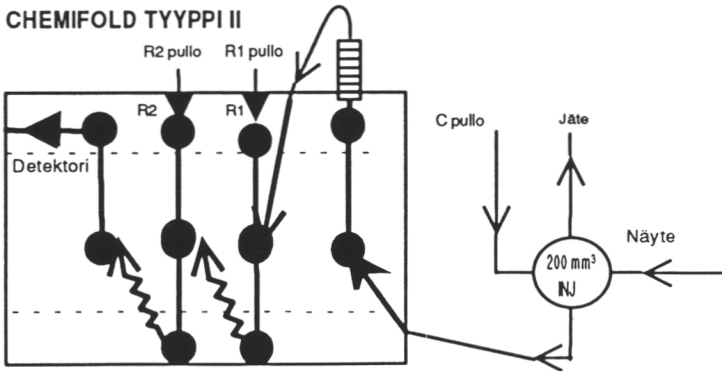
Liite 1.
TOTAALITYYPEN (TOT-N) MÄÄRITTÄMINEN VESINÄYTTEISTÄ
FIA-ANALYSAATTORILLA

Määritysalue: 0,1 - 3,0 mg/dm³ N



Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulosyöttö Puoli	Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulosyöttö Puoli
I : 1	musta / musta	C - pullo	Injektori	II : 1	oranssi / valk.	R1 - pullo	R1
I : 2	valk. / valk.	Injektori	Jäte	II : 2	oranssi / valk.	R2 - pullo	R2
I : 3				II : 3			
I : 4				II : 4			

CHEMIFOLD TYYPI II



T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	T _(inj)	Moodi
9	0	0	0	2	1
Aika 1 _s		Aika 2		x 10 _s No	

Ortofosfaatin (PO₄) määrittäminen vesinäytteistä FIA-analysointilaitteella tinakloridi-menetelmällä

Menetelmä VA13

Johdanto

Virtausinjektio-tekniikkaa hyväksi käyttäen ortofosfaatti-ioneista muodostetaan reagenssien avulla värillinen kompleksi, jonka intensiteetti mitataan spektrofotometrisesti.

Vesinäyte, joka sisältää ortofosfaatti-ioneja injektoidaan kantajaliuokseen (C1) ja yhdistetään toiseen kantajaliuokseen (C2) matriisi-ilmiöiden välttämiseksi. Yhdistetty nestevirta sekoitetaan happaman ammoniummolybdaattiliuoksen (R1) kanssa. Tällöin muodostuu heteropolymolybdofosforihappo, joka pelkistetään fosfomolybdeeniniseksi lisäämällä hapanta tinakloridia (R2). Pelkistetyn heteropolymolybdofosforihapon väri mitataan spektrofotometrisesti aallonpituudella 690 nm käyttäen hyväksi piikin korkeutta. Tällä menetelmällä saadaan mitattua pitoisuuksia välillä 25 - 500 µg/dm³ PO₄-P ja pienin muutoksin myös välillä 0,25 - 5,0 mg/dm³ PO₄-P. Analyysi pitäisi suorittaa mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen, sillä ortofosfaatti-ionien säilyvyys on huono.

Laitteisto

Tecator 5020 FIA-analysointilaitteisto
Syöttöventtiili L-100-1, 200 mm³ (pitoisuusalue 25 - 500 µg/dm³)
Syöttöventtiili L-100-1, 30 mm³ (pitoisuusalue 0,25 - 5,0 mg/dm³)
Chemifold, tyyppi III

Tecator 5023 spektrofotometri
 Tecator 5007 automaattinen näytteensyöttäjä
 Tecator 5021 piirturi

Reagenssit

Ammoniummolybdaatti, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, p.a.
 Tinakloridi, $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, p.a.
 Hydratsiinisulfaatti, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$, p.a.
 Kaliumdivetyfosfaatti, KH_2PO_4 , vedetön, p.a.
 Rikkihappo, H_2SO_4 , väk., p.a.
 Ammoniakkiliuos, 10 % NH_4OH .

Liuokset ja standardit

Liuoksia on ultraääniravistettava 0,5 - 1 tuntia ennen käyttöä.

Kantajaliuos C1:

Ioninvaihdettu vesi

Kantajaliuos C2:

Ioninvaihdettu vesi

Reagenssiliuos R1:

Liuotetaan 5 g ammoniummolybdaattia 300 cm³:iin ioninvaihdettua vettä. Lisätään varovasti sekoittaen 17,5 cm³ väkevää rikkihappoa ja laimennetaan 500 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä. Reagenssi on stabiili useita kuukausia.

Reagenssiliuos R2:

Lisätään varovasti sekoittaen 14 cm³ väkevää rikkihappoa 300 cm³:iin ioninvaihdettua vettä. Liuotetaan 0,1 g tinakloridia ja 1 g hydratsiinisulfaattia tähän liuokseen ja laimennetaan 500 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä. Liuos on käyttökelpoinen noin viikon ajan, kun sitä säilytetään +5 °C:ssa.

Perusstandardiliuos 1, 1000 mg/dm³ PO₄-P:

Liuotetaan 4,393 g kaliumdivetyfosfaattia ioninvaihdettuun veteen ja laimennetaan 1000 cm³:ksi.

Perusstandardiliuos 2, 10 mg/dm³ PO₄-P:

Perusstandardia 1 laimennetaan 1 cm³ 100 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Työstandardit pitoisuusalueelle 25 - 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 50, 100, 250 ja 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

$\text{PO}_4\text{-P}$:

Perusstandardiliuosta 2 laimennetaan 0,5 cm^3 , 1,0 cm^3 , 2,5 cm^3 ja 5,0 cm^3 100 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Työstandardit pitoisuusalueelle 0,25 - 5,0 mg/dm^3 , 0,25, 0,50, 1,0, 2,5 ja 5,0 mg/dm^3 $\text{PO}_4\text{-P}$:

Perusstandardiliuosta 1 laimennetaan 2,5 cm^3 , 5 cm^3 , 10 cm^3 25 cm^3 ja 50 cm^3 100 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä

Näytteiden esikäsittely

Näytteet eivät saa olla sameita, ja ne on tarvittaessa suodatettava 0,45 μm membraanisudattimen läpi.

Mittaus

Rakennetaan liitteen 1 mukainen Chemifold III. Mittausaallonpituus on 690 nm ja perustaso 0. Mittausolosuhteet pitoisuusalueelle 25 - 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ovat liitteessä 1 ja pitoisuusalueelle 0,25 - 5,0 mg/dm^3 liitteessä 2. Spektrofotometrin läpivirtauskyvetin läpimitta on 10 mm. Mittaus tapahtuu piikin korkeuden mukaan.

Tulokset

Laite tulostaa näytteiden pitoisuudet kalibrointisuoralta, joka on ko. mittausalueella lineaarinen. Määritysraja on noin 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ $\text{PO}_4\text{-P}$ ja suhteellinen standardipoikkeama on noin 1 %.

Huomautuksia

- 1 Jos näytteessä on suoloja tai liuenneita molekyylejä pitäisi kantajaliuoksessa ja standardeissa olla vastaavat määrät, jotta välttyttäisiin matriisi-ilmiöiltä.
- 2 Arsenaatin muodossa oleva arseeni häiritsee menetelmää. 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ arsenaattia antaa samanlaisen vasteen kuin noin 30 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ fosfaattia.
- 3 Käytettävät astiat pestään ensin vesijohtovedellä, jonka jälkeen ne pestään 1 M suolahapolla (pitämällä astioita muutama tunti suolahapossa). Lopuksi astiat huuhdellaan 10 kertaa ioninvaihdetulla vedellä.

Kirjallisuus

Murphy, J., Riley, J. P. 1962. *Analytica Chimica Acta* Vol 27: 31 - 36.

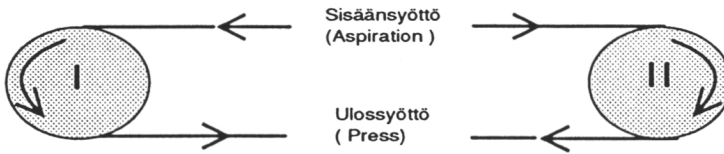
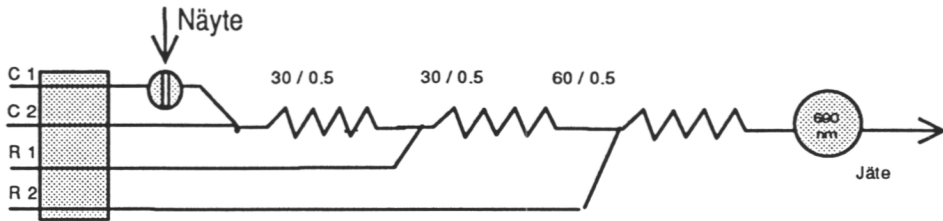
Ruzicka, J. & Hansen, E. H. 1981. *Flow Injektion Analysis*. J. Wiley & Sons.

Standard Methods for examination of water and waste water. 1974. 14th ed. part. 425 E.

Tecator Application Note. 1983. ASN 60-01/83.

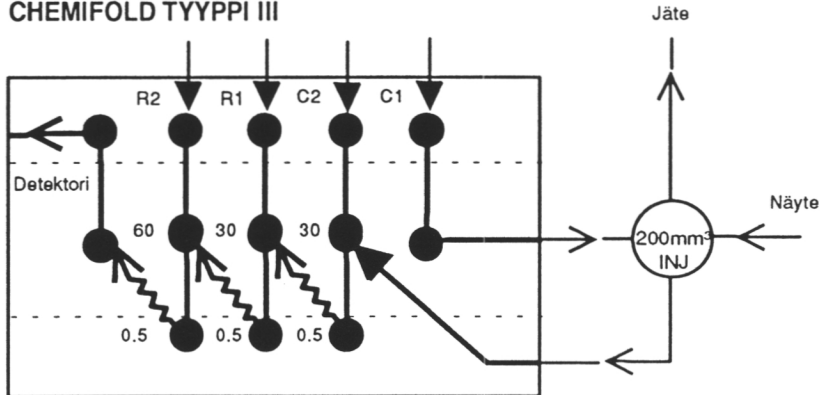
Tecator Application Note. 1983. ASN 60-02/83.

Liite 1.

ORTOFOSFAATIN MÄÄRITTÄMINEN VEDESTÄ FIA-ANALYSAATTORILLA
(TINAKLORIDI - MENETELMÄ)Määritysalue: 25 - 500 $\mu\text{g} / \text{dm}^3 \text{P}$ 

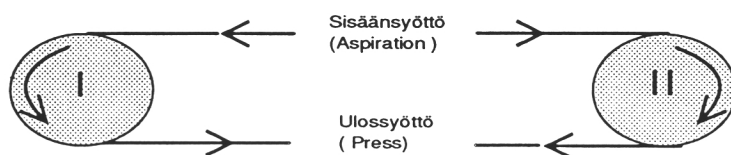
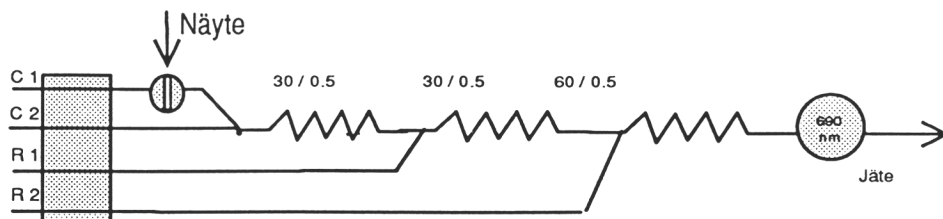
Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli	Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli
I : 1	valk. / valk.	Injektori	Jäte	II : 1	oranssi / valk.	R1 - pullo	R1
I : 2	valk. / valk.	C1 - pullo	C1	II : 2	oranssi / kelt.	R2 - pullo	R2
I : 3	oranssi / kelt.	C2 - pullo	C2	II : 3			
I : 4				II : 4			

CHEMIFOLD TYYPPI III



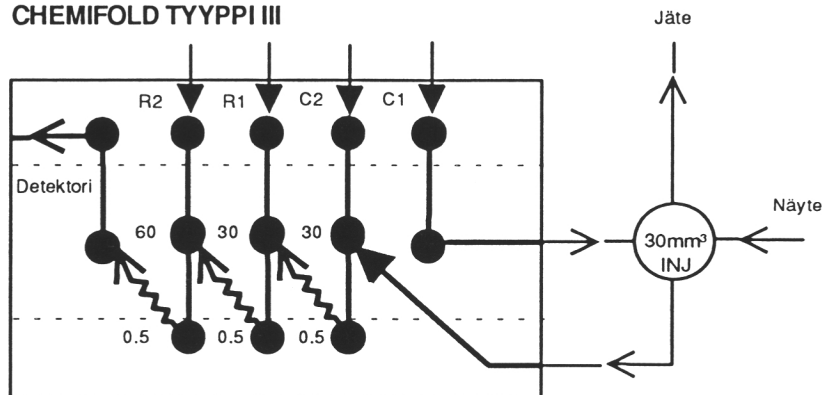
T_1		T_2		T_1		T_2		$T_{(inj)}$	Moodi
4	5	0	0	0	0	0	0	2	1
Aika 1		Aika 2		Aika 1		Aika 2		$\times 10$	No
s		s		s		s		s	

Liite 2.

ORTOFOSFAATIN MÄÄRITTÄMINEN VEDESTÄ FIA-ANALYSAATTORILLA
(TINAKLORIDI - MENETELMÄ)Määritysalue: 0,25 - 5,0 mg / dm³ P

Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli	Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli
I : 1	valk. / valk.	Injektori	Jäte	II : 1	oranssi / valk.	R1 - pullo	R1
I : 2	valk. / valk.	C1 - pullo	C1	II : 2	oranssi / kelt.	R2 - pullo	R2
I : 3	oranssi / kelt.	C2 - pullo	C2	II : 3			
I : 4				II : 4			

CHEMIFOLD TYYPPI III



T ₁		T ₂		T ₁		T ₂		T _(inj)		Moodi
4	5	0	0	0	0	0	0	1	1	
Aika 1		Aika 2		Aika 1		Aika 2		x 10		No
s		s		s		s		s		

Sulfaatin (SO₄) määrittäminen vesinäytteistä FIA-analysointilaitteella

Menetelmä VA14

Johdanto

Menetelmässä käytetään hyväksi virtausinjektio tekniikkaa. Metyylitymoolisinen muodostaa bariumionien kanssa emäksisessä liuoksessa sinisen kompleksin, jonka absorptiokertoimen maksimi on aallonpituudella 620 nm. Kun liuokseen lisätään sulfaatti-ioneja, bariumionit erottuvat kompleksista ja muodostuu bariumsulfaattia, josta seuraa absorptiokertoimen lasku.

Tällä menetelmällä voidaan mitata pitoisuuksia välillä 5 - 30 mg/dm³ ja syöttöventtiiliä vaihtamalla välillä 1 - 10 mg/dm³ SO₄²⁻. Sulfaatti-ionien säilyvyys on noin 7 vrk.

Laitteisto

Tecator 5020 FIA-analysointilaitteisto

Syöttöventtiili, L-100-1, 30 mm³ (pitoisuusalue 5 - 30 mg/dm³)

Syöttöventtiili, L-100-1, 200 mm³ (pitoisuusalue 1 - 10 mg/dm³)

Chemifold, tyyppi II

Tecator 5023 spektrofotometri

Tecator 5007 automaattinen näytteenotto

Tecator 5021 piirturi

Reagenssit

Metyylitymolisinisen natriumsuola, $C_{37}H_{40}N_2Na_4O_{13}S$, p.a.

Suolahappo, HCl, 37 %, p.a.

Bariumkloridi, $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$, p.a.

Natriumhydroksidi, NaOH, p.a.

Etanoli, CH_3CH_2OH , 94,0 %

Natriumsulfaatti, Na_2SO_4 , p.a.

Liukokset ja standardit

Liukoksia on ultraääniravistettava 0,5 - 1 tuntia ennen käyttöä.

Suolahappo, 1 M HCl:

Laimennetaan 86 cm^3 väkevää suolahappoa 1000 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Bariumkloridiliuos, 0,006 M $BaCl_2$:

Punnitaan 0,763 g bariumkloridia ja liuotetaan ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 500 cm^3 :ksi.

Kantajaliuos C:

Ioninvaihdettu vesi

Reagenssiliuos R1:

Punnitaan 58 mg metyylytymolisinistä ja lisätään 3 cm^3 1 M suolahappoa ja 40 cm^3 ioninvaihdettua vettä. Lisätään 7 cm^3 bariumkloridiliuosta ja täytetään 500 cm^3 :ksi 94 %:lla etanolilla.

Reagenssiliuos R2, 0,036 M NaOH 44%:ssa etanolissa:

Punnitaan 0,7199 g natriumhydroksidia ja liuotetaan 234 cm^3 :aan etanolia ja täytetään 500 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Perusstandardiliuos, $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ SO}_4^{2-}$:

Liuotetaan 1,479 g natriumsulfaattia ioninvaihdettuun veteen ja täytetään 1000 cm^3 :ksi.

Työstandardit, 5, 10, 20 ja $30 \text{ mg/dm}^3 \text{ SO}_4^{2-}$:

Laimennetaan perusstandardiliuosta $0,5 \text{ cm}^3$, 1 cm^3 , 2 cm^3 ja 3 cm^3 100 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Näytteiden esikäsitely

Näytteet on suodatettava ennen mittausta.

Mittaus

Rakennetaan liitteen 1 mukainen Chemifold II. Koska R1 ja R2 ovat alkoholiliuoksia, käytetään liuottimia kestäviä pumppuletkuja. Mittausaallonpituus on 620 nm. Mittausalue on 5 - 30 mg/dm³. Spektrofotometrin läpivirtauskyvetin läpimitta on 10 mm. Jos halutaan määrittää pitoisuuksia välillä 1 - 10 mg/dm³, vaihdetaan näytteenäyttöventtiili 200 mm³:ksi.

Monet kationit häiritsevät menetelmää. Häiriöiden poistamiseksi voidaan sijoittaa kationinvaihtohartsikolonni (H⁺-muodossa oleva) injektorin ja "reaktiokammion" väliin. Sopivia ovat esim. Dowex 50x8 tai Merck Ion exchanger I, jotka on laitettu PVC-putkeen, jonka sisähalkaisija on 2 mm ja pituus 5 cm.

Tulokset

Laite tulostaa näytteiden pitoisuudet kalibrointisuoralta, joka on ko. mittausalueella logaritminen. Mittaus tapahtuu piikin korkeuden mukaan. 10 mg/dm³ sulfaattia antaa absorbanssin 150 mV.

Huomautuksia

Käytettävät astiat pestään ensin normaalisti vesijohtovedellä, jonka jälkeen ne pestään 1 M suolahapolla (pitämällä astioita muutama tunti suolahapossa). Lopuksi astiat huuhdellaan 10 kertaa ioninvaihdetulla vedellä.

