

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknillinen tiedekunta

Ympäristötekniikan koulutusohjelma

BH10A0300 Ympäristötekniikan kandidaatintyö ja seminaari

**VESISTÖN TILAN SEURANNASSA KÄYTETTÄVÄT  
ANALYYSIMENETELMÄT**

**Analysis methods used in water quality monitoring**

Työn tarkastaja: Professori, TkT Mika Sillanpää

Työn ohjaaja: Laboratorioinsinööri, TkL Simo Hammo

Lappeenrannassa 01.10.2011

Ville Luukkonen

## SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLILUETTELO.....	3
1 JOHDANTO.....	4
2 NÄYTTEENOTTO.....	5
2.1 Näytteenottosuunnitelma.....	5
2.2 Näytteenottovälineet ja näytteenotto.....	7
2.3 Näytteen säilyttäminen.....	10
3 ATOMISPEKTROSKOPISET MÄÄRITYSMENETELMÄT.....	12
3.1 Atomiabsorptiospektrometria.....	12
3.1.1 Atomiabsorptiospektrofotometrin toimintaperiaate ja rakenne.....	12
3.1.2 Atomiabsorptiospektrofotometrisen menetelmän esivalmistelut.....	14
3.1.3 Näytteen analysointi atomiabsorptiospektrofotometrillä.....	15
3.1.4 Liekki- ja grafiittiuunimenetelmien vertailua.....	16
3.2 ICP-atomiemissiospektroskopia.....	18
4 KROMATOGRAFISET MÄÄRITYSMENETELMÄT.....	19
4.1 Kaasukromatografia.....	19
4.1.1 Kaasukromatografian toimintaperiaate ja rakenne.....	20
4.1.2 Kaasukromatografisen menetelmän esivalmistelut.....	23
4.1.3 Näytteen analysointi kaasukromatografilla.....	23
4.1.4 Kaasukromatografia-massaspektrometria.....	24
4.2 Ionikromatografia.....	24
4.2.1 Ionikromatografian toimintaperiaate ja rakenne.....	24
5 TITRIMETRISET MÄÄRITYSMENETELMÄT.....	26
5.1 Titrauksen periaate ja välineistö.....	26
5.3 Titrauksen laadunvarmistus ja tulosten laskenta.....	27
5.4 Happo-emästitraus.....	28
5.5 Hapetus-pelkistytitraus.....	29
5.6 Jodometrinen titraus.....	30
5.7 Potentiometrinen titraus.....	30
6 VEDEN KIINTEIDEN AINESTEN MÄÄRITYS.....	32
6.1 Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen.....	32
6.2 Kiintoainepitoisuuden määrittäminen.....	33
6.2.1 Kiintoainepitoisuuden määrittäminen periaate ja määrittämisessä tarvittavat välineet.....	33
6.2.2 Kiintoainepitoisuuden määrittäminen ja laskeminen.....	33
6.3 Laskeutuva aines.....	35
7 AISTINVARAISET MÄÄRITYSMENETELMÄT.....	36
7.1 Sameus.....	36
7.2 Haju.....	37
7.3 Väri.....	37

7.3.1 Näennäinen väri.....	38
7.3.2 Luonnonveden värin visuaalinen määrittäminen.....	38
8 YHTEENVETO JA POHDINTA.....	40
LÄHTEET.....	45

## LIITTEET

Liite 1. Näytteenoton kenttäkortti

**SYMBOLILUETTELO**

<i>m</i>	massa	[mg]
<i>TS</i>	kuiva-ainepitoisuus	[mg/l]
<i>TSS</i>	kiintoainepitoisuus	[mg/l]
<i>V</i>	tilavuus	[l]

## Alaindeksit

1	suodatin ennen suodatusta
2	suodatin suodatuksen ja kuivauksen jälkeen
k	kuppi
kn	kuppi ja näyte
näyte	näyte

## 1 JOHDANTO

Vesistöllä tarkoitetaan aluetta, joka on muutoin kuin tilapäisesti veden peittämä. Vesistöjä ovat siis niin luonnolliset kuin keinotekoisetkin avopintaiset sisävesialueet. (Vesilaki 1961.) Järvet ovat tärkeä makeanveden lähde ihmisille. Niillä on myös tärkeä rooli ihmisten vapaa-aikaan muun muassa kalastuksen ja veneilyn muodossa. (Chapman 1996.) Vuonna 2008 Suomen sisävesialueilla kalastaneiden vapaa-ajankalastajien määrä oli 1,49 miljoonaa (Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos 2009, 23). Vedenlaatu on kuitenkin alkanut laskea suurimmassa osassa järviä ihmisen toiminnan takia (Chapman 1996).