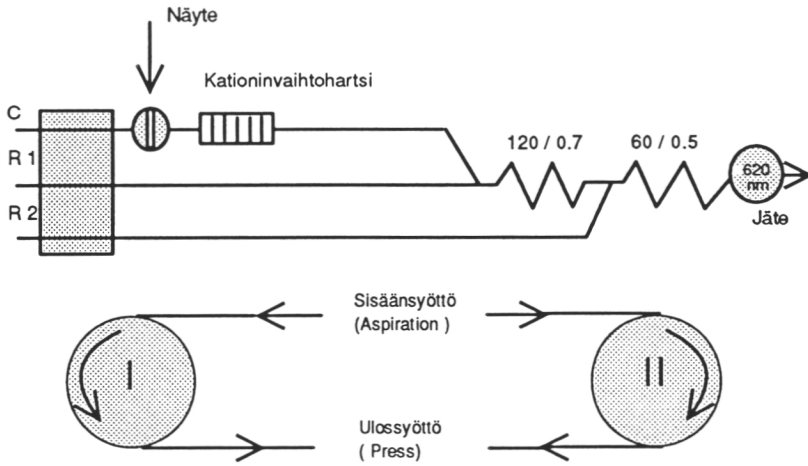
Kirjallisuus

Langer, P. 1983. Diplomarbeit, Inst. f. Anorg. u. Analyt. Chemic., Technical University of Berlin, W.Germany.

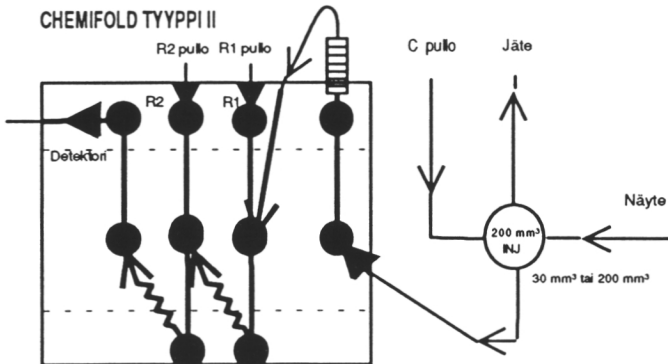
Madsen, B. C. & Murphy, R. J. 1981. Anal. Chem., 53: 1924 - 1926.

Liite 1.

SULFAATIN MÄÄRITTÄMINEN VESINÄYTTEISTÄ FIA-ANLYSAATTORILLA

Määrittäsalue: 1 - 10 mg / dm³ ja 5 - 30 mg / dm³ SO₄

Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli	Letku	Letkun värikoodi	Sisäänsyöttö Puoli	Ulossyöttö Puoli
I : 1	orans. / orans.	C - pullo	Injektori	II : 1	orans. / orans.	R1 - pullo	R1
I : 2	valk. / valk.	Injektori	Jäte	II : 2	orans. / valk.	R2 - pullo	R2
I : 3				II : 3			
I : 4				II : 4			



T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	T _(inj)	Moodi
9	0	0	0	2	1
Aika 1 s		Aika 2		x 10 s	
		Aika 1 s		No	

Alkali- (Na, K) ja maa-alkali- metallien (Mg, Ca) määritykset vesinäytteistä liekki-AAS:lla

Menetelmä VA15

Johdanto

Atomiabsorptiospektrometriassa kuten emissiospektrometriassakin näyte syötetään liekkiin ja atomisoidaan. Atomiabsorptiossa liekin ainoana tehtävänä on muuttaa näyteaerosoli atomihöyryksi, joka voi sitten absorboida onttokatodilampun lähettämää valoa. Valonsäde ohjataan liekin läpi monokromaattoriin ja sieltä edelleen detektorille, joka mittaa sen valon määrän, jonka atomisoitunut alkuaine absorboi liekissä. Absorboituneen valon määrä on suoraan verrannollinen alkuaineen konsentraatioon liekissä.

Menetelmässä esiintyy suhteellisen vähän spektraalisia häiriöitä, koska jokaisella alkuaineella on oma valonlähde. Myös monialkuainelamppuja voidaan käyttää.

Monet metallit voidaan määrittää sumuttamalla näytettä suoraan ilma-asetyleeniliekkiin, jonka lämpötila on noin 2300 °C. Aina liekin lämpötila ei ole riittävän korkea, jotta molekyylit dissosioituisivat atomeiksi, tai sitten dissosioitunut atomi hapettuu heti yhdisteeksi, joka ei dissosioitu liekin lämpötilassa. Tällaisia häiriöitä voidaan vähentää tai poistaa lisäämällä jotakin erityistä alkuainetta tai yhdistettä näytteeseen. Esimerkiksi silikaatin ja alumiinin aiheuttamia häiriöitä kalsiumin ja magnesiumin mittauksessa voidaan poistaa lisäämällä lantaania.

Natriumin mittausta perustuu emissioon, eli liekin tehtävänä on sekä muuttaa aerosoli atomihöyryksi että virittää atomit. Viritystilan purkautuessa atomit emittoivat valoa, jonka intensiteetin avulla voidaan määrittää alkuaineen konsentraatio näytteessä.

Sadevesinäytteissä natriumin ja kaliumin pitoisuudet ovat usein niin alhaisia, ettei niitä saada mitattua ICP-AES:llä, vaan analysointi täytyy suorittaa liekki-AAS:llä.

Laitteisto

Perkin-Elmer 3030-atomiabsorptiospektrometri
Anadex-kirjoitin

Reagenssit

Suolahappo, HCl, 37%, p.a.
Lantaanioksidi, La₂O₃, p.a.
Kaliumkloridi, KCl vedessä, 1000 mg/dm³ K, Titrisol ampulli
Kalsiumkloridi, CaCl₂, 6,5 % HCl:ssä, 1000 mg/dm³ Ca, Titrisol ampulli
Magnesiumkloridi, MgCl₂, 6 % HCl:ssa, 1000 mg/dm³ Mg, Titrisol ampulli
Natriumkloridi, NaCl vedessä, 1000 mg/dm³ Na, Titrisol ampulli
ICP-moniaalkuainestandardiliuos IV (23 alkuainetta n. 6% HNO₃:ssa)
Asetyleeni, C₂H₂, 99,5 %
Paineilma

Liuokset ja standardit

Suolahappo, 2 M HCl:

Laimennetaan 172 cm³ väkevää suolahappoa 1000 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Suolahappo, 0,2 M HCl:

Laimennetaan 100 cm³ 2 M suolahappoa 1000 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Lantaaniliuos, 5% La₂O₃:

Liuotetaan 58,64 g lantaanioksidia 640 cm³:iin 2 M suolahappoa. Suodatetaan liuos ja laimennetaan 1000 cm³:ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Perusstandardiliuos 1, 100 mg/dm³ K, Ca ja Mg :

Pipetoidaan 1000 mg/dm³:n standardeista 10 cm³ kustakin 100 cm³:n mittapulloon ja laimennetaan merkkiin 0,2 M suolahapolla.

Perusstandardiliuos 2, 100 mg/dm³ Na:

Pipetoidaan 1000 mg/dm³:n natriumstandardista 10 cm³ 100 cm³:n mittapulloon ja laimennetaan merkkiin 0,2 M suolahapolla.

Työstandardit K:lle, Ca:lle ja Mg:lle: 0,2, 0,5, 1,0, 3,0 ja 5,0 mg/dm³:

Perusstandardiliuosta 1 pipetoidaan 0,4 cm³, 1 cm³, 2 cm³, 6 cm³ ja 10 cm³ 200 cm³:n mittapulloihin. Lisätään 20 cm³ lantaaniliuosta ja täytetään merkkiin 0,2 M suolahapolla.

Työstandardit Na:lle, 0,1, 0,2 ja 0,5 mg/dm³:

Perusstandardiliuosta 2 laimennetaan 0,2 cm³, 0,4 cm³ ja 1 cm³ 200 cm³:ksi 0,2 M suolahapolla.

Käytetään nollaliuoksena 0,2 M suolahappoa, johon on lisätty 1/10 osaa lantaaniliuosta. Natriumin nollaliuokseen ei lisätä lantaania.

Näytteiden esikäsitely

Kaikki käytettävät astiat on normaalin pesun jälkeen pestävä vielä 1 M suolahapolla ja lopuksi huuhdeltava ioninvaihdetulla vedellä.

Näytteet on suodatettava ennen mittausta. Näytteisiin lisätään kalsiumin ja magnesiumin mittausta varten lantaania. Lisätään 2,5 cm³ lantaaniliuosta 25 cm³:n mittapulloihin ja täytetään näytteellä merkkiin saakka. Jos näyte täytyy laimentaa, niin 2,5 cm³ lantaaniliuosta ja sopiva määrä (esim. 5 cm³) näytettä laimennetaan ioninvaihdetulla vedellä 25 cm³:ksi.

Kaliumin, kalsiumin ja magnesiumin mittaus

- 1 Tarkistetaan, että diskettiasemissa ovat oikeat disketit **Liekki USER** Disk 1-asemassa ja **System disk flame Rev. 47.42** Disk 0-asemassa.
- 2 Kytetään virta spektrofotometriin **POWER ON**.
- 3 Valitaan polttimeksi yksirakopoltin, jossa on pitkä (10 cm) rako. Tarkistetaan, että lasihelmi on paikallaan poltinkammiossa. Kiinnitetään poltin paikoilleen, ja varmistetaan, että se on kunnolla kiinnitetty. Kun poltin on oikein kiinnitetty, niin **DRAIN-** ja **AIR HD-**merkkivalot palavat.
- 4 Avataan kohdeimurin pelti.
- 5 Avataan paineilman päähana (sininen vipu) ja sivuhana. Tarkistetaan, että syötöpaine on 4 kg/cm³.

- 6 Avataan asetyleenipullon päähana ja sivuhana. Tarkistetaan, että syöttöpaine on 0,7 bar.
- 7 Varataan kahteen dekanterilasiin ioninvaihdettua vettä.
- 8 Nostetaan **FUEL**-vipu ylös, ja sytytetään liekki painamalla **IGNITE**-nappia. Laitetaan näytteensyöttöletku heti veteen, kun liekki syttyy.
- 9 Säädä kaasuvirtaukset laitteessa olevista säätöruuveista:
OXIDANT FLOW (paineilma) **40**:een
FUEL FLOW (asetyleeni) **12**:ta.
- 10 Painetaan **USER INDEX**-näppäintä, ja kutsutaan muistista määritettävä alkuaine valitsemalla mitattavan alkuaineen numero ja painamalla **RECALL**.
- 11 Painetaan **PROG**-näppäintä, ja laitetaan alkuainelamppu **HCL**-pistorasiaan. Lampun täytyy lämmetä noin 10 minuuttia ennen energia-arvon säätöä.
- 12 Asetetaan mitattavalle alkuaineelle oikea raon leveys **SLIT**-nappulasta (**NORMAL**-puolelta).
- 13 Säädä mitattavalle alkuaineelle karkea aallonpituus **WAVELENGTH**-nappulan **COARSE** -nupista (sisempi).
- 14 Painetaan **SET UP**. Tehdään ensin lampun säteen hienosäätö siten, että kahdesta lampun säätöruuvista etsitään maksimienergielukema. Painetaan **GAIN**.
- 15 Tehdään seuraavaksi aallonpituuden hienosäätö **WAVELENGTH**-nappulan **FINE**-nupista (ulompi) siten, että energiapylväs on maksimissaan. Painetaan **GAIN**. Tarkistetaan, että energialukema vastaa taulukossa 1 annettua lukua.
- 16 Painetaan **CONT**-näppäintä, ja nollataan vedellä painamalla **AUTOZERO**. Käännetään sen jälkeen polttimen oikeanpuoleista säätöruuvia (vertical) vasemmalle, kunnes **CONT**:in lukema pysyy samana.
- 17 Painetaan **DISP GRAPH**-näppäintä, ja nollataan vedellä painamalla **AUTOZERO**. Säädetään polttin oikealle korkeudelle. Käännetään polttimen oikeanpuoleista säätöruuvia ensin oikealle, kunnes käyrä nousee, ja sitten vasemmalle kunnes käyrä laskee takaisin viivalle. Tämän jälkeen säätöruuvia käännetään vielä alkuainekohtaisesti taulukossa 1 esitetyllä tavalla. Nollataan vielä painamalla **CONT**- ja **AUTOZERO**-näppäimiä.

- 18 Injektoidaan kunkin alkuaineen vahvinta standardia, ja etsitään käyrän maksimi-kohta kullekin alkuaineelle säätämällä polttimen asentoa sekä polttimen vasemmanpuoleisesta **in/out** että sivussa olevasta säätöruuvista **rotation**. Kalsiumin ja magnesiumin kohdalla kaasujen säätöä tehdään myös **FUEL FLOW**-nupista. Tarkistetaan, että standardi näyttää samaa absorbanssia kuin taulukossa 1.
- 19 Painetaan **PROG**-näppäintä, ja syötetään standardien pitoisuudet kolmella desimaalilla kohtiin 13 - 20.
- 20 Kalibroidaan spektrofotometri injektoimalla ensin nollaliuosta ja painamalla **AUTOZERO**. Injektoidaan standardia 1 ja painetaan **STD1**, injektoidaan standardia 2 ja painetaan **STD2** ja jne. Painetaan lopuksi **DISP CALIB**-näppäintä, jolloin saadaan piirrettyä kalibrointisuora.
- 21 Seuraavaksi tarkistetaan kalibroinnin oikeellisuus. Painetaan **DISP GRAPH**. Injektoidaan kontrollinäytettä ja painetaan **READ**-näppäintä, jolloin laite tulostaa pitoisuuden. Tarkistus suoritetaan usealla kontrollinäytteellä. Tarvittaessa on tehtävä uusi kalibrointi.
- 22 Seuraavaksi voidaan mitata näytteet. Injektoidaan mitattavaa näytettä. Painetaan **PRINT**-näppäintä (valo sammuu). Näppäillään näytteen numero, ja painetaan uudelleen **PRINT** (valo syttyy) sekä **READ**, jolloin laite mittaa näytteen alkuainepitoisuuden. Laite jatkaa näytteiden numerointia juoksevasti. Haluttaessa mitata näytteet useammalla toistolla painetaan **PROG**-näppäintä, jolloin kohtaan 6 voidaan antaa toistomittausten lukumäärä esim. **2** ja **AVG&SD&CV**.
- 23 Kun mittaukset lopetetaan, painetaan **PROG**. Laitetaan kohtaan 2 lampun virta **0**, ja painetaan **ENTER**.
- 24 Sammutetaan liekki kääntämällä **FUEL**-vipu alas, ja otetaan näytteensyöttöletku pois vedestä.
- 25 Laitetaan asetyleenipullon päähana kiinni ja **FUEL**-vipu ylös. Odotetaan, kunnes asetyleenipullon mittarit näyttävät nollaa, jonka jälkeen sivuhana suljetaan ja laitetaan **FUEL**-vipu alas.
- 26 Laitetaan paineilman päähana kiinni. Odotetaan, että mittarit näyttävät nollaa, ja suljetaan sivuhana.
- 27 Laitetaan spektrofotometrin **POWER**-kytkin **OFF**-asentoon, ja printteri pois päältä.
- 28 Laitetaan kohdeimurin pelti kiinni.

Tarkemmat mittausolosuhteet kullekin alkuaineelle

Kaliumin mittausolosuhteet

Kaliumin määrittämiseen voidaan käytetään kahta eri aallonpituutta.

- 1 Aallonpituus: 766,5 nm
Paras mittausalue: 0,5 - 2 mg/dm³
Kvantitatiivinen raja: 0,0043 mg/dm³
Lamppu: K-onttokatodilamppu (11 mA)
Rako: 0,7 nm
Liekki: ilma-asetyleeni, hapettava
- 2 Aallonpituus : 769,9 nm
Paras mittausalue: 0,5 - 2 mg/dm³
Kvantitatiivinen raja: 0,083 mg/dm³
Lamppu: K-onttokatodilamppu (11 mA)
Rako: 0,7 nm
Liekki: ilma-asetyleeni, hapettava

Kalsiumin mittausolosuhteet

Aallonpituus: 422,7 nm
Paras mittausalue: 1 - 4 mg/dm³
Kvantitatiivinen raja: 0,092 mg/dm³
Lamppu: Ca-Mg-onttokatodilamppu (15 mA)
Rako: 0,7 nm
Liekki: ilma-asetyleeni, hapettava

Magnesiumin mittausolosuhteet

Aallonpituus: 285,2 nm
Paras mittausalue: 0,1 - 0,4 mg/dm³
Kvantitatiivinen raja: 0,0078 mg/dm³
Lamppu: Ca-Mg-onttokatodilamppu (10 mA)
Rako: 0,7 nm
Liekki: ilma-asetyleeni, hapettava

Kun poltin käännetään poikittain, saadaan standardisuora ajettua 3 mg/dm³ asti.

Taulukko 1.

Alkuaine	Polttimen oik. puoleisen säätöruuvien kääntäminen	Standardi mg/dm ³	Absorbanssi	Energia
K ₇₆₆	hiukan maks. vastapäiv.	1	0,356	54
K ₇₇₀	hiukan maks. vastapäiv.	3	0,525	54
Ca	hiukan maks. vastapäiv.	3	0,448	56
Mg	hiukan maks. vastapäiv.	0,2	0,395	48

Natriumin määrittäminen

Natriumin mittaus perustuu emissioon, ja poikkeaa jonkin verran edellä esitetystä. Käynnistetään laite ja sytytetään liekki kuten edellä (kohdat 1 - 11).

- 1 Valitaan emissio menetelmä painamalla **PROG**-näppäintä, ja valitsemalla Technique-kohdasta **EMISSION**.
- 2 Asetetaan oikea raon leveys ja aallonpituus.
- 3 Painetaan **CONT**, ja nollataan vedellä painamalla **AUTOZERO**. Syötetään vahvinta standardia, ja painetaan **GAIN**. Säädetään tarkka aallonpituus. Jos lukema menee yli asteikon, painetaan **GAIN**.
- 4 Säädetään seuraavaksi polttimen korkeus siten, että saadaan maksimilukema. Painetaan **GAIN**.
- 5 Painetaan **DISP GRAPH**-näppäintä. Syötetään nollaliuosta, ja painetaan **AUTOZERO**.

Jatketaan kohdasta 19, kuten kaliumin, kalsiumin ja magnesiumin mittauksessa.

Natriumin mittausolosuhteet

Aallonpituus: 589,0 nm
 Paras mittausalue: 0,2 - 1 mg/dm³
 Kvantitatiivinen raja: 0,02 mg/dm³
 Lamppu: Na-onttokatodilamppu
 Rako: 0,2 mm
 Liekki: ilma-asetyleeni

Tulokset

Laite tulostaa jokaisesta näytteestä absorbanssit ja niiden perusteella lasketut konsentraatiot.

Huomautuksia

- 1 Polttimo pestään päivittäin harjan kanssa, ja huuhdotaan hyvin ioninvaihdetulla vedellä.
- 2 Näytteensyöttöletku puhdistetaan ohuella kuparilangalla.

Kirjallisuus

Lindsjö, O. & Riekkola, M. 1976. Atomiabsorptiospektrometria.

Perkin-Elmer Model 3030 Atomic Absorption Spectrophotometer Instructions Manual.

Perkin-Elmer Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry.

Standard methods for determination of water and wastewater. 1985. 16th Ed. pp. 151 - 162.

Hiven- ja raskasmetallien (Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb ja Zn) määritykset vesinäytteistä AAS-grafiittiuunilla

Menetelmä VA16

Johdanto

Menetelmässä näyte pipetoidaan grafiittiputkeen, joka kuumennetaan näytteen atomisoimiseksi. Putken sisällä on ns. L'vov:n Platform. Se on pieni pyrolyyttisestä grafiitista valmistettu levy. Sen tehtävänä on eristää näyte putken seinämistä, ja täten aikaansaada toistettavampi atomisaatio epäsuoran kuumennuksen kautta. Platform kuumenee pääasiassa putken seinämistä tulevasta säteilystä.