Suomessa on pinta-alallisesti katsoen paljon vettä. Pinta-alaan nähden vesistöt eivät kuitenkaan ole tilavuudeltaan kovinkaan suuria, mikä johtuu vesistöjen mataluudesta. Matalat vesistöt ovat herkempiä likaantumaan kuin suuret. (Ympäristö.fi 2010a.) Merkittävimpiä vesistön kuormittajia Suomessa ovat typpi ja fosfori (Ympäristö.fi 2010b).

Tässä kandidaatintyössä keskitytään vesistön tilan seurannassa käytettäviin yleisimpiin analyysimenetelmiin. Työn alussa käydään läpi näytteenoton perusperiaatteita ja -menetelmiä, jonka jälkeen siirrytään tarkastelemaan yleisimpiä analysointimenetelmiä.

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on luoda kattava ja selkeä peruskuva vesistön tilan seurantaan käytettävistä analyysimenetelmistä sekä näytteenotosta. Työn tavoitteena on tuottaa oppimateriaalin tausta-aineistoa Ympäristömittaukset -kurssille.

## 2 NÄYTTEENOTTO

Koska vesistön laadun seurannassa koko vesistöä kattavaa kartoitusta ei voida tehdä, vesistöstä täytyy ottaa näytteitä (SFS-EN ISO 5667-1 2006, 3). Näytteenotto voidaan määritellä prosessiksi, jossa näytteenoton kohteena olevasta vesistöstä otetaan sellainen vesimäärä, joka voidaan kuljettaa laboratorioon ja analysoida. Näytteenoton suurin haaste on edustavan ja yhtenäisen näytteen ottaminen. (Madrid & Pedrero Zayas 2007, 293-294.)

Näytteenotto on tärkeä osa koko tutkimusprosessia. Pahimmassa tapauksessa näytteenotossa tehdyt virheet voivat edustaa koko tutkimusprosessin keskeisimpiä virhelähteitä. Näytteenotto tulee suunnitella aina huolellisesti. (Madrid & Pedrero Zayas 2007, 293-294.)

### 2.1 Näytteenottosuunnitelma

Ennen näytteenottoa määritellään näytteenoton tavoitteet. Lisäksi kerätään tietoa näytteenottoalueesta ja alueelta aiemmin otetuista näytteistä. Näytteenoton tavoitteet määräytyvät muun muassa lainsäädännön, veden käyttötarkoituksen ja veden laatuksien perusteella. Näytteenoton tavoitteet määrittävät suurelta osin näytteenottoa. Ne määräävät muun muassa näytteiden lukumäärän, näytteenottomenettelyt ja näytteenotto-ohjelman pituuden. (SFS-EN ISO 5667-1 2006, 3.) Alueen keskeisiin tietoihin lukeutuvat muun muassa vesistön muoto, vesistöä kuormittavien päästöjen sijainnit sekä alueella aiemmin tehdyt mittaukset (Gray 2010, 234-235).

Tavoitteiden ja kerättyjen taustatietojen pohjalta tehdään näytteenottosuunnitelma. Näytteenottosuunnitelman kunnollinen toteuttaminen niin rahallisesti kuin panostuksellisesti on tärkeää, sillä huonosti laadittu näytteenottosuunnitelma voi johtaa koko projektin epäonnistumiseen. (SFS-EN ISO 5667-1 2006, 3.) Näytteenottosuunnitelmasta on käytävä ilmi:

- 1) Näytteenottoaika, -aika ja -tapa
- 2) Näytteenottovälineet ja niiden kalibrointi

- 3) Näytepullot ja näytepullojen puhdistus, stabilisaattorien lisääminen ja varastointi
  - 4) Näytteenkäsittelymenetelmät
  - 5) Menettelytapa sekundäarinäytteiden ottamiseen
  - 6) Näytteiden merkitseminen
- (Madrid, Pedrero Zayas 2007, 294).

Näytteenottoaikan tulee olla edustava. Näytteenottoaikan valinnassa on otettava huomioon muun muassa etäisyys rannasta ja vedenlaadun paikalliset vaihtelut. Myös näytteenottoaikan pidemmän välin lämpötilanvaihtelut vaikuttavat sopivan paikan valintaan. (SFS-EN ISO 5667-1 2006, 5-6.)

Näytteenottoaikojen määrä riippuu vesialueen muodosta sekä veden kerrostuneisuudesta. Jos tutkittava vesialue on muodoltaan symmetrinen, yksi näytteenottoaikka järven syvimmästä kohdasta on tarpeeksi edustava. Kuitenkin tapauksissa, joissa vesialueen rantaviiva on monimuotoinen ja muoto epäsymmetrinen, useampi näytteenottoaikka täytyy valita totuudenmukaisten tulosten saamiseksi. (SFS-EN ISO 5667-4 1987, 1-2.)

Näytteenottotavan valintaan vaikuttavat muun muassa kohdealueen vesiolosuhteet, näytteenoton syyt ja käytettävissä oleva budjetti. Paikallaan olevalle vedelle soveltuvat paikkanäytteet, kokoomanäytteet ja sarjanäytteenotto. (SFS-EN ISO 5667-4 1987, 3; SFS-EN ISO 5667-1 2006, 15.)

Paikkanäytteellä tarkoitetaan tietyltä paikalta otettua yksittäistä näytettä. Paikkanäytteet ovat nykyään yleisimmin käytetty menetelmä veden laadun kemiallisessa analysoinnissa. (Madrid, Pedrero Zayas 2007, 296.) Kustakin paikkanäytteestä käy ilmi vain kyseisen paikan ja kyseisen ajankohdan vedenlaatu, jonka lisäksi niiden analysoiminen on kallista (SFS-EN ISO 5667-4 1987, 3; SFS-EN ISO 5667-1 2006, 16; Madrid & Pedrero Zayas 2007, 297). Paikkanäytteitä käytetään yleisimmin laadunhallintatarkoituksiin (SFS-EN ISO 5667-4 1987, 3).

Kokoomanäytteeksi sanotaan näytettä, johon on sekoitettu esimerkiksi eri syvyyksiltä otettuja paikkanäytteitä. Kokoomanäytteet edustavat näytteenottokohteista otettujen näytteiden keskiarvoa. Kokoomanäytteitä käytetään usein vedenlaadun tarkkailussa sekoittamalla monta paikkanäytettä keskenään. Tällä tavalla saadaan pienennettyä analysointikuluja. (SFS-EN ISO 5667-4 1987, 3; SFS-EN ISO 5667-1 2006, 17.)

Sarjanäytteenotto voidaan jakaa kahteen tyyppiin: alueprofiilinäytteenottoon ja syvyysprofiilinäytteenottoon. Alueprofiilinäytteenotossa näyte otetaan tietyltä syvyydeltä useasta eri paikasta. Syvyysprofiilinäytteenotossa näytteet otetaan määrätyn paikan eri syvyyksiltä. Alueprofiilinäytteenottoa käytetään, kun vesistön rantaviiva on monimuotoinen tai rikkonainen. Syvyysprofiilinäytteenottoa käytetään kohteissa, joissa esiintyy suurta vaihtelua veden kerrostuneisuudessa. Jos vesistöstä halutaan laajempi kokonaiskuva, voidaan käyttää näiden tapojen yhdistelmää. (SFS-EN ISO 5667-1 2006, 17; SFS-EN ISO 5667-4 1987, 1-2.)

Kun näytteenottosuunnitelmaan sopivat näytteenottomenetelmät ja -paikat on valittu ja näytteenotto-ohjelma aloitettu, näytteenottosuunnitelmaa ei saa enää muuttaa. Näytteenottosuunnitelman muuttaminen kesken kaiken johtaisi vertailukelvottoman tiedon saamiseen. (SFS-EN ISO 5667-4 1987, 2.)