Nostamalla uunin lämpötilaa asteittain suoritetaan näytteen kuivaus, matriisin terminen hajoitus, atomisointi, putken puhdistus ja jäähdytys. Kuivauksen ja matriisin terminen hajoituksen aikana inertti argonkaasu virtaa putken läpi. Argon toimii sekä suojakaasuna estäen kuumien grafiittiosien palamisen että huuhtelukaasuna poistaen liuotin- ja matriisihöyryt. Pääasiallisin ero liekki-AAS:ään on, että häiritsevät matriisikomponentit poistetaan ennen atomisointia ja atomisointi tapahtuu inertissä kaasukehässä. Atomisoinnin ajaksi argonkaasun virtaus pysäytetään.

Deuteriumlamppua käytetään taustankorjaukseen. Deuteriumlampun ja onttokatodilampun säteilyä johdetaan vuorotellen grafiittiuunin läpi. Molemmat säteet tulevat monokromaattorin läpi kuljettuaan samalle detektorille. Detektorina on valomonistinputki, joka muuttaa energian sähköiseksi signaaliksi.

Grafiittiuunilla saadaan mitattua pienempiä pitoisuuksia kuin liekki-AAS:lla ja ICP-emissiospektrometrillä. Määritettävät pitoisuudet ovat luokkaa $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ilman esikon-

sentrointia. Menetelmän toistettavuus on noin 2 - 4 %. Sadevesinäytteille ei tarvitse käyttää näissä määrittäyksissä matriisin modifiointia.

Koska grafiittiuunilla mitataan erittäin pieniä pitoisuuksia, on työskentelyn oltava erittäin huolellista ja tarkkaa. Pääasiallisin virhelähde on kontaminaatio. Kontaminaatiolähteitä ovat käytettävä vesi, reagenssit, astiat, muoviset pipetinkärjet (Zn, Fe, Cd) ja huoneilma (Mg, Na, Ca, Si, Al, Zn).

Laitteisto

Perkin-Elmer 3030 -atomiabsorptiospektrofotometri
 Perkin-Elmer HGA-400 -grafiittiuuni
 Perkin-Elmer HGA-400 -grafiittiuunin ohjelmointiyksikkö
 Perkin-Elmer AS-40 -näytteensyöttäjä
 Perkin-Elmer AS-40 -näytteensyöttäjän ohjausyksikkö
 Perkin-Elmer EDL -virtalähde
 Anadex -kirjoitin
 Hamilton Microlab 1000 -laimennuslaite
 Pyro/platform -grafiittiputket

Reagenssit

Alumiinikloridi, AlCl_3 vedessä, 1000 mg/dm^3 Al, Titrisol ampulli
 Kadmiumkloridi, CdCl_2 vedessä, 1000 mg/dm^3 Cd, Titrisol ampulli
 Kuparikloridi, CuCl_2 vedessä, 1000 mg/dm^3 Cu, Titrisol ampulli
 Lyijynitraatti, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ vedessä, 1000 mg/dm^3 Pb, Titrisol ampulli
 Mangaanikloridi, MnCl_2 vedessä, 1000 mg/dm^3 Mg, Titrisol ampulli
 Rautakloridi, FeCl_3 15 % HCl:ssa, 1000 mg/dm^3 Fe, Titrisol ampulli
 Sinkkikloridi, ZnCl_2 0,06 % HCl:ssa, 1000 mg/dm^3 Zn, Titrisol ampulli
 ICP-monialkuainestandardiliuos I (19 alkuainetta n. 6 % HNO_3 :ssa) SPECTRASCAN, alkuainestandardi AAS-mittauksiin
 Typpihappo, 65 % HNO_3 , suprapur
 Argonkaasu, Ar, 99,998 %

Liuokset ja standardit

Typpihappo, 0,2 % HNO_3 :

Laimennetaan 3 cm^3 65 % typpihappoa (suprapur) 1000 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Perusstandardiliuos 1, 10 mg/dm³ Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb ja Zn:

Pipetoidaan 1 cm³ kustakin 1000 mg/dm³ standardista 100 cm³:n mittapulloon ja täytetään merkkiin 0,2 % typpihapolla.

Perusstandardiliuos 2, 100 µg/dm³ Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb ja Zn:

Perusstandardiliuosta 1 pipetoidaan 1 cm³ 100 cm³:n mittapulloon ja täytetään merkkiin 0,2 % typpihapolla. Tästä laimennetaan mittauksissa käytetyt työstandardit.

Työstandardit 0,5, 1, 3, 5, 15 ja 30 µg/dm³:

Perusstandardiliuosta 2 pipetoidaan 500 mm³, 1 cm³, 3 cm³, 5 cm³, 15 cm³ ja 30 cm³ 100 cm³:n mittapulloihin ja täytetään merkkiin 0,2 % typpihapolla. Työstandardit valmistetaan kerran viikossa.

Nollaliuoksena kaikissa määrityksissä käytetään 0,2 % typpihappoa. Mittaustasoa kontrolloidaan ICP-monialkuainestandardista ja SPECTRASCAN-alkuainestandeista tehdyillä sopivilla laimennoksilla.

Näytteiden esikäsittely

Käytettävät astiat on normaalipesun jälkeen vielä pestävä laimealla typpihapolla (seisotus yli yön) sekä huuhdeltava 10 kertaa ioninvaihdetulla vedellä ja lopuksi 0,2 %:lla suprapur typpihapolla. Suprapur typpihappoa lisätään 100 mm³ 50 cm³:iin näytettä. Standardit ja tarvittavat laimennokset tehdään laimennuslaitteella.

Mittaus

- 1 Tarkistetaan, että diskettiasemissa ovat oikeat disketit **HGA user Disk 1**-asemassa ja **HGA 47.42 Disk 0**-asemassa.
- 2 Valitaan oikea lamppu, ja onttokatodilamppu yhdistetään HCL-pistorasiaan, mutta EDL-lamppu sen omaan virtalähteeseen, joka kytketään myös päälle. Virtalähteestä säädetään lampun virraksi 2/3 ohjearvosta. Lampun täytyy lämmitä noin 15 minuuttia ennen energia-arvon säätämistä.
- 3 Kytketään virta näytteensyötön ohjausyksikköön **AS-40 POWER ON**.
- 4 Laitetaan spektrofotometriyksikkö päälle **POWER ON**.
- 5 Avataan argonpullon päänhana ja sivuhana. Tarkistetaan, että syöttöpaine on 3 - 3,5 bar.

- 6 Käynnistetään HGA-400-grafiittiuunin ohjelmointiyksikkö **POWER ON**.
- 7 Avataan jäähdytysvesihana.
- 8 Painetaan **USER INDEX** -näppäintä, ja kutsutaan muistista määritettävä alkuaine valitsemalla mitattavan alkuaineen numero ja painamalla **RECALL**.
- 9 Asetetaan mitattavalle alkuaineelle karkea aallonpituus **WAVELENGTH**-nappulan **COARSE**-nupista (sisempi), ja oikea raon leveys **SLIT**-nappulasta (**NORMAL**-puolelta).
- 10 Painetaan **PROG**-näppäintä. Syötetään standardien pitoisuudet kohtiin 13 - 20, sekä kohtaan 7 (**TIME**) mitattavan alkuaineen atomisaatioaika (uuniohjelmassa olevan vaiheen 3 kohdalta pitoaika-riviltä).
- 11 Painetaan **SET UP**. Tehdään lampun hienosäätö siten, että kahdesta lampun säätöruuvista etsitään maksimilukema. Painetaan **GAIN**.
- 12 Tehdään seuraavaksi aallonpituuden hienosäätö **WAVELENGTH**-nappulan **FINE**-nupista (ulompi) siten, että energiapylväs on maksimissaan. Painetaan **GAIN**. Tarkistetaan, että energialukema vastaa taulukossa 1 annettua lukua.

Taulukko 1.

Alkuaine	Energia	Lampun virta (mA)
Cu	58	10
Fe	46	30
Al	58	18
Mn	34	10
Zn	52	10
Cd	50	4
Pb	63	8

- 13 Painetaan **PROG**-näppäintä, ja valitaan Technique-kohdasta **AA**-mittaus.
- 14 Painetaan **CONT**, ja säädetään lukuarvo mahdollisimman pieneksi uunin vasemmalla puolella olevasta korkeuden säätöruuvista. Painetaan **AUTOZERO**.
- 15 Painetaan uudestaan **PROG**, ja valitaan Technique-kohdasta taustankorjausmenetelmä **AA-BG**.
- 16 Painetaan **DISP GRAPH**.

- 17 Syötetään mitattavan alkuaineen lämpötilaohjelma HGA-400-ohjelmointiyksikköön. Lämpötilaohjelmassa näyte ensin kuivataan (vaihe 1), poistetaan häiritsevät komponentit (vaihe 2), tutkittava alkuaine atomisoidaan (vaihe 3), puhdistetaan grafiittiputki (vaihe 4) ja lopuksi grafiittiputki jäädytetään (vaihe 5). Laitetaan ensin kaikki tarvittavat tiedot vaiheen 1 sarakkeeseen. Painetaan **STEP**-näppäintä, jonka jälkeen voidaan näppäillä kaikki tarvittavat tiedot vaiheen 2 sarakkeeseen jne. Syötettävät tiedot löytyvät jäljempää kunkin alkuaineen kohdalta.
- 18 Laitetaan oikea atomisointilämpötila (= vaiheen 3 lukuarvo) mitattavalle alkuaineelle painamalla HGA-400-ohjelmointiyksikössä **TEMP**, näppäillään lämpötila ja **ENTER**. Valitaan grafiittiuuniyksiköstä vastaava atomisaatiolämpötila-alue (<1000: 800 - 1000 °C, <1500: 1000 - 1500 °C tai <3000: 1500 - 3000 °C).
- 19 Kalibroidaan grafiittiuunin atomisointilämpötila. Vapautetaan lukitus uuniyksikössä olevasta **CAL**-potentiometrissä. Painetaan **MANUAL TEMP** -näppäintä uunin ohjelmointiyksikössä. Käännetään potentiometriä, kunnes sen yläpuolella oleva punainen ja vihreä valo palavat yhtäaikaan. Lukitaan potentiometri.
- 20 Painetaan **STAND BY** -nappia näytteensyötön ohjausyksikössä. Säädetään käsin ja peiliä apuna käyttäen näytteensyöttökapillaarin kärki oikealle paikalle grafiittiputkeen vaakatasossa ja korkeussuunnassa.
- 21 Laitetaan piirturi päälle **POWER ON**.
- 22 Seuraavaksi ohjelmoidaan näytteensyöttäjän tarvitsemat tiedot AS-40 -ohjausyksikköön painamalla **STAND BY** -näppäintä:
- 23 Laitetaan standardien lukumäärä painamalla **#STDS** -näppäintä ja **3** (maksimimäärä).
- 24 Valitaan tarvittaessa menetelmä painamalla **METHOD #** -näppäintä. Oletusarvona on menetelmä 1, jossa ensin määritetään standardisuora, jonka avulla mitataan tutkittavat näytteet. Jos näytteiden mittauksissa käytetään standardin lisäysmenetelmää, niin voidaan valita menetelmä 2, jossa standardin lisäys tehdään näytteeseen ennen injektointia tai menetelmä 3, jossa standardi lisätään suoraan uuniin näytteen jälkeen.
- 25 Laitetaan viimeisen mitattavan näytteen numero painamalla **LAST SAMPLE** -näppäintä, ja antamalla ko. numero.

- 26 Syötetään injektoitava näytetilavuus painamalla **SAMPLE VOLUME** -näppäintä ja antamalla **20**.
- 27 Laitetaan standardit kohtiin S1, S2 ja S3 sekä nollaliuos kohtaan AZ näytekiekkolla 1. Varsinaiset näytteet laitetaan numeroituihin paikkoihin. Näytekiekkoja 2 ja 3 käytetään vastaavasti menetelmissä 2 ja 3. Painamalla **RESET**-näppäintä AS-40 -ohjausyksikössä saadaan näytekaruselli aloituspaikkaan (AZ), jos se ei jo ole siellä.
- 28 Analysointi voidaan aloittaa ja tarvittaessa keskeyttää painamalla **START/STOP** -näppäintä AS-40 -ohjausyksikössä.
- 29 Kun mittaukset lopetetaan, painetaan **PROG**. Laitetaan kohtaan 2 (lampun virta) **0**, ja painetaan **ENTER**.
- 30 Suljetaan vesihana, ja laitetaan HGA-400-ohjausyksikössä **POWER OFF**.
- 31 Suljetaan argon pullon päähana.
- 32 Kytetään kirjoitin, spektrofotometri- ja AS-40 -yksiköt pois päältä.
- 33 Jos EDL-virtayksikkö (Pb- ja Cd-määrityksissä) on ollut käytössä, laitetaan myös se pois päältä.

Tarkemmat mittausolosuhteet kullekin alkuaineelle.

Alumiinin määrittäminen

Työstandardit: 5, 15 ja 30 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
 Aallonpituus: 309,3 nm
 Rako: 0,7 nm
 Lamppu: Al-onttokatodilamppu
 Deuterium taustankorjaus
 Kvantitatiivinen raja: 0,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

Uuniohjelma:					
Vaihe	1	2	3	4	5
Lämpötila (°C)	130	1200	2400	2650	20
Nousuaika (s)	20	10	0	1	15
Pitoaika (s)	25	30	3	4	1
Argon pysäytys			x		
Mittaus			x		

Kuparin määrittäminen

Työstandardit: 1, 3, 5, 15 ja 30 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
 Aallonpituus: 324,8 nm
 Rako: 0,7 nm
 Lamppu: Cu-onttokatodilamppu
 Deuterium taustankorjaus
 Kvantitatiivinen raja: 0,7 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

Uuniohjelma:					
Vaihe	1	2	3	4	5
Lämpötila (°C)	130	1200	2400	2650	20
Nousuaika (s)	20	10	0	1	15
Pitoaika (s)	25	15	5	3	1
Argon pysäytys			x		
Mittaus			x		

Sinkin määrittäminenTyöstandardit: 0,5, 1 ja 3 µg/dm³

Aallonpituus: 213,9 nm

Rako: 0,7 nm

Lamppu: Zn-onttokatodilamppu

Deuterium taustankorjaus

Kvantitatiivinen raja: 0,2 µg/dm³

Uuniohjelma:					
Vaihe	1	2	3	4	5
Lämpötila (°C)	130	450	1550	2650	20
Nousuaika (s)	20	10	0	1	15
Pitoaika (s)	25	15	5	3	1
Argon pysäytys			x		
Mittaus			x		

Raudan määrittäminenTyöstandardit: 5, 15 ja 30 µg/dm³

Aallonpituus: 248,3 nm

Rako: 0,2 nm

Lamppu: Fe-onttokatodilamppu

Deuterium taustankorjaus

Kvantitatiivinen raja: 2 µg/dm³

Uuniohjelma:					
Vaihe	1	2	3	4	5
Lämpötila (°C)	130	1300	2500	2650	20
Nousuaika (s)	20	10	0	1	15
Pitoaika (s)	25	15	5	5	1
Argon pysäytys			x		
Mittaus			x		

Mangaanin määrittäminenTyöstandardit: 1, 5 ja 15 µg/dm³

Aallonpituus: 279,5 nm

Rako: 0,2 nm

Lamppu: Mn-onttokatodilamppu

Deuterium taustankorjaus

Kvantitatiivinen raja: 0,5 µg/dm³

Uuniohjelma:					
Vaihe	1	2	3	4	5
Lämpötila (°C)	130	1050	2050	2650	20
Nousuaika (s)	20	10	0	1	15
Pitoaika (s)	25	15	4	3	1
Argon pysäytys			x		
Mittaus			x		

Lyijyn määrittäminenTyöstandardit: 1, 3, 5 ja 15 µg/dm³

Aallonpituus: 283,3 nm

Rako: 0,7 nm

EDL-lamppu

Deuterium taustankorjaus

Kvantitatiivinen raja: 0,5 µg/dm³

Uuniohjelma:					
Vaihe	1	2	3	4	5
Lämpötila (°C)	130	450	1800	2650	20
Nousuaika (s)	20	10	0	1	15
Pitoaika (s)	25	10	3	3	1
Argon pysäytys			x		
Mittaus			x		

Kadmiumin määrittäminenTyöstandardit: 0,5, 1 ja 3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

Aallonpituus: 228,8 nm

Rako: 0,7 nm

EDL-lamppu

Deuterium taustankorjaus

Kvantitatiivinen raja: 0,05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ **Uuniohjelma:**

Vaihe	1	2	3	4	5
Lämpötila (°C)	130	300	1400	2650	20
Nousuaika (s)	20	10	0	1	15
Pitoaika (s)	25	15	3	3	1
Argon pysäytys			x		
Mittaus			x		

Elektrodittomien purkauslamppujen (EDL) käyttö

Helposti haihtuvien alkuaineiden, kuten lyijyn ja kadmiumin, määrityksissä käytetään EDL-lamppuja. Lampun intensiteetti on 5 - 10 -kertainen tavalliseen onttokatodilamppuun verrattuna. Määritysherkyys ja toteamisrajat ovat myös paremmat.

EDL-lamput tarvitsevat erillisen virtalähteen. Meillä on käytössä kaksikanavainen virtalähde. Tällöin toista lamppua voidaan käyttää mittaukseen sillä aikaa, kun toista lamppua lämmitetään.

Elektrodittomien purkauslamppujen käyttäminen on yhtä helppoa kuin onttokatodilamppujen käyttö. Lamppu laitetaan telineeseen, ja yhdistetään sopivalla kaapelilla virtalähteeseen, joka kytketään päälle. Virtalähteestä säädetään lampun virraksi 2/3 ohjearvosta:

Ohjearvo (mA)	Asetettu arvo (mA)
Pb 10	8
Cd 5	4

Lampun annetaan lämmitä noin 15 minuuttia ennen mittauksen aloittamista.

L'vov platformin asentaminen grafiittiputkeen

- 1 Asetetaan platform sille tarkoitettuun asennustyökaluun siten, että näytekolo on alaspäin (työkalun kanssa vastakkain).
- 2 Pidetään grafiittiputkea vaakasuorassa siten, että urat ovat ylhäällä ja näytteen- syöttöreikä alhaalla.
- 3 Ohjataan platformin reunat grafiittiputkessa oleviin uriin, ja työnnetään platform asennustyökalulla niin pitkälle kuin se menee.
- 4 Tarkistetaan, että platform on kunnolla paikalla ravistamalla grafiittiputkea varovasti.

Grafiittiputken vaihto

- 1 Tarkistetaan, että argonvirtaus on päällä, ja syöttöpaine on 3,5 bar.
- 2 Laitetaan GAS-kytkin HGA-400-ohjelmointiyksikössä ON-asentoon.