## **2.2 Näytteenottovälineet ja näytteenotto**

Näytteenottopulloina käytetään yleisimmin lasisia borosilikaatti- tai muovisia polyeteeni-pulloja. Pullojen koko on tavallisesti 100 - 1 000 ml. (SFS-EN ISO 5667-3 2003, 10.) Näytteenottopullojen materiaalin tärkein ominaisuus on, etteivät pullo ja näyte reagoi keskenään. Myös näytteenottopullojen korkin täytyy olla tehty inertistä materiaalista, esimerkiksi lasista tai muovista. (SFS-EN ISO 5667-1 2006, 18-19.)

Veden pintaosista kerättävä näyte voidaan ottaa näytteenottopullolla. Otettaessa näytettä syvemältä käytetään onttoja putkimaisia, kummastakin päästä avoimia laitteita, joiden päät voidaan sulkea. Tekniikasta riippuen laitteet sulkeutuvat joko kauko-ohjattavasti,



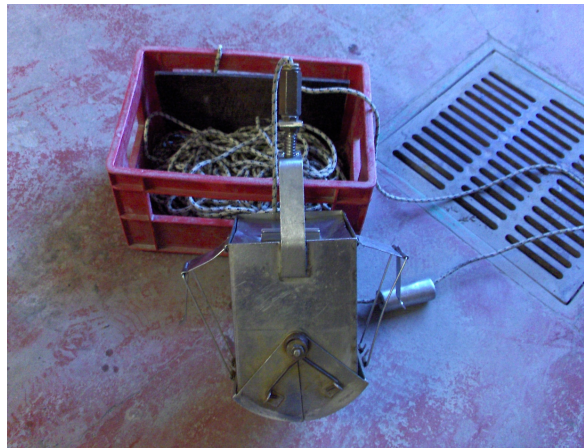
koskiessaan pohjaa tai kokiessaan pysähdysliikkeen. Pysähdysliikkeeseen perustuvalla sulkeutumismekanismilla varustettu näytteenotin on kuvassa 1. Näytteenotto edellä mainituilla välineillä tapahtuu laskemalla näytteenottolaite haluttuun syvyyteen. Kun syvyys on oikea, laite suljetaan. Tämän jälkeen laite nostetaan ylös ja laitteen letkusta juoksetetaan aluksi vettä pois, jonka jälkeen vesi tyhjenetään näytteenottoastiaan. (SFS-EN ISO 5667-4 1987, 2; Järvenpää 2011.)



Kuva 1. Vesinäytteenottoon käytettävä näytteenotin.

Syvemmillä tapahtuva näytteenotto voidaan suorittaa myös pumpaamalla. Käytettävät pumput voivat olla käsi- tai moottorikäyttöisiä uppopumppuja tai pneumatiikkaan perustuvia pumppuja. Näytteenotto pumpaamalla tapahtuu laskemalla pumppausletku haluttuun syvyyteen ja aloittamalla pumppaaminen. Pumpattu vesi kerätään talteen näytteenottoastiaan. (SFS-EN ISO 5667-4 1987, 2; Järvenpää 2011.)

Näytteiden ottamiseen pohjasedimentistä käytetään yleisimmin kauhaottimia tai kairanäytteenottimia. Kauhaottimista käytetyin on saksiotin, joka on kuvassa 2. Saksiottimessa on vähintään yksi saranallinen astia, joka sulkeutuu nostettaessa. Sulkeutumisen seurauksena näytteestä tulee sekoittunut. Sulkeutumismekanismin seurauksena on myös suuri mahdollisuus menettää hienojakoisinta pohjasedimenttiä. Saksiottimilla voidaan ottaa 5-50 cm syvä näyte pohjasedimentin pinnasta. (SFS-EN ISO 5667-12 1995, 3.)



Kuva 2. Saksiotin

Kairaottimet muodostuvat ontosta putkesta. Ontto putki painetaan pohjasedimenttiin, jolloin putki täyttyy sedimentillä. Tämän jälkeen putkiosa nostetaan ja näyte siirretään näytteenottoastiaan. Kairanäytteenottimilla saadaan otettua tavallisimmin kahden metrin syvyinen näyte pohjasedimentistä. Kairanäytteenottimella otetussa näytteessä säilyy pohjasedimenttien kerrostuneisuus. Kairanäytteenotin on nähtävillä kuvassa 3. (SFS-EN ISO 5667-12 1995, 3.)