- 3 Avataan uuni laittamalla ensin GAS-kytkin HGA-400-yksikössä **OPEN**-asentoon ja vedetään sitten uuni sivullepäin oikella puolella olevasta mutterista. Poistetaan vanha putki.
- 4 Laitetaan uusi grafiittiputki oikeanpuoleiseen kontaktisyylinteriin siten, että putkessa oleva näytteensyöttöaukko ja kontaktisyylinterin aukko ovat kohdakkain. Laitetaan grafiittiputken säätötyökalu kontaktisyylinterin aukkoon, sekä liikutetaan ja käännetään varovasti putkea niin, että työkalun kärki osuu putken näytteensyöttöaukkoon.
- 5 Työkalu jätetään putkeen tähän asentoon, ja suljetaan uuni kytkemällä HGA-400-yksikössä oleva GAS-kytkin **ON**-asentoon. Poistetaan säätötyökalu.
- 6 Ennen käyttöönottoa uusi grafiittiputki on käsiteltävä seuraavasti:
Näppäillään HGA-400 -ohjausyksikköön lämpötilaksi korkeintaan **2000 °C**. Pidetään **MANUAL TEMP**-näppäintä alhaalla noin 5 sekuntia ja vapautetaan nappula. Pidetään uudestaan muutamia kertoja **MANUAL TEMP** -näppäintä alhaalla 5 sekunnin ajan. Putki kuumenee 2700 °C:een. Grafiittiputki on käyttökunnossa, kun putkesta ei tule enää savua eikä absorptiosignaalia havaita spektrofotometrin näytöllä.

Tulokset

Laite tulostaa jokaisesta näytteestä kalibrointisuoran perusteella lasketut konsentraatiot.

Huomautuksia

- 1 Grafiittiputki ja platform on vaihdettava kerran viikossa.
- 2 Laitteen ollessa käyttämättömänä pitemmän aikaa, ilmaa voi päästää inerttiin kaasulinjaan. Tällöin on varottava kuumentamasta grafiittiputkea hehkutuslämpötilaan ennen kuin kaasulinjaa on huuhdottu inertillä argonkaasulla. Muutoin grafiittiputki voi palaa tuhkaksi. Tässä tapauksessa on meneteltävä siten, että uunin ohjausyksikköön näppäillään jokin alle 200 °C oleva lämpötila, ja pidetään **MANUAL TEMP** -näppäintä alhaalla 5 sekunnin ajan.
- 3 Jos työskentelyssä tulee pidempi tauko työpäivän aikana, on suositeltavaa sulkea argonvirtaus laittamalla GAS-kytkin HGA-400 -ohjausyksikössä **OFF**-asentoon. Kaasuhälytyksen saa pois päältä painamalla **CLEAR ENTRY**-näppäintä.

Tauon jälkeen työskentely aloitetaan laittamalla GAS-kytkin ON-asentoon. Näytöstä poistetaan virhekoodi-ilmoitus painamalla **CLEAR ENTRY**-näppäintä. Tämän jälkeen voidaan jatkaa työskentelyä normaalisti.

Kirjallisuus

Barnett, W. B. 1973. Electrodeless discharge lamps for atomic absorption. At. Absorpt. Newsl. 12: 142 - 146.

Lindsjö, O. & Riekkola, M. 1976. Atomiabsorptiospektrometria.

Perkin-Elmer HGA-400 Graphite Furnace.

Mittaaminen ICP-emissiospektrometrillä

Menetelmä VA17

Johdanto

ICP-emissiospektrometriassa näyte syötetään peristalttisen pumpun avulla sumuttimeen, josta edelleen aerosolina kantajakaasun (Ar) avulla plasmapolttimeen. Plasmapolttin koostuu kolmesta samankeskeisestä kvartsiputkesta, joita ympäröi virtalähteeseen kytketty vedellä jäähdytettävä kela. Plasmakaasuna käytetään argonia, joka ionisoidaan Teslapurkauksella. Radiotaajuisen energian avulla kelassa muodostuu oskilloiva magneettikenttä, joka synnyttää loisvirran. Tässä virrassa varaukselliset hiukkaset (ionit ja elektronit) virtaavat spiraalinmuotoisesti kvartsiputkien välissä. Hiukkasten törmäykset synnyttävät korkean lämpötilan (8000 - 10000 K), jossa pysyvimmätkin aineet disosioituvat ja hajoavat atomeiksi sekä virittyvät. Jäähdytyskaasu johdetaan kahden ulomman kvartsiputken väliin estämään kvartsiastian sulamisen. Viritystila on pysymätön, ja atomi tai ioni emittoi ylimääräisen energiansa valokvantteina. Kukin alkuaine emittoi sille ominaista useasta aallonpituudesta koostuvaa säyteilyä. Valo jaetaan mono- tai polykromaattorilla spektriiksi, joka rekisteröidään. Saadun viivaspektrin viivojen intensiteettien avulla voidaan määrittää alkuaineiden pitoisuudet näytteessä.

Laitteella voidaan mitata samanaikaisesti kaikki simultaanipuolen alkuaineet ja yksi sekventiaalipuolelta valittu alkuaine. Tämän jälkeen laite mittaa vielä muut sekventiaalipuolen alkuaineet peräkkäin ohjelmassa määrättyssä järjestyksessä. Simultaanipuolella on mittauskanavat 20:lle alkuaineelle, jotka ovat Al, B, Ca, Ca-H (suurille Ca-pitoisuuksille), Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mg-H (suurille Mg-pitoisuuksille), Mn, Mo, Na, P, Pb, S, Sc (referenssi alkuaine), Sn ja Zn. Sekventiaalipuoli mahdollistaa minkä tahansa käyttökelpoisen spektriviivan käyttämisen mittaamiseen. Taulukossa 1 on esitetty tällä hetkellä käytössä olevien alkuaineiden mittausaallonpituudet, määritysrajat (DL) sekä kvantitatiiviset rajat (QL).

Laitteella voidaan määrittää paljon elementtejä hyvin lyhyessä ajassa (n. 120 * 20 = 2400 elementtiä / päivä). Joitakin näistä alkuaineista, jotka ovat muutoin työläitä ja kalliita määrittää, kuten B, S, Si ja P, voidaan helposti analysoida ICP:llä.

TAULUKKO 1. Alkuaineiden mittausaallonpituudet, määrittämis- ja kvantitatiiviset rajat.

Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Määrittämisraja (mg/dm ³)	Kvantitatiivinen raja (mg/dm ³)
P	178,29 * 3	0,0300	0,150
S	180,73 * 3	0,0140	0,070
B	249,68 * 2	0,0080	0,040
Ca	393,37 * 2	0,0002	0,001
Ca-H	317,93 * 2	0,1400	10,000
Mg	279,55 * 2	0,0002	0,001
Mg-H	383,23 * 1	0,1200	10,000
K	766,49 * 1	0,1600	0,800
Na	589,59 * 1	0,0400	0,200
Cu	324,75 * 2	0,0050	0,025
Zn	257,61 * 2	0,0008	0,004
Fe	259,94 * 2	0,0030	0,015
Al	308,22 * 2	0,0320	0,160
Pb	220,35 * 3	0,0250	0,125
Cd	214,44 * 3	0,0020	0,010
Cr	205,55 * 2	0,0060	0,030
Mo	202,03 * 3	0,0050	0,025
Si1	251,61 * 2	0,0140	0,070
Zn4	213,86 * 2	0,0022	0,011
Ni3	231,60 * 2	0,0177	0,088
V1	309,31 * 2	0,0090	0,046
Ti3	337,28 * 2	0,0087	0,043

Laitteisto

ARL:n 3580 vakuumi ICP-emissiospektrometri

Optiikka:

Laite sisältää kaksi spektrometriä:

1. Simultaanispektrometri, joka mittaa samanaikaisesti 20 alkuainetta
2. Sekventiaalispektrometri, jolla voidaan mitata peräkkäin monta alkuainetta.

Aallonpituusalue		170 - 800 nm
Spektrometrin lämpötila		38 °C ± 1 °C
Sisääntulorako	SIM/SEQ	20 µm
Hila		1080 viivaa/mm
Ulostulorako:	SIM	37,5 - 100 µm
	SEQ	20 tai 50 µm
Peilit		4 kpl
Filtterit	SEQ	karuselli, jossa 7 filtteriä
Häiriönpoisto-filtterit	SIM	10 kpl
Valomonistinputket	SIM	erityyppiset eri alkuaineille
	SEQ	R106 UH: 160 - 450 nm R982: 350 - 800 nm
Vakuumpumppu		Alcatel 2004 A
Työskentelyvakuumi		10 - 50 µmHg

Henry-generaattori:

Taajuus	27,12	MHz
Incident power	1240	W
Reflected power	<5	W
Plate current	0,66	A
Multimeter	0,13	mA

Näytteensyöttösystemi:

Näytteensyöttäjä: Ohjelmoitava 24-paikkainen näytekiekko, näyteastian koko 10 cm³

Pumppu: Ismatec'in Mini S.840 peristalttinen pumppu

Letkut: Tycon-letku (Elkey, Red/Red, 0,8 cm³/min), kapeammat liitosletkut teflonia

Sumutin: Meinhard-sumutin (borosilikaattilasiala), näytteen virtausnopeus 2,6 cm³/min

Sumutinkammio: Kammiossa on pieni lasipallo, johon näyteaerosoli iskeytyy, jolloin suurimmat pisarat poistuvat aerosolista.

Poltin: Greenfieldin poltin

Kaasuvirtaukset:

Argonin (S) syöttöpaine	5,5	bar
Kantajakaasuvirtaus	1,0	dm ³ /min
Plasmakaasuvirtaus	0,8	dm ³ /min
Jäähdytyskaasuvirtaus	12,0	dm ³ /min

Plasma- ja kantajakaasuvirtausten stabilointi:

Mass flow controll-yksikkö (TYLAN, MODEL R020A)

Tietokonesysteemi:

Mikrotietokone	DPC-11/82/64 -tietokone = DEC FALCON SPC-11/21, jossa 64 kilotavun muisti	
Levykeasema	Fdu-11/3M kaksoislevykeasema: 512 ktavun kapasiteetti/levyasema	
Näyttöpäätte	Digitaalinen VT-240 näyttöpäätte	
Kirjoitin	Digitaalinen LA50-kirjoitin	
Ohjelma	Aspect-85/3580 ICP/MF/ENG/V3.1 VID,COL,GRA,COM	

Verkosta tulevien jännitepiikkien tasaus:

Philips PE 1417 line conditioner 3 kVA

Laitteen käynnistäminen

- 1 Käännetään generaattorin pääkytkin sekä ICP-aseman kytkin **ON**-asentoon.
- 2 Annetaan generaattorin lämmitä, kunnes generaattorin **STANDBY**-valo syttyy.
- 3 Painetaan kerran ICP-asemassa olevaa **START**-nappia, ja odotetaan, että kaasuvirtaukset tasoittuvat.
- 4 Painetaan uudestaan **START**-nappia niin kauan, että plasma syttyy (kuitenkin korkeintaan 5 sekuntia kerrallaan yhtäjaksoisesti), ja **START**-valo alkaa vilkkua.
- 5 Tarkistetaan generaattorin mittareista, että lukemat ovat kohdallaan.
- 6 Laitetaan ohjelmalevyke 0:-levykeasemaan, ja painetaan levykeaseman vieressä olevaa **RESTART**-nappia. Painetaan sen jälkeen kaksi kertaa **RETURN**-näppäintä, jonka jälkeen voidaan suorittaa **ASPECT-85** -ohjelman lataus:

@ DY RETURN RETURN.

Tämän jälkeen lähetetään vielä laitteen konfiguraatitiedot, statuskanavien tiedot, kirjasto sekä sekventiaalispektrometrin moottorien paikkakalibrointitiedot laitteen ohjausjärjestelmälle (ICS) komennolla:

>SEND/ALL RETURN.

- 7 Tehdään sekventiaalispektrometrin moottoreille uusi paikkakalibrointi antamalla komennot:

>PCAL RETURN

>RCAL RETURN.

Kalibrointi kestää noin 7 minuuttia, minkä jälkeen laite kysyy, halutaanko uudet arvot säästää muistiin:

Store the values (Y/N): **Y RETURN.**

- 8 Lähetetään paikkakalibrointi-arvot laitteelle antamalla komento:

>SEND P RETURN.

- 9 Annetaan plasman stabiloitua noin tunnin ajan ennen mittausten aloittamista.

- 10 Profiloidaan noin kerran viikossa simultaanispektrometrin mittauskanavat ajamalla SAMI-liuosta (sisältää kutakin simultaanipuolen alkuainetta 5 - 150 mg/dm³) komennolla:

>PROS RETURN.

Profiloinnin jälkeen laite kysyy:

All elements (Y/N):

Jos vastataan **Y RETURN**, niin laite profiloii kaikki SAMI.DAT -ohjelmassa olevat alkuaineet, ja käyttää niitä profilointikohdan määrittämiseen. Jos eo. kysymykseen vastataan **N RETURN**, niin laite kysyy:

Enter the element:

Tällöin voidaan valita tietyt elementit SAMI.DAT-ohjelmasta profilointiin. Lopuksi laite kysyy vielä, tallennetaanko profiloinnin tulos levykkeelle.

Store (Y/N): **Y RETURN.**

Analyysiohjelman tekeminen

Ohjelman taulukot

Valmis ohjelma koostuu useasta eri taulukosta.

MAIN-taulukossa on määritelty erilaisia systeemivakioita, kuten näyttöpäätteen riville sopivien merkkien lukumäärä, sallitut vaihteluvälit α :lle ja β :lle, alkuaineiden maksimimäärä ohjelmassa sekä mittauksen maksimimäärä ennen keskiarvon tulostamista.

ELEMENT-taulukko sisältää kaikki simultaanipuolella mitattavat alkuaineet sekä kunkin alkuaineen mittaukseen käytettävän kanavan numeron.

PROGRAMME-taulukossa määritellään ensin yleisesti: ohjelman numero, mittausolosuhteiden numero, taustankorjauksen numero simultaanialkuaineille, taustankorjauksen numero sekventiaalialkuaineille, toistojen määrä matriisikorjauksessa, aika, jonka jälkeen laite on viimeistään kalibroitava, referenssialkuaineen nimi, konsentraatio ja sen yksikkö sekä käytettävissä oleva sarakeleveys konsentraatiotuloksille.

PROGRAMME-taulukossa määritellään vielä erikseen kullekin mitattavalle alkuaineelle: sisäisen standardin nimi, mittausolosuhteiden numero, herkkyyden säätimen asento ja taustankorjauksen numero SEQ-alkuaineille, ala- ja ylästandardin numero, kalibroitaisuoran numero, tarvittavan korjaustermin numero, tulostusjärjestys, tulostuksessa käytettävien numeroiden lukumäärä sekä alkuaineen symboli tulostuksessa.

SETTING-taulukossa määritellään ohjelmassa käytettävät ala- ja ylästandardit, niiden numerot ja nimet sekä kunkin alkuaineen nominaali-intensiteetit ja sen hetkiset intensiteetit. Näitä hyväksi käyttäen tietokone laskee korjaustermit, joilla korjataan poikkeama alkuperäisestä kalibroitilanteesta, ja joita käytetään kaikkiin intensiteettiarvoihin siihen saakka kunnes tehdään taas uusi standardisointi.

CONDITION-taulukossa määritellään analyttiset mittausolosuhteet. Tälle annetaan jokin numero, jota käytetään myös **PROGRAMME**- ja **SETTING**-taulukossa. Taulukossa voidaan määritellä argonin virtausaika sekunneissa ennen mittauksia, näytteen syöttöaika ennen integrointia sekunneissa, integrointiaika sekunneissa sekä korkeajännitteen asettaminen (800 V tai 1000 V).

CURVE-taulukko sisältää kalibroitaisuoran numeron kullekin alkuaineelle, regressio-ohjelmalla määrättyjen kalibroitaisuorien polynomivakiot A0, A1, A2 ja A3 sekä minimi ja maksimi intensiteetit kullekin suoralle.

ADDITIVE-taulukossa määritellään tarvittavat korjaustermit: korjauksen numero, jota käytetään myös **PROGRAMME**-taulukossa ko. alkuaineen kohdalla, korjaustyyppi (joko konsentraatio- tai intensiteettikorjaus), ko. alkuainetta häiritsevät elementit sekä lasketut korjauskertoimet.

Uuden levykkeen käyttöönotto

- 1 Uusi levyke formatoidaan ennen käyttöönottoa levykeasemassa 1 komennolla:
>FORMAT 1: RETURN.

Laite vielä varmistaa, halutaanko formatointi todella tehdä:

Are you sure (N/Y): **Y RETURN.**

Formatointi on päättynyt, kun näyttöön ilmestyy: Formating done!

- 2 Seuraavaksi levyke vielä puhdistetaan komennolla:
>INIT 1: RETURN,
jonka jälkeen laite varmistaa komennolla kysymällä:
Are you sure (N/Y): **Y RETURN.**

Näiden operaatioiden jälkeen levyke on käyttökunnossa.

Sekventiaalipuolen alkuaineiden paikallistaminen kirjastoon

- 1 Kaikki sekventiaalipuolella käytettävät spektriviivat pitää ennen ohjelman tekoa paikallistaa koneen **LINE.LIB**-kirjastoon. Jotta saataisiin selville, mikä on paras mahdollinen herkkyuden säätimen asento sekventiaalipuolen alkuaineelle, niin ajetaan tutkittavalle elementille esim. 100 ppm:n liuosta komennolla:
>PMR RETURN (valomonistinputken herkkyys).

Seuraavaksi laite kysyy ko. alkuaineen aallonpituutta nanometreissä sekä optista kertalukua:

Wavelength: **251.611 RETURN**

Order: **2 RETURN.**

Sitten valitaan ala- ja yläraja herkkyuden säätimelle sekä mittausvälin pituus:

Attenuator position

from: **0 RETURN**

to: **127 RETURN**

step: **10 RETURN.**

Korkeajännite valitaan tämän jälkeen:

High voltage (800/1000): **1000 RETURN**

Sopiva suodatin, valomonistinputki ja plasma-asema (stand) valitaan seuraavaksi:

Filter (0-7): **3 RETURN**

Photomult. (1/2): **1 RETURN**

Stand (1/2): **1 RETURN.**

Analyttiset mittaolosuhteet valitaan vastaamalla seuraaviin kysymyksiin:

Flush time (sec): **5 RETURN**

Pre-integration time (sec): **5 RETURN**

Integration time (sec): **5 RETURN.**

Tämän jälkeen laite mittaa sekä lopuksi tulostaa kullakin herkkyuden säätimen asennolla mitatun intensiteetin.

- 2 Kertalukua, valomonistinputkea ja suodatinta valittaessa käytetään hyväksi sekventiaalitaulukkoa:

>**ED S RETURN**

SEQ>**LI RETURN,**

jolloin laite tulostaa ko. taulukon. Taulukosta päästään pois komennolla:

SEQ>**EXIT RETURN.**

- 3 Viivan paikallistaminen kirjastoon (LINE.LIB) suoritetaan komennolla:

>**LINE RETURN,**

jonka jälkeen laite kysyy paikallistettavan alkuaineen nimeä ja aallonpituutta:

Element name: **SI1 RETURN**

Wavelength: **251.611 RETURN.**

Tämän jälkeen valitaan käytettävät mittaolosuhteet piikin etsimisen aikana:

Standard conditions

Photomultipl. 1: **1 RETURN**

Order 2: **2 RETURN**

Filter 3: **3 RETURN**

Slit width (50/20): **20 RETURN** (raon leveys)

High voltage 1000: **1000 RETURN**

Attenuator: **110 RETURN.**

Valitaan sellainen herkkyuden säätimen asento, että intensiteetti on pienempi kuin 14 000 (over flow).

Seuraavaksi näyttöön ilmestyy:

Press RETURN when ready to start measurement!

Syötetään 100 ppm:n liuosta plasmaan, ja kun mittaus voidaan aloittaa painetaan **RETURN**.

Kun paikallistaminen on päättynyt, niin laite piirtää kuvan piikistä sekä kysyy säästetäänkö se kirjastoon:

Store (Y/N): **Y RETURN**.

Jos kirjastoon halutaan ko. viivan kohdalle jokin kommentti, niin vastataan seuraavaan kysymykseen:

Enter the comments (max. 16 char.): **A110, S20, 100 ppm RETURN**

Jos halutaan paikallistaa vielä toinen alkuaine, niin annetaan sen nimi seuraavaan kysymykseen. Muussa tapauksessa vastataan:

Element name: **RETURN**.

Ohjelmatiedoston luominen

- 1 Uuden ohjelman tekeminen aloitetaan komennolla:

>SET T RETURN,

jonka jälkeen näyttöön ilmestyy:

File name:

Tähän vastataan antamalla haluttu ohjelman nimi, esim. WATER.DAT. Sen jälkeen laite tarkistaa, onko sen nimistä tiedostoa jo olemassa. Jos tiedostoa ei löydy levykkeeltä, niin näyttöön ilmestyy:

? WARNING - File not defined

Create a new file (N/Y): **Y RETURN**.

Tämän jälkeen laite kysyy ohjelman numeroa:

Enter the analytical programme number: **1 RETURN**.

- 2 Seuraavaksi laite kysyy, halutaanko ohjelmaan ottaa sekventiaalipuolella mitattavia alkuaineita:

Do you want sequential elements (Y/N):

Jos tähän vastataan **N RETURN**, niin ohjelmaan voidaan valita vain simultaani- puolella mitattavia alkuaineita. Jos vastataan **Y RETURN**, niin näyttöön ilmestyy:

Do you want simultaneous elements (Y/N): **Y RETURN**.

Vastattaessa **N RETURN** vain sekventiaalipuolella mitattavia alkuaineita voidaan valita.

- 3 Seuraavaksi annetaan numero analyttisille mittausolosuhteille:
 Enter the global analytical condition: **1 RETURN**,
 jolloin laite kysyy tarvittavat tiedot:
 Flus time (sek): **3 RETURN** (huuhteluaika)
 Pre-intergration time (sec): **40 RETURN** (esi-integ. aika)
 Integration time (sec): **5 RETURN** (integ. aika)
 Pre-integration condition: **1 RETURN** (esi-integ. olosuhteet)
 Integration conditions: **1 RETURN** (integ. olosuht.)
 SIM-Lamp value: **RETURN** (SIM-lampun arvo)
 Attenuator setting: **RETURN** (herkkyydensäätimen
 asettaminen)
 High Voltage setting: **1000 RETURN** (korkeajännite)
 Stand selection: **1 RETURN** (plasma-aseman valinta)
 Source selection: **1 RETURN** (plasmalähteen valinta).
- 4 Tämän jälkeen voidaan valita, käytetäänkö mittauksissa sisäistä standardia vai ei:
 Do you want internal standard (Y/N): **N RETURN**.
- 5 Sitten voidaan valita ohjelmaan tarvittavat simultaanipuolen elementit, mittauskanavat ja symbolit:
 Fixed elements!
 Enter element name: **CA RETURN**
 Enter channel number: **9 RETURN**
 Enter element symbol: **Ca RETURN**.
- Kun on valittu kaikki mitattavat alkuaineet simultaanipuolelta yllä esitetyllä tavalla, niin vastataan kysymykseen:
 Enter element name: **RETURN**.
- 6 Seuraavaksi laite kysyy, valitaanko ohjelmaan tarvittaville sekventiaalipuolen elementeille kullekin erilaiset analyttiset mittausolosuhteet:
 Sequential elements!
 Do you want individual condition (N/Y): **N RETURN**.
- 7 Tämän jälkeen voidaan valita peräjälkeen kaikki ohjelmaan tarvittavat sekventiaalipuolen elementit ja symbolit:
 Enter element name: **SI1 RETURN**
 Wavelength 251.611
 Enter element symbol: **Si1 RETURN**.
- Vain kirjastoon (LINE.LIB) paikallistettuja alkuaineita voidaan valita. Kun kaikki tarvittavat alkuaineet on valittu, niin vastataan kysymykseen:

Enter element name: **RETURN**.

- 8 Sitten määritellään standardisointiin käytettävien liuosten numerot ja nimet:
 Enter setting-up sample number: **11 RETURN**
 Enter setting-up sample name: **W RETURN**
 Enter setting-up sample number: **12 RETURN**
 Enter setting-up sample name: **W RETURN**
 Enter setting-up sample number: **RETURN**.
- 9 Seuraavaksi määritellään ala- ja ylästandardit kullekin alkuaineelle:
 Enter low points elements for the setting-up sample 11: **CA, SII, jne. RETURN**,
 eli luetellaan kaikki analyysiohjelmassa olevat alkuaineet (näyte 11 on nollaliuos).
- Seuraavassa kohdassa voidaan vielä tehdä lisäyksiä, jos jokin unohtui:
 Enter low points elements for the setting-up sample 11: **RETURN**.
 Enter high points elements for the setting-up sample 11: **RETURN**.
- Seuraavaksi määritellään ylästandardi vastaamalla allaoleviin kysymyksiin:
 Enter low points elements for the setting-up sample 12: **RETURN**
 Enter high points elements for the setting-up sample 12: **CA, SII, jne. RETURN**
 Enter high points elements for the setting-up sample 12: **RETURN**.
- 10 Tämän jälkeen laite kysyy vielä referenssialkuainetta, jos sellainen on käytössä:
 Reference element: **RETURN**,
 jonka jälkeen tiedot tallentuvat levykkeelle.

Herkkyyden säätimien asettaminen

- 1 Jos ohjelmaan on valittu sekventiaalipuolella mitattavia alkuaineita, niin seuraavaksi niille asetetaan tarvittavat herkkyyden säätimien asennot (0 - 127) komenolla:
>SET H RETURN.
- 2 Tämän jälkeen laite kysyy ohjelmätiedoston nimeä sekä ohjelman numeroa:
 File name: **WATER.DAT RETURN**
 Enter the analytical programme number: **1 RETURN**.
- 3 Seuraavaksi laite kysyy:
 For all elements (N/Y):

Jos tähän vastataan **N RETURN**, niin silloin voidaan valita halutut sekventiaali-
puolen elementit:

Enter the element name(s): **SII RETURN**

Enter the element name(s): **RETURN**.

Tämän jälkeen näyttöön ilmestyy valittu alkuaine, sen aallonpituus sekä herk-
kyuden säätimen asento, joka voidaan tarvittaessa muuttaa:

Element SII wavelength 251.611 attenuator position 80: **110 RETURN**,

Jos vastaat kysymykseen:

For all elements (N/Y): **Y RETURN**,

niin ohjelma listaa kaikki PROGRAMME- taulukosta löytyvät sekventiaali-
puolen elementit. Herkkyydensäätimien asennot voidaan joko muuttaa tai jättää
muuttamatta edellä esitetyn mukaisesti.

Taustankorjauksen asettaminen

- 1 Jos jollekin alkuaineelle tarvitaan taustankorjausta, niin se voidaan asettaa
komennolla:
>SET B RETURN.

Ensiksi laite kysyy analyysiohjelman nimeä, jossa taustankorjaus halutaan tehdä:
File name: **WATER RETURN**.

Seuraavaksi ohjelma kysyy:

For sequential instrument (Y/N):

Jos tähän vastataan **Y RETURN**, niin näyttöön tulee ilmoitus:
Background correction for sequential instrument!

Sen jälkeen laite pyytää analyysiohjelman numeroa:

Enter analytical programme number: **1 RETURN**

- 2 Seuraavaksi ohjelma pyytää yleistä taustankorjausnumeroa sekventiaali-
puolen alkuaineille.
Enter the global background correction number for the SEQ:

Jos tähän vastataan **RETURN**, niin näyttöön ilmestyvät nykyiset taustankorjaus-
paikat oikealle ja vasemmalle. Jos mitään yleistä taustankorjausta ei ole määritel-
ty, niin näyttöön ilmestyy:

No global background correction,

ja ohjelma pyytää uudestaan antamaan yleisen taustankorjausnumeron.

Jos yleinen taustankorjausnumero on annettu, ja se on jo olemassa, niin näyttöön ilmestyvät taustankorjauspaikat. Ohjelma varmistaa vielä, että ne ovat oikeat:

Background correction correct (Y/N):

Jos numero on oikein, vastataan **Y**.

Jos ohjelman pyytämään yleiseen taustankorjausnumeroon sekventiaalipuolen alkuaineille annetaan **0 RETURN**, niin yleinen taustankorjausnumero häviää PROGRAMME-tilukosta.

Jos kysymykseen

Background correction correct (Y/N):

vastataan **N**, tai jos ei ole olemassa mitään yleistä taustankorjausnumeroa, niin ohjelma pyytää antamaan taustankorjauksen vasemmalle ja oikealle nanometreinä:

Enter background correction left (nm):

Enter background correction right (nm):

Luvut voidaan antaa joko positiivisina tai negatiivisina.

3 Sen jälkeen ohjelma pyytää taustankorjausta tarvitsevan alkuaineen nimeä:

Enter the element name(s):

Jos annettua alkuainetta ei löydy PROGRAMME-tilukosta, niin laite ilmoittaa:
?-FATAL-Element in programme not defined.

Jos alkuaine löytyy, ja jos sen yksilöllinen taustankorjausnumero on jo määritelty, niin ohjelma ilmoittaa:

?-WARNING-Background correction already defined
element

wavelength

background correction:

correction left (nm):

correction right (nm):

change (N/Y):

Jos tähän vastataan **RETURN** tai **N**, niin taustankorjaus jää ennalleen. Jos eo. kysymykseen vastataan **Y**, niin ohjelma kysyy:

Enter element name(s):

Vastattaessa tähän **RETURN**, niin ohjelma pyytää:

Enter the individual background correction:

Pelkkä **RETURN** aiheuttaa sen, että ohjelma palaa takaisin ASPECT-komentotilaan.

Annettaessa taustankorjausnumero, ja jos se jo on olemassa, niin ohjelma tulos-

taa taustankorjauksen vasemmalle ja oikealle, jonka jälkeen laite kysyy:
Background correction correct (Y/N):

Jos taustankorjausta ei ole olemassa, tai jos eo. kysymykseen vastataan **N**, niin ohjelma kysyy:

Enter background correction left (nm):

Enter background correction right (nm):

Seuraavaksi ohjelma kysyy alkuaineen nimeä:

Enter the element name(s):

Jos annettua alkuainetta ei löydy PROGRAMME-taulukosta, niin näyttöön ilmestyy varoitus:

?-FATAL-Element in programme not defined.

Jos annettu alkuaine löytyy, ja jos sen yksilöllinen taustankorjaus on jo määritelty, niin ohjelma antaa varoituksen:

?-WARNING-Background correction already defined

element

wavelength

background correction:

correction left (nm):

correction right (nm):

change (N/Y):

Jos tietoja ei haluta muuttaa, niin siihen vastataan **RETURN** tai **N**. Jos eo.kysymykseen vastataan **Y**, niin ohjelma kysyy:

Enter element name(s):

Jos tähän vastataan **RETURN**, niin ohjelma kysyy:

Any element without any background correction (Y/N):

Vastattaessa **N** ohjelma palaa komentotilaan, ja vastattaessa **Y** ohjelma kysyy:

Enter the elements name(s):

ja jatkaa kyselyä kuten yllä.

4 Jos kohdassa 1 esitettyyn kysymykseen:

For sequential instrument (Y/N):

vastataan **N** eli halutaan tehdä taustankorjaus simultaanipuolen alkuaineelle, niin ohjelma kysyy:

Background correction for SAMI!

Tämän jälkeen ohjelma kyselee saman kysymyssarjan kuin sekventiaalipuolen

alkuaineilla.

Standardisointi

- 1 Seuraavaksi tehdään standardisointi mittaamalla ala- ja ylästandardit komennolla:
>**STAN/NOM/DEV/MEA:6 RETURN**,
jonka jälkeen laite kysyy ohjelman numeroa:
Programme: **1 RETURN**.
- 2 Tämän jälkeen laite tulostaa ohjelmassa olevat ylä- ja alastandardit:
Sample ID:
11 W
12 W
sekä kysyy peräkkäin mitataanko ko. standardi vai ei:
Sample ID: 11 W Measure (N/Y): **Y RETURN**.
Laite mittaa ko. standardin niin monta kertaa kuin komennossa on määrätty.
- 3 Jos jokin tai jotkin rinnakkaisista mittaustuloksista poikkeavat muista, niin ne voidaan jättää pois keskiarvosta antamalla seuraavaan kysymykseen niiden mitausnumerot pilkulla erotettuina:
Measure to suppress: **1, 3 RETURN**.
Tämän jälkeen tulostuu mittauksen keskiarvo sekä absoluuttinen ja suhteellinen standardipoikkeama.
- 4 Seuraavaksi ohjelma kysyy, valitaanko tämä mittaus standardisointiin vai ei:
Valid (N/Y): **Y RETURN**.
- 5 Kun kaikki standardisoimisnäytteet on mitattu edellä esitetyn mukaisesti, niin laite tulostaa kullekin alkuaineelle α -arvon (kulmakertoimen korjauskerroin) ja β -arvon (käyrän leikkauskohdan korjauskerroin). Ensimmäisen standardisoinnin jälkeen on $\alpha=1$ ja $\beta=0$.

Kalibrointitiedoston tekeminen

- 1 Kalibrointikäyrien ajamista varten valmistetaan ensin kalibrointitiedosto komennolla:
>**SET C RETURN**,
jonka jälkeen laite kysyy ohjelman numeroa:
Analytical programme: **1 RETURN**.

Seuraavaksi ohjelma pyytää kalibrointitiedoston nimeä:
Enter the file name: **WATER.CAL RETURN.**

- 2 Tämän jälkeen luetellaan kaikkien kalibrointiliuosten nimet ja numerot:
Enter a sample name: **W RETURN**
Enter sample number: **11 RETURN**
Enter a sample name: **C RETURN**
Enter sample number: **1 RETURN**

Kun kaikki kalibrointiliuosten nimet on annettu edellä esitetyllä tavalla, niin vastataan kysymykseen:

Enter a sample name: **RETURN,**

jolloin ohjelma alkaa kysellä alkuaineiden konsentraatioita ko. liuoksissa.

For the sample W 11

Same concentrations for all elements (Y/N):

Tähän vastataan **Y RETURN**, jos ko. liuoksessa kaikkien alkuaineiden konsentraatiot ovat samoja, jonka jälkeen ohjelma kysyy tätä konsentraatiota:

Enter the concentration: **0 RETURN.**

Jos edellä olevaan kysymykseen vastataan **N RETURN**, niin kaikkien ohjelmas-
sa olevien alkuaineiden symbolit ilmestyvät päätteelle, jolloin niiden konsent-
raatiot voidaan antaa. **TAB**-näppäimellä siirrytään rivillä aina seuraavan elemen-
tin kohdalle. Kun kaikki arvot on annettu, niin painetaan **RETURN**. Tällöin
syötetyt arvot tulostuvat vielä päätteelle ja niitä voidaan tarvittaessa muuttaa.
Tämän jälkeen painetaan **RETURN**. Samalla tavalla syötetään kaikkien kalib-
rointiliuosten konsentraatiot.

- 3 Kalibrointitiedoston (*.CAL) korjaaminen:
Tarvittaessa voidaan muuttaa alkuaineiden annettuja konsentraatioita kalibrointi-
näytteissä komennolla:
>CONC WATER.CAL RETURN.

Seuraavaan kysymykseen annetaan analyysiohjelman numero:

programme: **1 RETURN,**

jonka jälkeen tulostuu ensimmäisen kalibrointinäytteen sisältämien alkuaineiden
konsentraatiot. **TAB**-näppäimellä voidaan siirtyä muutettavan konsentraation
kohdalle sekä **RETURN**-näppäimellä eteenpäin kalibrointitiedostossa.

Kalibrointiliuosten mittaaminen

- 1 Kalibrointiliuosten intensiteetit mitataan komennolla:
>**CAL RETURN**,
jonka jälkeen ohjelma kysyy edellä valmistetun kalibrointitiedoston nimeä:
Calibration file name: **WATER.CAL RETURN**.
- 2 Tämän jälkeen voidaan mitata kaikki kalibrointiliuokset siinä järjestyksessä kuin ne ovat kalibrointitiedostossa:
Standard sample W 11
Type RETURN when ready for measurement.

Liuoksen mittaaminen alkaa, kun painetaan **RETURN** -näppäintä. **LINE FEED** -näppäintä painamalla voidaan valita mittauskertojen määrä, ja lopetus suoritetaan painamalla **RETURN** -näppäintä, jonka jälkeen ohjelma kysyy, mitkä mittaukset otetaan mukaan keskiarvoon:
Average:

Jos kaikki mittaukset hyväksytään, niin painetaan **RETURN**. Muussa tapauksessa luetellaan pilkulla erotettuina hyväksytyt mittaukset (esim. **1, 3, 4, 5, 6 RETURN**). Laite tulostaa mittausten keskiarvon.

- 3 Kun kaikki kalibrointinäytteet on analysoitu, niin on mahdollista vielä mitata liuoksia uudelleen antamalla seuraavaan kysymykseen mitattavan liuoksen nimi ja numero:
Sample to be re-measured: **W 11 RETURN**.

Jos liuoksia ei tarvitse mitata uudelleen, niin painetaan vain **RETURN**, minkä jälkeen ohjelma kysyy, tehdäänkö automaattinen käyrän sovittaminen:
Automatic curve fit (Y/N): **N RETURN**.

Kalibrointikäyrien piirtäminen

- 1 Jotta kalibrointikäyrät saataisiin piirrettyä myös paperille, annetaan komento:
>**SW H ON RETURN**.
- 2 Komennolla >**REG RETURN** ohjelma laskee kalibrointikäyrien yhtälöt sekä piirtää kuvaajat. Ensiksi laite kysyy ohjelman numeroa sekä alkuaineen nimeä:
programme: **1 RETURN**
element name: **CA RETURN**.

Sen jälkeen ohjelma pyytää kalibrointitiedoston nimeä, johon mittaustulokset on

tallennettu sekä regressioon tarvittavien kalibrointiliuosten nimiä ja numeroita:

file name: **WATER.CAL RETURN**

sample name and number(s): **W, 11-12 RETURN**

sample name and number(s): **C, 1 RETURN**

sample name and number(s): **RETURN.**

- 3 Jos mittaustuloksia on tallennettu useampaan kalibrointitiedostoon, niin antamalla seuraavaan kysymykseen toisen tiedoston nimi, voidaan halutut näytteet ottaa mukaan regressioon:

file name: **WATER1.CAL RETURN**

sample name and number(s): **A, 1 RETURN**

sample name and number(s): **RETURN.**

Jos mittaustuloksia ei ole muissa tiedostoissa, niin vastataan:

file name: **RETURN.**

- 4 Sen jälkeen laite kysyy, monennenko asteen yhtälöä regressioon käytetään: degree (1, 2, 3): **1 RETURN.**

Ensiksi kokeillaan 1. asteen yhtälöä, ja sitten tarvittaessa 2. asteen yhtälöä.

- 5 Seuraavaksi ohjelma kysyy painotuskerrointa sekä tulostetaanko: weight/ 1^2 (Y/N): **RETURN**
printout (Y/N): **RETURN.**

- 6 Kalibrointikäyrän kertoimien lisäksi ohjelma tulostaa taulukon, joka sisältää: ohjelman numeron, alkuaineen nimen ja mittauskanavan, kalibrointinäytteiden nimet ja numerot, painotuskertoimet, mitatut intensiteetit ja annetut konsentraatiot, lasketut konsentraatiot, absoluuttisen eron ilmoitetun ja lasketun konsentraation välillä sekä suhteellisen poikkeaman.