Kuva 3. Kairanäytteenotin

Näytteenoton yhteydessä näytteenottopaikka merkitään esimerkiksi GPS-laitteeseen tai karttaan ja ympäristöä kuvaillaan, jos kyseessä on kertaluontoinen näytteenotto. Jos näytteenotto kuuluu pidempiaikaiseen näytteenotto-ohjelmaan, kuvaillaan vain ympäristön olosuhteiden poikkeavuudet näytteenotto-ohjelmasta. Paikan päällä suoritetaan näytteen lämpötilan mittaus välittömästi ja pH-arvon mittaus tilanteen salliessa mahdollisimman nopeasti. Lisäksi näytteenoton yhteydessä laaditaan näytteenottoraportti. Liitteenä I on näytteenottoraportti eli niin sanottu kenttäkortti. (SFS-EN ISO 5667-4 1987, 3.)

### 2.3 Näytteen säilyttäminen

Vesistöistä otettujen näytteiden ominaisuudet voivat muuttua hyvinkin nopeasti näytteenoton jälkeen. Vesinäytteen herkkyys vaihtelulle riippuu muun muassa näytteen sisältämistä organismeista ja näytteenottoajankohdasta. Jos näytteet analysoidaan vuorokauden kuluessa näytteenotosta, useimmissa tapauksissa näytteen jäädyttäminen 1-5

°C:en on riittävä toimenpide. Jos näytteitä täytyy säilyttää pidempi aika, näytteet voidaan jäädyttää tai kestäväidä. Tällöin pakastaminen alle -20 °C:en useimmiten riittää. Kestäväinti tehdään näytteenottoaikalla lisäämällä näytteeseen kullekin näytteelle ominaista kestäväintikemikaalia. Kestäväinnillä pyritään estämään näytteen ominaisuuksien muuttuminen. (SFS-EN ISO 5667-3 2003, 2, 5; Järvenpää 2011.)

Näytteenottoastioihin jätetään joko pieni ilmatila tai täytetään kokonaan tutkittavasta analyytistä riippuen. Tämän jälkeen pullot suljetaan ja jäädytetään mahdollisimman nopeasti alle 5 °C:en. Käytännössä jäähditys tapahtuu laittamalla näyteastia pimeään jääkaappiin tai kylmälaukkuun. (SFS-EN ISO 5667-3 2003, 5.)

Jos näyte aiotaan pakastaa, näytteenottoastian materiaalin on hyvä olla muovinen. Tällöin näyteastiaa ei myöskään täytetä kokonaan, jotta jäätyvä neste ei rikkoisi säilytysastiaa. (SFS-EN ISO 5667-3 2003, 5.)

### **3 ATOMISPEKTROSKOPISET MÄÄRITYSMENETELMÄT**

Atomispektroskopiin määrittämenetelmiin lasketaan kuuluvaksi kaikki tekniikat, jotka hyödyntävät yksittäisten atomien elektromagneettisen säteilyn emissiota tai absorptiota. Kullekin alkuaineelle ominaisen emittoidun tai absorboidun aallonpituuden ja säteilyn intensiteetin perusteella voidaan määrittää analyysin koostumus ja konsentraatio. (Patnaik 2004, 8.2.)

Atomispektroskopisia määrittämenetelmiä ovat muun muassa atomiabsorptiospektrometria, liekkifotometria, atomifluoresenssispektrometria sekä plasmaemissiospektria, jonka sovellutus ICP eli induktiivisesti kytketty plasma on. Seuraavassa luvussa keskitytään kuitenkin atomiabsorptiospektrometriaan, sillä se on yksi yleisimmistä käytetyistä menetelmistä metallien määrittämiseen ympäristönäytteistä. Tämän jälkeen luodaan vielä pintapuolinen katsaus ICP-emissiospektrometriaan, sillä sen käyttö on merkittävästi lisääntynyt analyysimenetelmänä.

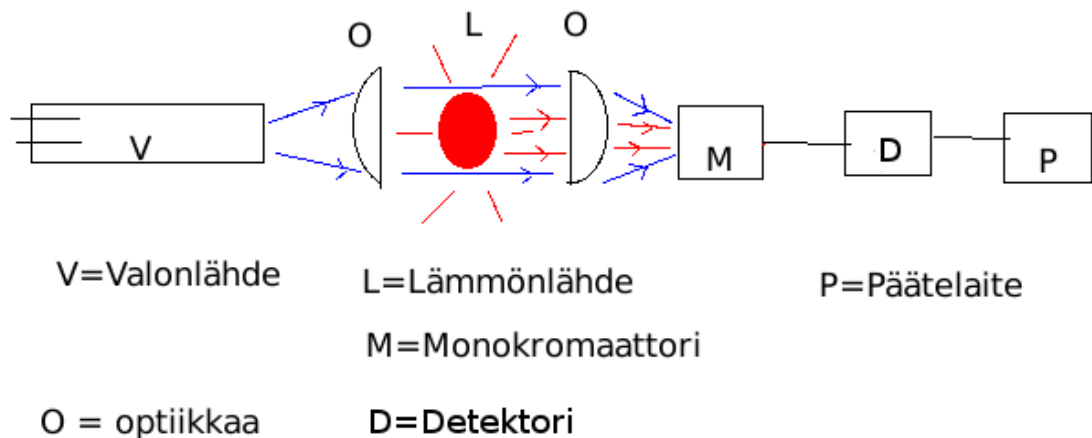
#### **3.1 Atomiabsorptiospektrometria**

Atomiabsorptiospektrometrian yleisimmistä käytettyjä sovellutuksia ovat liekkiatomiabsorptiospektrofotometrit ja grafiittiuuniatomiabsorptiospektrofotometrit. Näistä ensimmäinen on yksi käytetyimmistä analyysimenetelmistä metallien määrittämiseen. Seuraavassa luvussa käydään läpi tarkemmin atomiabsorptiospektrofotometrin toimintaperiaatetta ja rakennetta sekä näytteen analysointia kyseisellä menetelmällä. Lopuksi vertaillaan liekki- ja grafiittiuunimenetelmiä keskenään.

##### **3.1.1 Atomiabsorptiospektrofotometrin toimintaperiaate ja rakenne**

Atomiabsorptioksi kutsutaan prosessia, jossa perustilassa oleva atomi vastaanottaa sähkömagneettista säteilyä sille ominaisella aallonpituudella. Vastaanotetun säteilyn

seurauksena atomi siirtyy ylempään viritystilaan. Kunkin alkuaineen absorptiospektri koostuu monia eri viritystiloja kuvaavista resonanssiivoista. Tavallisesti perustilan ja ensimmäisen viritystilan välistä viivaa käytetään alkuaineen määrittämiseen, sillä se on vahvin. Atomin virittyminen tapahtuu vain, kun säteilylähteen taajuus vastaa atomin virittymiseen tarvittavaa taajuutta. Virittymisen aikana atomi absorboi osan säteilylähteen lähettämästä energiasta. Tutkittavan alkuaineen absorboima säteily määrä saadaan vertaamalla siitä saatuja resonanssiivoja pelkän säteilylähteen lähettämiin resonanssiivoihin. Atomiabsorptiospektrometrin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 4. (Isoaho, Valve, 1986, 129; Patnaik 2004, 8.14-8.15.)



Kuva 4. Atomabsorptiospektrofotometrin toimintaperiaate

Atomiabsorptiospektrofotometri koostuu pääasiallisesti valonlähteestä, joka emittoi tutkittavan näytteen spektriviivoja, lämmönlähteestä, joka atomisoi näytteen ja monokromaattorista tai suodattimesta, joka suodattaa analyysin kannalta ylimääräiset absorptioaallonpituudet. Tämän lisäksi laitteeseen kuuluu fotoelektroninen detektori, joka on kytketty mikroprosessoriin ja digitaaliseen päätelaitteeseen. Laitteen valonlähde on suunnattu lämmönlähteessä atomisoitavan näytteen läpi näyteaineen atomien absorboiman energian mittaamiseksi. Tämän jälkeen detektori ja mikroprosessori laskevat absorbanssin perusteella näytteestä tutkittavan alkuainekonsentraation. (Patnaik 2010, 90.) Liekkimenetelmää käytettäessä laitteistoon kuuluu myös sumutin, jolla analyytineste

saatetaan aerosolimuotoon. Sumutin koostuu peristalttisesta pumpusta, joka sekoittaa analyytin kantajakaasuun. (Higson 2006, 183.)