- 7 Tämän jälkeen ohjelma kysyy:
(T)abulate, (P)lot: **P RETURN,**
jolloin saadaan piirrettyä kalibrointikäyrän kuvaaja. Ohjelma laskee piirtämistä varten käyrälle rajat, joita voidaan haluttaessa muuttaa:
minimum X value (5.0000): **RETURN**
maximum X value (50.000): **RETURN**
step of X value (10.000): **RETURN**
minimum Y value (0.0000): **RETURN**
maximum Y value (20.000): **RETURN**
step of Y value (5.0000): **RETURN.**

Jos kysymykseen vastataan **T RETURN**, niin eo. tulokset tulevat taulukkomuuo-

dossa.

Seuraavaksi ohjelma piirtää kuvan, jossa yhtenäinen viiva kuvaa mitattujen arvojen perusteella piirrettyä käyrää ja katkoviiva annettujen (nominaali) arvojen mukaan piirrettyä käyrää.

- 8 Laskentakriteerejä voidaan muuttaa vastaamalla kysymykseen:
(S)uppress, (I)nsert, new (W)eight, (L)ist, (R)ange:

Jos halutaan poistaa jokin tai jotkin kalibrointinäytteet regressiosta, niin vastataan **S RETURN**. Tällöin ohjelma kysyy vielä poistettavan näytteen nimeä ja numeroa.

Jos regressiota varten halutaan lisätä jokin tai jotkin näytteet, niin annetaan komento **I RETURN**. Ohjelma kysyy vielä tiedoston nimeä, josta lisäys tehdään sekä lisättävän näytteen nimeä ja numeroa.

Jos painotuskerrointa halutaan muuttaa, niin vastataan **W RETURN**, jolloin uusi arvo voidaan syöttää.

Annettaessa komento **L RETURN** laite tulostaa ohjelman numeron, alkuaineen nimen ja numeron, kalibrointinäytteen nimen ja numeron, painotuskertoimen, mitatut intensiteetit sekä annetut konsentraatiot.

Jos halutaan tarkastella jotakin pienempää osa-aluetta kalibrointikäyrästä, niin annetaan komento **R RETURN**. Tällöin laite kysyy minimi- ja maksimi-intensiteetit alueelta, joka halutaan ottaa lähempään tarkasteluun.

- 9 Jos regressiotiedot halutaan tallentaa tiedostoon, niin seuraavaan kysymykseen annetaan regressiotiedoston nimi:
Save the regression data on file: **CA.REG RETURN**.

Ainoastaan yhden alkuaineen tiedot voidaan tallentaa samaan tiedostoon.

- 10 Seuraavaksi ohjelma kysyy kalibrointikäyrän numeroa:
Calibration curve number: **1091 RETURN**,
sekä ilmoittaa minimi ja maksimi intensiteetit:
minimum intensity (6.61428): **RETURN**
maximum intensity (4385.43): **RETURN**.

Spektraalisten häiriöiden tutkiminen

- 1 Mahdollisten spektraalisten häiriöiden selvittämistä varten mitataan nollaliuos, kaikkia alkuaineita sisältävä 1 ppm:n standardi (anionit: P, S, B ja kationit eri standardiliuoksissa) sekä kullekin alkuaineelle 1000 ppm:n standardit komennoilla:

>AN/DEV/TR:A/MEA:6 RETURN

Programme: 1 RETURN

Sample ID: NOLLA RETURN

Sample ID2: RETURN

Sample ID3: RETURN.

Tällöin laite tulostaa mitatut intensiteetit kullekin alkuaineelle, niiden keskiarvon sekä absoluuttisen ja suhteellisen standardipoikkeaman. Vertaamalla sitten tietylle alkuaineelle saatua nolla-liuoksen intensiteettiä 1000 ppm:n liuoksien antamiin intensiteetteihin ko. mittausaallonpituudella, nähdään, mitkä alkuaineet mahdollisesti häiritsevät. Toisin sanoen, jos jonkin 1000 ppm:n liuoksen antama intensiteetti ko. mittausaallonpituudella on suurempi kuin nolla-liuoksen intensiteetti, niin on mahdollisesti kyse spektraalisesta häiriöstä. Jotta voitaisiin varmistua, onko kyseessä todellinen spektraalinen häiriö vai mahdollisesti epäpuhtauksista johtuva intensiteetin kasvu, niin on vielä ajettava spektri ko. mittausaallonpituudella.

- 2 Simultaanipuolen alkuaineiden spektrit ajetaan komennolla:

>SCA/PE RETURN.

Ohjelma kysyy seuraavaksi tiedoston nimeä, johon tulokset voidaan tallentaa sekä spektrijon otsikkoa:

Result file: NOLLA RETURN

Scan title: BLANK RETURN.

Tämän jälkeen laite pyytää ohjelmatiedoston nimeä ja numeroa:

Analytical file: WATER.DAT RETURN

Analytical programme: 1 RETURN.

Jos valitussa ohjelmassa on simultaanipuolen elementtejä, niin näyttöön ilmestyy:

Scan on SAMI (Y/N): Y RETURN.

Tällöin ohjelma ajaa spektrin SAMI:n avulla. Ohjelma kysyy askelmien lukumäärää vasemmalle ja oikealle piikin profiloitikohtasta sekä kuinka monen askelman välein spektrin ajo suoritetaan:

Delta steps left from peak: 50 RETURN

Delta steps right from peak: **50 RETURN**
 Scan step: **2 RETURN**

Jos valitussa analyysiohjelmassa on sekventiaalipuolen elementtejä, jotka mahdollisesti halutaan ajaa, niin näyttöön ilmestyy:
 Scan on sequential (Y/N): **Y RETURN.**

Tämän jälkeen ohjelma kysyy aallonpituutta (nm) sekä vasemmalle että oikealle piikistä, ja kuinka monen askelman välein skannaus tehdään:
 Delta wavelength left from peak: **0.5 RETURN**
 Delta wavelength right from peak: **0.5 RETURN**
 Scan step: **0.01 RETURN.**

Seuraavaksi ohjelma kysyy vielä esi-integrointi- ja integrointi-aikaa:
 Pre-integration time: **2 RETURN**
 Integration time: **2 RETURN.**

Sen jälkeen syötetään mitattavaa liuosta. Kun mittaus voidaan aloittaa, painetaan **RETURN.**

- 3 Kun kaikki liuokset on ajettu, niin spektrit voidaan piirtää komennolla:
>DIS RETURN.

Tämän jälkeen ohjelma kysyy tiedostoja, joihin ajotulokset on tallennettu:
 1. scan: **NOLLA RETURN**
 2. scan: **ALL-1 RETURN**
 3. scan: **FE-1000 RETURN**
 4. scan: **AL-1000 RETURN.**

Samaan kuvaan voidaan aina ottaa tuloksia korkeintaan neljästä tiedostosta. Sen jälkeen laite kysyy halutaanko tulostaa kaikkien elementtien spektrit:
 All elements (Y/N): **N RETURN.**

Kun tähän vastataan N, niin sen jälkeen voidaan valita ajettut alkuaineet piirtämistä varten.

Haluttaessa voidaan tarkastella pienempää osa-aluetta kuvasta vastaamalla seuraavaan kysymykseen:
 (R)escale: **R RETURN.**

Jos on valittu useampia alkuaineita tulostettavaksi, niin ohjelma kysyy seuraavaksi, halutaanko jatkaa vai ei:

Continue (Y/N): **Y RETURN.**

- 4 Sekventiaalipuolen alkuaineet voidaan ajaa myös SCA/AB -komennolla, ja kuvat piirretään kuten edellä DIS -komennolla.
- 5 Seuraavaksi on laskettava tarvittavat korjauskertoimet. Alla olevassa esimerkissä on laskettu korjauskerroin boorille raudan aiheuttamasta häiriöstä.

Näyte	Mitattu intensiteetti I_B (mV)
-------	-------------------------------------

Nolla	6,07
B-standardi 1 ppm	21,35
Fe-standardi 1000 ppm	7,70

$$1 \text{ ppm B} \Leftrightarrow (21,35 - 6,07)\text{mV} = 15,28 \text{ mV} \quad (1)$$

$$1000 \text{ ppm Fe} \Leftrightarrow (7,70 - 6,07)\text{mV} = 1,63 \text{ mV} \quad (2)$$

$$(1) \text{ ja } (2) \Rightarrow 1 \text{ ppm Fe} \Leftrightarrow 1,63/(15,28*1000) = 1,07 * 10^{-4} \text{ B}$$

Toisin sanoen rautahäiriön aiheuttama korjauskerroin boorille on $-1,07 * 10^{-4}$. Seuraavaksi selvitetään, kuinka paljon analysoitavissa näytteissä on yleensä rautaa, eli tarvitaanko korjaustermiä. Tarvittaessa korjaustermi syötetään ohjelman ADDITIVE -taulukon seuraavasti:

>ED T WATER RETURN

TAB> I ADD RETURN.

Tämän jälkeen painetaan ESC-näppäintä niin monta kertaa, että saadaan seuraava otsakke, johon vastataan:

pos	additive corr	correction type	
1	1	C	ESC
	interfering element	coefficient	
2	FE	-1.07E-4	RETURN

missä	additive corr	= korjauksen numero
	correction type	= korjaustyyppi (C=konsentraatiokorjaus)
	interfering element	= häiritsevä elementti
	coefficient	= laskettu korjauskerroin.

Jos jonkin alkuaineen kohdalle tulee useampia korjauskertoimia, niin seuraavalle

riville päästään aina painamalla **LINE FEED** -näppäintä.

Tämän jälkeen on vielä laitettava boorin kohdalle PROGRAMME-taulukkoon "add cor"-kohtaan vastaava korjauksen numero:

TAB>M PR RETURN.

LINE FEED -näppäimellä voidaan siirtyä riviltä toiselle. Ohjelmasta päästään ulos seuraavasti:

TAB>EXIT RETURN.

Määrittämissärajien (DL) ja kvantitatiivisten rajojen (QL) määrittäminen

- 1 Ensiksi määritetään taustan ekvivalenttikonsentraatio (BEC) kaikille valituille alkuaineille mittaamalla nollaliuosta ja esim. 10 ppm:n liuosta komennolla:
>BEC\DEV\MEA:10 RETURN

First sample

- 2 Tämän jälkeen laite pyytää analyysiohjelman numeroa sekä näytteen nimeä:
Programme: **1 RETURN**
Sample ID: **VESI RETURN**
Sample ID2: **RETURN**
Sample ID3: **RETURN.**

Laite mittaa näytteen 10 kertaa, jonka jälkeen voidaan tarvittaessa jättää poikkeava tai poikkeavat tulokset pois keskiarvosta:

Measure to suppress: **2, 6 RETURN.**

- 3 Seuraavaksi laite tulostaa keskiarvon, absoluuttisen ja suhteellisen standardipoikkeaman sekä kysyy alkuaineiden konsentraatioita:
enter element concentration
Ca Si1
0 0 RETURN.

Sitten laite kysyy toisesta näytteestä (10 ppm) vastaavat tiedot ja suorittaa mittauksen.

Lopuksi ohjelma tulostaa BEC-arvot kullekin alkuaineelle.

- 4 Määrittämissäraja (DL) voidaan sitten laskea kaavasta:

$$DL = (BEC * \frac{RSD}{100} * 3) = BEC * RSD * 0,03.$$

Kvantitatiivinen raja (QL) saadaan kaavasta:

$$QL = 5 * DL.$$

Uuden ohjelman valmistaminen kopiomalla

Jos tarvitsee tehdä jostakin ohjelmasta laajempi versio, eli siihen halutaan lisätä joitakin alkuaineita, niin on kätevää valmistaa ko. ohjelma kopiomalla ensin alkuperäinen ohjelma toiselle levykkeelle komennolla:

>COPY WATER.DAT 0: 1: RETURN.

Jos tarvitsee kopioida myös SYS-tiedostoja ko. levykkeelle on komento silloin:

>COPY/QUE 0: 1: RETURN.

Kopioinnin jälkeen vaihdetaan 1-asemassa oleva levyke 0-asemaan, ja annetaan ohjelmalle uusi nimi komennolla:

>RENAME WATER.DAT UUSI.DAT RETURN,

jonka jälkeen tiedostoa voidaan muokata:

>ED T UUSI RETURN

TAB>

Tähän vastataan **I/rivi taulukon nimi**, jos halutaan uusi rivi johonkin taulukkoon. Jos halutaan muuttaa tietoja jollakin rivillä, niin vastataan **M/rivi taulukon nimi**. Sen sijaan jos halutaan poistaa jokin rivi taulukosta, niin vastataan **D/rivi taulukon nimi**, jonka jälkeen laite varmistaa asian kysymällä:

Delete position 2, are you sure (N/Y): Y RETURN.

Lopuksi voidaan vielä tarkistaa onko ohjelmassa virheitä:

TAB>CHECK RETURN.

Ohjelmasta poistutaan komennolla:

TAB>EXIT RETURN.

Tämän jälkeen ohjelman tekemistä voidaan jatkaa kohdasta standardisointi.

Näytteiden analysointi

- 1 Ladataan tarvittava analyysiohjelma:
>**LOA WATER RETURN.**
- 2 Laitetaan oikea päivämäärä ja kellonaika:
>**DA 1-FEB-90 RETURN**
>**TI 14:30 RETURN.**
- 3 Seuraavaksi tehdään standardisointi, eli mitataan ohjelmassa olevat ala- ja ylä-standardit komennolla:
>**STAN/DEV/MEA:6 RETURN,**
jonka jälkeen laite kysyy analyysiohjelman numeroa:
programme: **1 RETURN.**

Tämän jälkeen laite tulostaa kaikkien standardisoimisnäytteiden numerot ja nimet sekä kysyy yksitellen mitataanko se vai ei:
Sample ID: 11 WATER Measure (N/Y): **Y RETURN,**
jolloin laite mittaa näytteen 6 kertaa. Jos jokin mittauksista poikkeaa huomattavasti muista, niin se voidaan poistaa antamalla seuraavaan kysymykseen poistettavan tai poistettavien mittausten numerot pilkuilla erotettuina:
Measure to suppress: **3 RETURN.**

Laite tulostaa mittauksen keskiarvon sekä absoluuttisen ja suhteellisen standardipoikkeaman. Lopuksi voidaan vielä valita hyväksytäänkö vai hylätäänkö mittaus:
Valid (N/Y): **Y RETURN.**

Kun kaikki standardisoimisnäytteet on mitattu edellä esitetyllä tavalla, niin ohjelma laskee ja tulostaa α - ja β -arvon. Näillä korjataan mahdolliset poikkeamat alkuperäisestä kalibroinnista.

- 4 Standardisointi tarkistetaan vielä mittaamalla kaupallisia monialkuaine-standardeja:
>**AN/DEV/MEA:4 RETURN.**

Seuraavaksi laite kysyy analyysiohjelman numeroa sekä näytteen nimeä:
programme: **1 RETURN**
sample ID : **ICP RETURN**
sample ID2: **1/100 RETURN**
sample ID3: **1 RETURN.**

Laite mittaa näytteen 4 kertaa ja kysyy lopuksi, halutaanko jokin mittauksista jättää pois keskiarvosta:

Measure to suppress: **1 RETURN.**

Jos kaikki mittaukset ovat hyväksyttäviä, niin kysymykseen vastataan painamalla **RETURN**. Tämän jälkeen laite tulostaa keskiarvon sekä absoluuttisen ja suhteellisen standardipoikkeaman. Jos kontrollinäytteet eivät anna oikeita tuloksia, on laite standardisoitava uudelleen.

- 5 Näytteiden analysointia varten tehdään ensin ohjaustiedosto automaattiselle näytteensyöttäjälle komennolla:
>**SET A RETURN.**

Tämän jälkeen ohjelma pyytää ohjaustiedoston nimeä sekä muita tarvittavia tietoja alla olevan mukaan:

File name: **VESI.AUT RETURN**

From position: **1 RETURN** (1. näytteen paikka näytekiekolla)

To position: **15 RETURN** (viimeinen näyte näytekiekolla)

Sample type: **U RETURN** (näytetyyppi, U=tuntematon)

Number of runs: **4 RETURN** (mittausten lukumäärä)

Weight (mg): **RETURN** (näytteen paino)

Volume (ml): **RETURN** (liuoksen tilavuus)

Analytical programme number: **1 RETURN** (ohjelman numero)

1. sample name: **SADEVESI RETURN** (näytteen nimi)

2. sample name: **RUOTSINKYLÄ RETURN** (näytteen nimi)

Sample number: **103 RETURN** (näytteen numero).

Seuraavaksi ohjelma kysyy, halutaanko vielä lisätä näytteitä vai ei:

Continue (Y/N): **Y RETURN.**

From position: **16 RETURN**

To position: **24 RETURN**

Sample type: **U RETURN**

Number of runs: **4 RETURN**

Weight (mg): **RETURN**

Volume (ml): **RETURN**

Analytical programme number: **1 RETURN**

1. sample name: **MAAVESI RETURN**

2. sample name: **RUOTSINKYLÄ RETURN**

Sample number: **273 RETURN.**

Continue (Y/N): **N RETURN.**

- 6 Automaattisen näytteensyöttäjän ohjaustiedosto voidaan tehdä myös muokkaamalla jo olemassa olevaa tiedostoa:
>**EDIT A VESI RETURN**
ASET>**M RETURN**

Tiedostosta päästään pois komennolla:
ASET>EXIT RETURN.

- 7 Mittaus käynnistetään komennoilla:
>LOA WATER RETURN
>PROC VESI RETURN.

Tämän jälkeen laite kysyy tulostiedoston nimeä, johon analyysitulokset tallennetaan:

Enter the result file: **1:VEDET RETURN.**

Jos tällaista tulostiedostoa ei löydy levykkeeltä, niin laite pyytää luomaan tämän uuden tiedoston:

?-WARNING- File not found

(C)reate and/or (O)pen a new file: **C RETURN**

File name to be created: **1:VEDET RETURN**

elements/result: **20 RETURN**

number of results (max. 1222): **500 RETURN.**

Tällöin laite ilmoittaa levykkeellä olevan vapaan tilan. 1:-merkinä tulostiedoston nimen edessä tarkoittaa, että levyke, jolle tulokset tallennetaan on levykeasemassa 1.

Tämän jälkeen laite mittaa kaikki näytteenyöttäjän ohjaustiedostossa annetut näytteet. Analysoinnin päätyttyä tarkistetaan vielä standardisointi ajamalla moni-alkuainestandardeja. Tarvittaessa on tehtävä uusi standardisointi.

Laitteen sammuttaminen

- 1 Puhdistetaan näytteenyöttösystemiä syöttämällä 2 M suolahappoa systeemin läpi sekä lopuksi ioninvaihdettua vettä. Tyhjennetään letkut imemällä lopuksi ilmaa.
- 2 Sammutetaan plasma painamalla **STOP**-nappia.
- 3 Annetaan generaattorin olla päällä vielä noin 5 minuuttia, jonka jälkeen käännetään pääkytkin **OFF**-asentoon.
- 4 Laitetaan ICP-standin katkaisija **OFF**-asentoon.