Valonlähteenä käytetään normaalisti onttokatodilamppua tai elektroditonta purkauslamppua, EDL:ä. Onttokatodilamppu koostuu inertillä kaasulla täytettyyn pyrex-sylinteriin suljetuista anodista, katodista ja kvartsi- tai lasi-ikkunasta. Kullekin alkuaineelle tarvitaan pääsääntöisesti oma lamppunsa. Onttokatodilamppuja on saatavana 56:lle eri alkuaineelle, jonka lisäksi saatavana on 20 yhdistelmälamppua. (Patnaik 2004, 8.15; Patnaik 2010, 90.) EDL-lamppu koostuu alkuaineesta tai alkuaineen suolasta, joka on suljettu inertin kaasukehän sisältävään kvartsi-polttimoon. Polttimo on keraamisessa sylinterissä, jonka ympärille on kierretty RF-käämi. EDL-lamput ovat normaalisti onttokatodilamppuja kirkkaampia ja joissain tapauksissa herkempiä vastaavanlaisiin onttokatodilamppuihin verrattuna. EDL-lamput yltyvät myös parempaan tarkkuuteen ja matalimpiin toteamisrajoihin. (Patnaik 2004, 8.16.)

Atomiabsorptiospektrometrin lämmönlähteenä käytetään joko elektrotermistä lämmönlähdettä, jolloin puhutaan liekittömästä menetelmästä tai liekkiä, jolloin puhutaan liekkimenetelmästä. Liekkimenetelmässä liekinä käytetään joko ilma-asetyleen liekkiä tai ilma-typpioksiduulil liekkiä. Elektrotermisenä lämmönlähteenä käytetään yleisimmin grafiittiuunia. Grafiittiuuni koostuu sisältä pyrolyyttisellä grafiitilla päällystetystä ontosta grafiittiputkesta ja putken kumpaankin päähän kiinnitetyistä elektrodeista, jotka ovat kytketty virtalähteeseen. Uunia ympäröivä metallikotelo on kytketty vesijäähdytykseen. (Patnaik 2004, 8.15; Patnaik 2010, 90.)

### **3.1.2 Atomiabsorptiospektrofotometrisen menetelmän esivalmistelut**

Ennen analysointivaihetta näyte hajotetaan. Hajotuksen tarkoituksena on muuntaa metallit ja metallien suolat nitraattimuotoon, sillä nitraattimuotoiset metallit ovat vesiliukoisia. Hajottamiseen käytetään happoa; joko puhdasta typpihappoa tai typpihapon ja esimerkiksi suolahapon tai rikkihapon yhdistelmää. (Bashkin & Radojević 2006, 252; Patnaik 2010, 89.)

Näytteen käsittely riippuu myös siitä, halutaanko näytteestä mitata kiinteät metallit, liuenneet metallit vai näytteen sisältämät kokonaismetallit. Kiinteillä metalleilla tarkoitetaan metalleja, jotka ovat näytteessä kiinteässä muodossa. Jos näytteestä on tarkoitus tutkia kiinteät metallit, hajottamaton näyte suodatetaan 45 µm tiheän suodattimen läpi. Tämän jälkeen suodatin hajotetaan ja analysoidaan. Liuenneilla metalleilla tarkoitetaan metalleja, joiden partikkelikoko on pienempi kuin 45 µm. Liuenneita metalleja määritettäessä hajottamaton näyte suodatetaan. Tämän jälkeen suodatettu neste hajotetaan ja analysoidaan. Kokonaismetallit tarkoittavat näytteen sisältämää liuenneiden ja kiinteiden metallien yhteismäärää. Kokonaismetallien määrittämiseen käytettävää näyteliuosta ei suodateta. (Bashkin & Radojević 2006, 252.)