Tulokset

Tulostiedoston tekeminen

- 1 Formatoidulle levykkeelle (ks. Uuden levykkeen käyttöönotto) tehdään tulostiedosto komennolla:
>CR 1:TULOS.RES,
 missä 1: tarkoittaa levykeasemaa ja "tulos" on tulostiedostolle annettua nimeä.

Tulostiedoston nimen pituus voi olla korkeintaan 6 merkkiä. Sen jälkeen ohjelma kysyy alkuaineiden ja tulosten lukumäärää, jotka halutaan tallentaa ko. tiedostoon.

elements/results:

Number of results (max 1001):

- 2 Tulostiedosto avataan komennolla:
>OP 1:TULOS:RES,
 jonka jälkeen tulostiedosto on käyttökunnossa.

Tulostiedoston käsittely

- 1 Komennolla **>RET/UP 1:VEDET.RES RETURN** voidaan tarvittaessa korjata näytteen nimiä ja tuloksia tulostiedostossa.
- 2 Jos tulostiedostosta halutaan poistaa jokin analyysitulokset, niin annetaan komento:
>ER 1: VEDET.RES RETURN.

Seuraavaksi laite kysyy poistettavan näytteen valintakriteeriä (sample ID,...), jonka jälkeen näyttöön ilmestyy:

Step (Y/N): **Y RETURN.**

Kun edellä olevaan kysymykseen vastataan Y, niin tällöin ohjelma vielä varmistaa, halutaanko ko. tulos poistaa:

Delete (Y/N): **Y RETURN.**

- 3 Analyysitulokset voidaan purkaa keskustietokoneelle komennolla:
>RET 1: VEDET.RES RETURN,
 jonka jälkeen voidaan valita, mitkä näytteet puretaan. Jos on purettava koko tiedosto, niin seuraaviin kysymyksiin vastataan:
 Sample ID1: **RETURN**
 Step (Y/N): **N RETURN**

Telex: **RETURN**

Transmission to the central computer (N/Y): **Y RETURN.**

Tarvittaessa voidaan purkaa vain tietyt näytteet antamalla sopiva valintakriteeri (näytteen nimi, numerot, analyysipäivämäärä, kellonaika).

Kirjallisuus

Favre, P. 1985. ASPECT-85 V 3.1 System Reference guide. Part A & Part B.

Thompson, M. & Walsh, J.N. 1983. A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. Blackie & Son Ltd. London.

Winge, R. K., Fassel, V. A., Peterson, V. J. & Floyd, M. A. 1985. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. An Atlas of Spectral Information. Elsevier. New York.

Metallien, boorin, piin, kokonaisfosforin ja -rikin määritykset vesinäytteistä ICP-emissiospektrometrillä

Menetelmä VA18

Johdanto

ICP-emissiospektrometriassa näyte syötetään peristalttisen pumpun avulla sumuttimeen, josta edelleen aerosolina kantajakaasun (Ar) avulla plasmapolttimeen. Plasmapolttin koostuu kolmesta samankeskisestä kvartsiputkesta, joita ympäröi virtalähteeseen kytketty vedellä jäähdytettävä kela. Plasmakaasuna käytetään argonia, joka ionisoidaan Tesla-purkauksella. Radiotaajuisen energian avulla kelassa muodostuu oskilloiva magneettikenttä, joka synnyttää loisvirran. Tässä virrassa varaukselliset hiukkaset (ionit ja elektronit) virtaavat spiraalinmuotoisesti kvartsiputkien välissä. Hiukkasten törmäykset synnyttävät korkean lämpötilan (8000 - 10000 K), jossa pysyvimmätkin aineet dissosioituvat ja hajoavat atomeiksi sekä virittyvät. Jäähdytyskaasu johdetaan kahden ulomman kvartsiputken väliin estämään kvartsiosien sulamisen. Viritystila on pysymätön, ja atomi tai ioni emittoi ylimääräisen energiansa valokvantteina. Kukin alkuaine emittoi sille ominaista useasta aallonpituudesta koostuvaa säteilyä. Valo jaetaan mono- tai polykromaattorilla spektriiksi, joka rekisteröidään. Saadun viivaspektrin viivojen intensiteettien avulla voidaan määrittää alkuaineiden pitoisuudet näytteessä.

Taulukossa 1 on esitetty vesinäytteistä mitattavat alkuaineet, käytetyt aallonpituudet, määrittämissä rajat (DL) sekä kvantitatiiviset rajat ($QL = 5 \cdot DL$). Määrittämissä rajat ja kvantitatiiviset rajat riippuvat käytetystä sumuttimesta. Taulukossa 1 annetut arvot on määritetty

Meinhard-sumuttimella. Myös näiden sumuttimien välillä on pieniä eroja, koska ne tehdään käsityönä.

Sadevesissä ovat useimmat metallipitoisuudet niin alhaisia, ettei ICP:n herkkyys riitä niiden analysoimiseen. Yleensä niistä saadaan mitattua vain Ca, Mg, Mn ja S sekä joistakin näytteistä myös Fe ja Zn.

Maavesistä saadaan analysoitua Na, Ca, Mg, Mn, Fe, S ja Si. Laitteen herkkyys ei aina riitä seuraaville alkuaineille: K, Al, Cu, Zn, P ja B. Lyijyn, kadmiumin, kromin ja molybdeenin pitoisuudet ovat niin pieniä, ettei niitä yleensä saada analysoitua ICP:llä.

Koska pitoisuudet vesinäytteissä ovat pieniä, niin muiden alkuaineiden aiheuttamat spektraaliset häiriöt ovat vähäisiä, ja ne voidaan helposti korjata.

Laitteella voidaan määrittää paljon alkuaineita hyvin lyhyessä ajassa ($120 * 20 = 2400$ alkuainetta/päivä). Joitakin näistä alkuaineista, jotka ovat muutoin työläitä ja kalliita määrittää, kuten B, S, Si ja P, voidaan helposti analysoida ICP:llä.

TAULUKKO 1. Alkuaineiden mittausaallonpituudet, määrittämis- ja kvantitatiiviset rajat.

Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Määrittämisraja (mg/dm ³)	Kvantitatiivinen raja (mg/dm ³)
P	178,29*3	0,0300	0,150
S	180,73*3	0,0140	0,070
B	249,68*2	0,0080	0,040
Ca	393,37*2	0,0002	0,001
Ca-H	317,93*2	0,1400	10,000
Mg	279,55*2	0,0002	0,001
Mg-H	383,23*1	0,1200	10,000
K	766,49*1	0,1600	0,800
Na	589,59*1	0,0400	0,200
Cu	324,75*2	0,0050	0,025
Zn	213,86*2	0,0090	0,045
Mn	257,61*2	0,0008	0,004
Fe	259,94*2	0,0030	0,015
Al	308,22*2	0,0320	0,160
Pb	220,35*3	0,0250	0,125
Cd	214,44*3	0,0020	0,010

TAULUKKO 1.(jatkuu edelliseltä sivulta)

Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Määrittäysraja (mg/dm ³)	Kvantitatiivinen raja (mg/dm ³)
Cr	205,55*2	0,0060	0,030
Mo	202,03*3	0,0050	0,025
Si1	251,61*2	0,0140	0,070

Laitteisto

ARL:n 3580 vakuumi ICP-emissiospektrometri
 Henry-generaattori
 Mass flow controll-yksikkö (TYLAN, MODEL R020A)
 Automaattinen näytteensyöttäjä, ohjelmoitava 24-paikkainen näytekiekko
 Ismatec'in Mini S.840-peristalttinen pumppu
 Meinhard-sumutin (borosilikaattilasiasia), näytteen virtausnopeus 2,6 cm³/min
 Sumutinkammio
 Greenfieldin poltin
 Philips PE 1417-jännitteen tasaaja

Reagenssit

Alumiinikloridi, AlCl₃ vedessä, 1000 mg/dm³ Al, Titrisol ampulli
 Ammoniummolybdaatti, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ * 6 H₂O 0,7 % NH₃:ssa, 1000 mg/dm³ Mo, Titrisol ampulli
 Boorihappo, H₃BO₃ vedessä, 5000 mg/dm³ B, Titrisoliliuos
 Fosfori, 2,5 % HNO₃:ssa, 1000 mg/dm³ P, SPECTRASCAN
 Kadmiumkloridi, CdCl₂ vedessä, 1000 mg/dm³ Cd, Titrisol ampulli
 Kaliumkloridi, KCl vedessä, 1000 mg/dm³ K, Titrisol ampulli
 Kalsiumkloridi, CaCl₂ 6,5 % HCl:ssa, 1000 mg/dm³ Ca, Titrisol ampulli
 Kromikloridi, CrCl₃ 4,2 % HCl:ssa, 1000 mg/dm³ Cr, Titrisol ampulli
 Kuparikloridi, CuCl₂ vedessä, 1000 mg/dm³ Cu, Titrisol ampulli
 Lyijynitraatti, Pb(NO₃)₂ vedessä, 1000 mg/dm³ Pb, Titrisol ampulli
 Magnesiumkloridi, MgCl₂ 6 % HCl:ssa, 1000 mg/dm³ Mg, Titrisol ampulli
 Mangaanikloridi, MnCl₂ vedessä, 1000 mg/dm³ Mn, Titrisol ampulli
 Natriumkloridi, NaCl vedessä, 1000 mg/dm³ Na, Titrisol ampulli

Piitetrakloridi, SiCl_4 14 % NaOH:ssa, 1000 mg/dm^3 Si, Titrisol ampulli
 Rautakloridi, FeCl_3 15 % HCl:ssa, 1000 mg/dm^3 Fe, Titrisol ampulli
 Rikki, 2,5 % HNO_3 :ssa, 1000 mg/dm^3 S, SPECTRASCAN
 Sinkkikloridi, ZnCl_2 0,06 % HCl:ssa, 1000 mg/dm^3 Zn, Titrisol ampulli
 Suolahappo, HCl, 37 %, p.a.
 Natriumhydroksidi, NaOH, p.a.
 Argon, S, 99,99 %

Liuokset ja standardit

Suolahappo, 1 M HCl:

Laimennetaan 86 cm^3 väkevää suolahappoa 1000 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Suolahappo, 0,2 M HCl:

Laimennetaan $17,2 \text{ cm}^3$ väkevää suolahappoa 1000 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Natriumhydroksidi, 0,7 % NaOH:

Liuetetaan 9,56 g natriumhydroksidia ioninvaihdettuun veteen, ja laimennetaan litraksi.

Kustakin Titrisol ampullista valmistetaan 1000 mg/dm^3 liuos laimentamalla ampulli litraksi 0,2 M HCl:lla, paitsi piistandardi, joka laimennetaan 0,7 % NaOH:lla.

Seuraavassa on esitetty vesinäytteille tarvittavat kalibrointiliuokset, niiden vahvuudet (mg/dm^3) ja symbolit:

1 Nolla-liuos (W11) on ioninvaihdettu vesi

2	Alkuaine	V1	V2	V3	W12
	Na	1,0	5,0	10	20
	Al	0,5	2,5	5	10
	Fe	2,5	12,5	25	50
	Mn	0,5	2,5	5	10
	Ca-H	10,0	50,0	100	200
	Mg-H	2,5	12,5	25	50
	K	1,0	5,0	10	20

3	Alkuaine	V4	V5	V6	W13	
	Ca	0,1	1	5	10	
	Mg	0,1	1	5	10	
4	Alkuaine	V7	V8	V9	W14	
	Cr	0,1	1	2,5	5	
	Cu	0,1	1	2,5	5	
	Zn	0,1	1	2,5	5	
	Cd	0,1	1	2,5	5	
	Mo	0,1	1	2,5	5	
5	Alkuaine	V10	V11	W12	V13	W15
	S	1	10	50	100	200
6	Alkuaine	V14	V15	V16	W16	
	P	0,50	1,0	5,0	10	
	B	0,05	0,1	0,5	1	
7	Alkuaine	V17	V18	V19	W17	
	Pb	0,5	1	2,5	5	
8	Alkuaine	V20	V21	V22	W18	
	Si	1	5	10	50	

Kalibrointiliuokset ja standardit laimennetaan ioninvaihdetulla vedellä.

Mittaustason kontrollointia varten valmistetaan ICP-moniaalkuainestandardista ja SPECTRASCAN-alkuainestandardista sopivat laimennokset.

Näytteiden esikäsittely

Kaikki käytettävät astiat on normaalipesun jälkeen pestävä vielä 1 M HCl:llä ja lopuksi huuhdeltava hyvin ioninvaihdetulla vedellä.

Sameat ja hiukkasia sisältävät liuokset on suodatettava ennen analysointia.

Mittaus

Ohjeessa *VA17 Mittaaminen ICP-emissiospektrometrillä* on annettu tarkat mittausohjeet (laitteen käynnistäminen, näytteiden analysointi ja laitteen sammuttaminen).

Mittaustasoa kontrolloidaan ajamalla näytteiden välissä kontrollinäytteitä. Tarvittaessa on tehtävä standardisointi eli ajetaan uudestaan ala- ja ylästandardit (W11, W12, W13, W14, W15, W16, W17 ja W18), ja korjataan mahdollinen poikkeama.

Tulokset

Laite tulostaa näytteiden alkuainepitoisuudet mg/dm^3 .

Kirjallisuus

Thompson, M. & Walsh, J. N. 1983. A Handbook of Inductively coupled Plasma Spectrometry. Blackie & Son Ltd. Glasgow and London.

Hiilen määrittäminen vesinäytteistä TOC-5000-analysaattorilla

Menetelmä VA19

Johdanto

Veden orgaaninen hiili muodostuu monista eri hapetusmuodoissa olevista orgaanisista yhdisteistä. Epäorgaaninen hiili on pääasiassa hiilidioksidia, bikarbonaatteja tai karbonaatteja. TOC-5000-laitteella voidaan määrittää vesinäytteiden kokonaishiilen, epäorgaanisen hiilen, orgaanisen hiilen sekä haihtumattoman ja haihtuvan orgaanisen hiilen pitoisuudet. Kokonaishiilimäärityksessä (TC) näyte poltetaan TC-polttoputkessa 680 °C:ssa platinakatalyytin pinnalla hiilidioksidiksi. Syntyneen hiilidioksidin määrä mitataan infrapunakennolla. Kantajakaasuna mittauksessa käytetään synteettistä ilmaa. Epäorgaanisen hiilen (IC) määrää määritettäessä näyte johdetaan injektioinnin jälkeen 25 % fosforihappoliuoksen läpi. Tällöin näytteessä olevat epäorgaaniset yhdisteet muuttuvat hiilidioksidiksi, jonka määrä mitataan infrapunakennolla. Orgaanisen hiilen (TOC) määrittäessä laite tekee kaksi erillistä injektointia. Näytteestä mitataan ensin TC ja sitten IC. Näiden erotuksena laite laskee näytteen TOC-pitoisuuden. Haihtumattoman orgaanisen hiilen (NPOC) määrittäessä varten laitteessa on automaattinen haponlisäystoiminto. Näyte tehdään happamaksi 2 M suolahapolla. Sitten näytettä kuplitetaan synteettisellä ilmalla muutamia minutteja. Tällöin liuokseen jää vain haihtumaton orgaaninen hiili, jonka määrä mitataan kuten kokonaishiili. Haihtuvan orgaanisen hiilen (POC) määrittäessä näytteestä mitataan TOC ja NPOC, jolloin näiden erotuksena saadaan POC. Näytteen kuplituksessa siitä poistuvat POC yhdisteet, joita ovat mm. metaani, etaani ja kloroformi.

Laitteisto

Shimadzu TOC-5000-analysaattori
ASI-5000-automattinen näytteenotto

Reagenssit

Kaliumvetyftalaatti, $C_6H_4(COOK)(COOH)$, p.a.

Natriumvetykarbonaatti, $NaHCO_3$, p.a.

Natriumkarbonaatti, Na_2CO_3 , p.a.

Viinihappo, $C_4H_6O_6$, 99,5 %, p.a.

Fosforihappo, H_3PO_4 , 25 %, p.a.

Suolahappo, HCl , 37 %, p.a.

Platinakatalyytti

Synteettinen ilma, $O_2 + 80 \% N_2$

Liuokset ja standardit

Suolahappo, 2 M HCl:

Laimennetaan 172 cm^3 väkevää suolahappoa (37%) 1000 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä.

Perusstandardiliuos 1, 1000 mg/dm^3 TOC:

Liutetaan 2,125 g kaliumvetyftalaattia veteen ja laimennetaan 1000 cm^3 :ksi ioninvaihdetulla vedellä. Standardia käytetään TC, TOC ja NPOC määrittäyksissä.

Työstandardit TOC-perusstandardiliuksesta 1:

100 mg/dm^3 : Pipetoidaan 10 cm^3 ja laimennetaan ioninvaihdetulla vedellä 100 cm^3 :ksi.

20 mg/dm^3 : Pipetoidaan 2 cm^3 ja laimennetaan ioninvaihdetulla vedellä 100 cm^3 :ksi.

Perusstandardiliuos 2, 1000 mg/dm^3 IC:

Liutetaan veteen 3,50 g natriumvetykarbonaattia ja 4,41 g natriumkarbonaattia, joita on pidetty 30 minuuttia $500 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa, ja jäähdytetty hyvin eksikaattorissa. Laimennetaan liuos ioninvaihdetulla vedellä 1000 cm^3 :ksi. Standardia käytetään IC ja TOC määrittäyksissä.

Työstandardit IC-perusstandardiliuksesta 2:

20 mg/dm^3 : Pipetoidaan 2 cm^3 ja laimennetaan ioninvaihdetulla vedellä 100 cm^3 :ksi.

5 mg/dm^3 : Pipetoidaan 500 mm^3 ja laimennetaan ioninvaihdetulla vedellä 100 cm^3 :ksi.

Kontrollinäyte, 1000 mg/dm^3 C:

Liutetaan 3,124 g viinihappoa ioninvaihdettuun veteen ja laimennetaan 1000 cm^3 :ksi.

Näytteiden esikäsittely

Näytteet suodatetaan lasikuitusuodattimen läpi ennen analysointia. Suodattimen huokoskoko on 1 µm. Näytettä pipetoidaan näytteensyöttäjän näyteputkiin 5 cm³. NPOC-määrittelyssä pipetointitulavuus on 6 cm³, jotta happoa injektoiva neula osuu näytteeseen asti. Putket peitetään muovikalvolla ja asetetaan näytteensyöttäjän näytekiekkoon numerojärjestyksessä.

Laitteen kalibrointi

TOC-mittauksessa tehdään kaksi erillistä kalibrointia, koska laite mittaa ensin näytteen kokonaishiilen ja sitten epäorgaanisen hiilen, ja laskee näiden erotuksena TOC:n. Kalibrointi tehdään tässä tapauksessa IC ja TC standardeilla. Nollanäytteenä käytetään tislattua ja ioninvaihdettua vettä. Työtandardit sijoitetaan näytekiekkon keskellä oleviin suuriin koeputkiin paikoille S1-S8. NPOC-määrittelyssä näytekiekkon ACID-putkeen S8 laitetaan 2 M suolahappoa, koska laite lisää automaattisesti hapon näytteisiin.

Mittaus

- 1 Kytetään virta laitteeseen pääkytkimestä **MAIN SWITCH**, ja avataan kaasuhana. Tarkistetaan, että kantajakaasun paine on 4 - 5 kg/cm² ja virtausnopeus 150 cm³/min. Säädetään tarvittaessa.
Laitetaan virta päälle automaattiseen näytteensyöttöyksikköön.
Painetaan **NEXT**.
- 2 Pääohjelma **MAIN MENU** sisältää seuraavat kohdat:
 - 1 CALIBRATION (kalibrointitiedoston luominen)
 - 2 SAMPLE MEASUREMENT (näytteen mittaaminen)
 - 3 GENERAL CONDITIONS (yleisten olosuhteiden asettaminen)
 - 4 CALIBRATION CURVE FILE LIST (lista muistissa olevista kalibrointitiedostoista)
 - 5 DATA REPORT (tulosten raportointi)
 - 6 MONITOR (näyttää IR-kennon analogisen signaalin, uunin lämpötilan, ym.)
 - 7 STANDBY OPTIONS (ajon tai keskeytyksen valinta)
 - 8 MAINTENANCE (huoltotoimenpiteiden valinta)
 - 9 AUTO SAMPLER (näytteensyöttäjän asetukset)

MAIN MENU:ssa ja valikkojen sisällä liikutaan nuolinäppäimillä. Siirrytään

halutun vaihtoehdon kohdalle, ja painetaan ENTER.

- 3 Valitaan MAIN MENU:sta **GENERAL CONDITIONS** ja valitaan seuraavat asetukset siitä:

TC CATALYST (katalyytti)	: 1 (1=NORMAL SENS 2=HIGH SENS)
SYRINE SIZE, µl (ruiskun tilavuus)	: 1 (1=250 2=500 3=1000 4=2500)
NUMBER OF WASHES (ruiskun huuhtelu näytteellä lkm)	: 4 (0 - 5 NORMAL 4)
UNIT OF CONC (yksikön valinta)	: 3 (1=ppm 2=ppb 3=mg/l 4=µg/l 5=NO UNIT)
AUTO RANGING & INJ VOL (vaihtaa aluetta ja injektio-tilavuutta)	: 1 (1=ON 2=OFF)
AUTO REGENERATION OF IC (autom. IC-reagenssin regenerointi)	: 1 (1=ON 2=OFF)
AUTO PRINTOUT (automaattinen tulostus)	: 1 (1=DATA ONLY 2=DATA&PEAK PLOT 3=OFF)
TC FURNACE ON/OFF (uuni päälle tai ei)	: 1 (1=ON 2=OFF)
BUZZER (hälytyskellon valinta)	: 2 (1=USED 2=NOT USED)

Valitaan TC FURNACE-kohtaan **ON**, jolloin uuni alkaa lämmitä.

UNIT OF CONC-kohdasta voidaan valita yksikkö, jona laite tulostaa pitoisuudet. Tarkistetaan muut kohdat. Yllä olevat laitteen asetukset pätevät, kun ruiskun koko on 250 mm³, ja kun käytetään normaalia platinakatalyyttiä. Jos käytetään korkean erotuskyvyn omaavaa katalyyttiä, valitaan TC CATALYST kohdassa **HIGH SENS**.

Palataan takaisin **MAIN MENU**:uun.

- 4 Valitaan MAIN MENU:sta **MONITOR**.

Monitorista nähdään uunin lämpötila, kostutuslämpötila, pohjaviivan paikka ja vaihtelu sekä kohina. Kaikissa kohdissa pitää lukea OK ennen ajon käynnistämistä. Odotetaan uunin lämpeämistä 680 °C:een ennenkuin ajo käynnistetään.

Pohjaviivan tulee olla tasainen ja lähellä nollaa. Annetaan laitteen lämmitä, kunnes pohja on tasaantunut. Tarvittaessa voidaan säätää pohjaviivaa laitteen päältä vasemmassa yläkulmassa olevasta ruuvista. Tämä kannattaa tehdä silloin, jos se on kaukana nolasta. Jos pohjaviiva on negatiivinen, vaihdetaan herkkyysarvoa **MAINTENANCE**-valikon kohdasta **RANGE SET**.
Palataan **MAIN MENU**:uun.

5 Valitaan **MAIN MENU**:sta **MAINTENANCE**, joka sisältää ajossa tarvittavia toimintoja ja huoltotoimenpiteitä

FOR OPERATION (ajossa tarvittavat asetukset)

DATE & TIME (päiväys ja aika)

ZERO POINT DETECTION OF SAMPLE SYRINGE PUMP (ruiskun automaattinen nollaus)

REGENERATION OF TC CATALYST (TC-katalyytin regenerointi)

REGENERATION OF IC SOLUTION (IC-liuoksen regenerointi)

REGENERATION OF TC CATALYST & IC SOLUTION (TC-katalyytin ja IC-liuoksen regeneroinnit)

SPARGE GAS FLOW (avaa ja sulkee kuplituskaasuvirtauksen)

TC BLANK CHECK (tarkistaa nolnaliuoksen TC-ohjelmassa)

FOR SERVICE (huoltotoimenpiteitä)

KEYBOARD CHECK (näppäimistön tarkistus)

PRINTER CHECK (printterin tarkistus)

MECHANICAL CHECK (ruiskupumpun tarkistus)

READY STATE SENS (valmiustilan herkkyyden asettaminen)

RS-232C I/F CHECK (RS-232C I/F:n tarkistaminen)

RANGE SET (mittausalueen asettaminen)

Valitaan **MECHANICAL CHECK**. Puhdistetaan TC- ja IC-linjat valitsemalla **WASHING IC** ja **TC**. Painetaan **ASI**, jolloin päästään seuraavaan valikkoon. Painetaan **VI**, jolloin injektioneulat nousevat pois vesiastiasta vasemmalle. Vaihdetaan uusi vesi astiaan. Painetaan **RINS**, jolloin saadaan injektioneulat takaisin ja **ARM/DOWN**, jolloin ne laskeutuvat alas. Poistutaan valikosta painamalla **RETURN** ja **END**.

Laitetaan vettä S1:een, ja valitaan kohta **ZERO POINT DETECTION OF SAMPLE SYRINE PUMP**. Tällöin laite määrittää näyteruiskupumpun nollapisteen.

Laitetaan 2 M suolahappoa S1:een, ja valitaan kohta **REGENERATION OF TC CATALYST & IC SOLUTION**. Tällöin laite regeneroi TC-katalyytin ja IC-liuoksen.

Vesi pitää muistaa vaihtaa takaisin S1:een.

RANGE SET-arvon muuttaminen vaikuttaa myös pohjaviivaan (ks. kohta 4).

Palataan MAIN MENU:uun.

6 Valitaan MAIN MENU:sta AUTOSAMPLER:

Jos käytetään automaattista näytteensyöttäjää, asetetaan ensin näytteiden mittaustiedot SAMPLE MEASUREMENT (ASI)/CONDITIONS-taulukkoon. Valitaan haluttu ohjelma TC, IC, TOC tai NPOC (1 - 4). Sen jälkeen näyttöön tulee kaikki tarvittavat tiedot, jotka täytetään. Lisäksi on tehtävä kalibrointitiedot CALIBRATION (ASI)/CONDITIONS-taulukkoon ja annettava näytteensyöttäjän asetukset ASI CONDITIONS-taulukkoon. Tehdään tarvittavat asetukset, ja käynnistetään ohjelma START:sta, jos näytteet ja standardit ovat valmiina näytekiekolla.

Näytteiden mittaustietotaulukossa käytetään seuraavia lyhenteitä:

IS	=	ensimmäinen näyte (initial sample)
FS	=	viimeinen näyte (final sample)
C1	=	tiedosto, jonne mitattavat kalibrointikäyrät tallentuvat
FI	=	tiedosto jo olemassa olevista kalibrointikäyristä
RG	=	RANGE = herkkyys
VOL	=	injektointilavuus
W	=	huuhtelujen lkm
NO	=	injektointien lkm (minimilukumäärä)
MAX	=	maksimi-injektointien lkm (jos standardipoikkeama rinnakkaisten välillä on liian suuri laite tekee useamman injektoinnin, kuitenkin enintään tässä ilmoitetun määrän)
SD	=	keskihajonta
CV	=	variaatiokerroin
DIL	=	laimennuskerroin
SP	=	SPARGE TIME = kuplittusaika, min

6.1 Esimerkki AUTOSAMPLER-valikon asetuksista TOC-mittauksessa.

SAMPLE MEASUREMENT (ASI)/CONDITIONS (näytteiden mittaustiedot)

TYPE	IS	FS	C1	C2	C3	F1	F2	F3	RG	VOL	W	NO	MAX	SD	CV	SP	DIL
TOC	1	69	5	**	**	**	**	**	5	30	4	2	4	200	2.0	0	1
			6	**	**	**	**	**	1	24	1	2	4	200	2.0	0	1

Kun TYPE:ksi valitaan TOC, silloin näyttöön tulee kaksi riviä, joista ylemmälle riville laitetaan TC:n ja alemmalle riville IC:n asetukset. RG:stä voidaan

muuttaa herkkyuden arvoa. Jos näytteiden pitoisuudet ovat liian suuria/pieniä, kyseisellä arvolla voidaan pienentää/suurentaa herkkyyttä. Voidaan myös käyttää molemmille mittaussparametreille eri herkkyuden arvoja, jos TC ja IC pitoisuudet ovat eri suuruusluokkaa. Esimerkiksi, jos näytteiden TC pitoisuudet ovat huomattavasti korkeampia kuin IC pitoisuudet, voidaan asettaa TC:n herkkyudeksi 5 ja IC:n 1, jolloin saadaan parannettua IC:n mittaustarkkuutta.

Painetaan ylärivin **C1**-kohdalla **ENTER**, niin päästään **CALIBRATION (ASI)/CONDITIONS**-valikkoon. Tehdään oma kalibrointitiedosto erikseen TC:lle ja IC:lle.

CALIBRATION (ASI)/CONDITIONS (TC-kalibrointitiedosto)

CAL CURVE F#	: 5 (SEE CAL FILE STATUS)	Tiedoston numero
TYPE	: 1 (1=TC 2=IC)	Mittaustyyppi
1 st STD CONC	: 0.0 mg/l (VIAL# S1)	1:n standardin pitoisuus ja paikka
2 st STD CONC	: 20.0 mg/l (VIAL# S2)	2:n standardin pitoisuus ja paikka
3 st STD CONC	: 100.0 mg/l (VIAL# S3)	3:n standardin pitoisuus ja paikka
4 st STD CONC	: **,** (VIAL# S*)	4:n standardin pitoisuus ja paikka
RANGE	: x 5 (x1 x5 x30)	Mittausalue
INJ VOL	: 30µl (8-100)	Injektointitilavuus
NO OF INJECTS	: 3 (1-10)	Injektointien lukumäärä
MAX NO OF INJ	: 5 (1-10)	Injektointien maksimilukumäärä
SD	: 200 (normal 200)	Sallittu keskihajonta
CV	: 2.0 % (normal 2.0)	Sallittu variaatiokerroin
SHIFT TO ORIGIN	: 1 (1=ON 2=OFF)	Katso alla

SHIFT TO ORIGIN laitetaan ON asentoon, kun näytteitä ei ole laimennettu. Se poistaa standardien laimentamiseen käytetyn veden aiheuttaman taustan. Kun näytteet ja standardit on laimennettu samalla vedellä, asetukseksi valitaan OFF.

Painetaan **RETURN**, niin päästään takaisin **SAMPLE MEASUREMENT (ASI)/CONDITION:iin**. Mennään alarivin **C1**-kohtaan ja painetaan **ENTER**.

CALIBRATION (ASI)/CONDITIONS (IC-kalibrointitiedosto)

CAL CURVE F#	: 6 (SEE CAL FILE STATUS)	Tiedoston numero
TYPE	: 2 (1=TC 2=IC)	Mittaustyyppi
1 st STD CONC	: 0.0 mg/l (VIAL# S1)	1:n standardin pitoisuus ja paikka
2 st STD CONC	: 5.0 mg/l (VIAL# S4)	2:n standardin pitoisuus ja paikka
3 st STD CONC	: 20.0 mg/l (VIAL# S5)	3:n standardin pitoisuus ja paikka
4 st STD CONC	: **,** (VIAL# S*)	4:n standardin pitoisuus ja paikka

RANGE	: x1 (x1 x5 x30)	Mittausalue
INJ VOL	: 24 µl (8-100)	Injektointitilavuus
NO OF INJECTS	: 3 (1-10)	Injektointien lukumäärä
MAX NO OF INJ	: 5 (1-10)	Injektointien maksimimäärä
SD	: 200 (normal 200)	Sallittu keskihajonta
CV	: 2.0 % (normal 2.0)	Sallittu variaatiokerroin
SHIFT TO ORIGIN	: 1 (1=ON 2=OFF)	Katso yllä

Painetaan **NEXT**.

ASI CONDITIONS (näytteensyöttäjän asetukset)

RINSE (puhdistus)	: 1 (1=RINSE 2=NO RINSE)
NO OF NEEDLE WASHES (neulanpesu lkm)	: 3 (0-3)
FLOW LINE WASHES (linjan pesu lkm)	: 4 (0-5)
CALIBRATE BEFORE (kalibrointikohdan valinta)	: 2 (1=ALL SAMPLE GROUPS 2=EACH SMPL GROUP)
PRINT INFORMATION (tulostusmuodon valinta)	: 3 (1=CAL LIST 2=DATA REPORT 3=CAL & DATA 4=NO)
AUTO ADDITION OF ACID (automaattinen hapon lisäys)	: 2 (1=ON 2=OFF)
ACID VOLUME (hapon tilavuus)	: 0 µl (8-250 µl)
RINSE AFTER ADDITION (puhdistus happolisäyksen jälkeen)	: 2 (1=RINSE 2=NO RINSE)
KEY LOCK (näppäimistön lukitus)	: 2 (1=LOCK 2=UNLOCK)
FINISH OR RUNNING (ajon jatkaminen tai lopettaminen)	: 1 (1=FINISH 2=RUNNING 3= NO CHANGE)

FINISH OR RUNNING:sta valitaan 1 = FINISH. Tällöin laite sammuttaa automaattisesti uunin, muttei tuuletinta, joka on päällä niin kauan, että laite voidaan turvallisesti kääntää OFF-asentoon. Myös kaasuvirtaukset sulkeutuvat ajon lo-

puttua.

Painetaan **NEXT** ja **START**. Ajo käynnistyy.

6.2 Esimerkki AUTOSAMPLER-valikon asetuksista NPOC-mittauksessa.

SAMPLE MEASUREMENT (ASI)/CONDITIONS (näytteiden mittaustiedot)

TYPE	IS	FS	C1	C2	C3	F1	F2	F3	RG	VOL	W	NO	MAX	SD	CV	SP	DIL
TC	1	69	7	**	**	**	**	**	5	30	4	3	5	200	2.0	5	1

Valitaan TYPE:ksi TC. Laitetaan kuplitusaika 5 minuuttia SP-kohtaan.

Painetaan **C1** kohdalla **ENTER**, niin päästään CALIBRATION (ASI)/CONDITIONS-valikkoon.

CALIBRATION (ASI)/CONDITIONS (TC-kalibrointitiedosto)

CAL CURVE F#	:	12 (SEE CAL FILE STATUS)	Tiedoston numero
TYPE	:	1 (1=TC 2=IC)	Mittaustyyppi
1 st STD CONC	:	0.0 mg/l (VIAL# S1)	1:n standardin pitoisuus ja paikka
2 st STD CONC	:	20.0 mg/l (VIAL# S2)	2:n standardin pitoisuus ja paikka
3 st STD CONC	:	100.0 mg/l (VIAL# S3)	3:n standardin pitoisuus ja paikka
RANGE	:	x5 (x1 x5 x30)	Mittausalue
INJ VOL	:	30µl (8-100)	Injektointilavuus
NO OF INJECTS	:	3 (1-10)	Injektointien lukumäärä
MAX NO OF INJ	:	5 (1-10)	Injektointien maksimilukumäärä
SD	:	200 (normal 200)	Sallittu keskihajonta
CV	:	2.0 % (normal 2.0)	Sallittu variaatiokerroin
SHIFT TO ORIGIN	:	2 (1=ON 2=OFF)	Katso edellä oleva vastaava taulukko

TYPE:ksi valitaan TC, koska NPOC-mittauksessa laite kalibroidaan TC-standardilla.
Painetaan **NEXT**.

ASI CONDITIONS (näytteesyöttäjän asetukset)

RINSE (puhdistus) : 1 (1=RINSE 2=NO RINSE)

NO OF NEEDLE WASHES : 3 (0-3)
(neulan pesu lkm)

FLOW LINE WASHES : 4 (0-5)
(linjan pesu lkm)

(kalibroitikohdan valinta)	GROUP)
PRINT INFORMATION (tulostusmuodon valinta)	: 3 (1=CAL LIST 2= DATA REPORT 3=CAL & DATA 4=NO)
AUTO ADDITION OF ACID (automaattinen hapon lisäys)	: 1 (1=ON 2=OFF)
ACID VOLUME (hapon tilavuus)	: 100 µl (8-250 µL)
RINSE AFTER ADDITION (puhdistus happolisäyksen jälkeen)	: 1 (1=RINSE 2=NO RINSE)
KEY LOCK (näppäimistön lukitus)	: 2 (1=LOCK 2=UNLOCK)
FINISH OR RUNNING (ajon jatkaminen tai lopettaminen)	: 1 (1=FINISH 2=RUNNING 3=NO CHANGE)

Laitetaan NPOC määrittelyissä AUTO ADDITION OF ACID-kohtaan ON, jolloin laite tekee happolisäyksen näytteisiin. Laitetaan lisättävän hapon määrä 100 µl ACID VOLUME-kohtaan.

FINISH OF RUNNING:sta valitaan 1 = FINISH. Tällöin laite sammuttaa automaattisesti uunin, muttei tuuletinta, joka on päällä niin kauan, että laite voidaan turvallisesti kääntää OFF-asentoon. Myös kaasuvirtaukset sulkeutuvat ajon loputtua. Painetaan **NEXT** ja **START**, jolloin ajo käynnistyy.

7 Ajon keskeyttäminen

Ajon voi keskeyttää painamalla STOP. Sen jälkeen näyttöön tulee valikko, josta valitaan ESCAPE. Ajo voidaan käynnistää uudelleen painamalla START.

8 Laitteen sammuttaminen

Suljetaan virta pääkytkimestä. Kun uuni on jäähtynyt, ruutuun tulee kehoitus: TURN MAIN SWITCH OFF.

Katkaistaan virta automaattisesta näytteensyöttäjästä.

Suljetaan kaasupullo (vain musta venttiili).

Tulokset

Laite antaa tulokset suoraan mg/dm³:ssä muille paitsi haihtuvalle orgaaniselle hiilelle (POC), jonka määrä saadaan laskettua kaavasta:

$$\text{POC} = \text{TOC} - \text{NPOC}$$

missä TOC = orgaanisen hiilen määrä, mg/dm³
 NPOC = haihtumattoman orgaanisen hiilen määrä, mg/dm³

Huomautuksia

Tarkistetaan, että

- 1 jäteastia on tyhjenetty.
- 2 laitteen säiliöissä on fosforihappoa ja vettä.
- 3 injektioneulan huuhteluputkessa on vettä.
- 4 paperin ulostulo on kunnossa.

Kirjallisuus

Instruction Manual Total Organic Carbon Analyzer Model TOC-5000. Shimadzu Corporation.

International Organisation for Standardisation, Switzerland 1987.

ISO 8245. Water quality-Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC).

Standard methods for determination of water and wastewater. 1985. 16th Ed. p. 507.

Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 477

ISBN 951-40-1326-3

ISSN 0358-4283

Metsäekologian tutkimusosasto 1993