Ennen analysoinnin aloittamista valmistetaan myös kalibrointi- ja nollanäyteliuokset. Kalibrointiliuokset sisältävät tunnetun konsentraation näytteestä määritettävää metallia. Kalibrointiliuokset valmistellaan jokaista metallia kohti. Useita metalleja tutkittaessa voidaan vaihtoehtoisesti luoda kalibrointiliuos, joka sisältää useita metalleja. Nollanäyte valmistellaan laboratoriovedestä, joka suodatetaan ja hajotetaan samalla tavalla kuin näytteetkin. (Bashkin & Radojević 2006, 254.)

### **3.1.3 Näytteen analysointi atomiabsorptiospektrofotometrillä**

Näyte-, kalibrointi- ja nollanäyteliuosten valmistelun jälkeen valitaan näytteen metallien analysointiin sopiva onttokatodi- tai EDL-lamppu. Sopivan lampun valinnan jälkeen monokromaattori säädetään päästämään metallille ominaiset aallonpituudet läpi. Liekkimenetelmää käytettäessä sopiva liekki valitaan tutkittavan analyytin mukaan. Tämän jälkeen liekki sytytetään ja näyte imetään liekkiin sumuttimesta aerosolimuodossa. Liekkiin imetään näytteen jälkeen kalibrointiliuos ja nollanäyte. Liekkiin joutuessaan näytteestä haihtuu vesi ja jäljelle jää metallisuoloja. Tämän jälkeen metallisuolat muuntuvat kaasumolekyyleiksi, jotka dissosioituvat. (Patnaik 2004, 8.3.) Dissosioitumisessa näyte atomisoituu ja alkaa absorboida säteilyä. Mikroprosessori ja päätelaite tallentavat ja näyttävät kunkin näytteen absorbanssin. Mittausten välillä liekkiin



imetään laboratoriovetä, jonka jälkeen päätelaitteen lukemien annetaan palautua nolnaan. (Bashkin & Radojević 2006, 254-255.)

Analyytin määrittäminen grafiittiuunimenetelmällä tapahtuu näytteen atomisointia lukuun ottamatta samalla periaatteella kuin liekkimenetelmää käytettäessä. Grafiittiuunimenetelmää käytettäessä pieni määrä näytettä imetään grafiittisyylinteriin. Tämän jälkeen näyte kuivataan matalalla lämmöllä. Kuivauksen jälkeen näyte kuumennetaan välilämpötilaan, jossa näytteen orgaaninen materiaali tuhoutuu ja näyte höyrystyy. Höyrystynyt näyte hehkutetaan korkealla virralla, jolloin näyte atomisoituu. (APHA 1989, 3-32; Patnaik 2010, 90.)

Analyyttien analysoimisen jälkeen piirretään kalibrointikäyrä. Kalibrointikäyrä piirretään kalibrointiliuosten absorbanssien ja metallikonsentraatioiden funktiona. Kalibrointikäyrän avulla selvitetään näytteen analyyttikonsentraatio. (Bashkin & Radojević 2006, 255.)

### **3.1.4 Liekki- ja grafiittiuunimenetelmien vertailua**

Liekkimenetelmä on laajimmin käytetty atomispektroskopinen menetelmä. Lisäksi liekkimenetelmän etuina on sen suhteellisen helppo ja yksinkertainen mittausmenettely sekä lyhyempi analysointiaika. Liekkimenetelmällä päästään usein ppm:n suuruusluokkien määrittämisrajaan. (Higson 2006, 188.) Liekkimenetelmä on myös grafiittiuunimenetelmää häiriöttömämpi analysointitekniikka (APHA 1989, 3-16).

Liekkimenetelmän suurimpana ongelmana voidaan pitää analyyttiliuoksen aerosoli- ja atomimuotoon saattamista. Sumutus ja atomisointi täytyy tehdä hyvin lyhyessä ajassa. Onkin arvioitu, että vain 0,1% sumutetusta näytteestä atomisoituu. Tämän seurauksena liekkimenetelmällä ei yllätä yhtä suureen tarkkuuteen kuin grafiittiuunimenetelmällä. (Higson 2006, 188-189.)

Liekkimenetelmän merkittävimmät häiriölähteet ovat kemialliset häiriöt ja molekulaarisesta absorptiosta sekä valon sironnasta aiheutuvat häiriöt. Kemiallinen häiriö

on häiriölähteistä ongelmallisin. Kemiallinen häiriö johtuu siitä, etteivät liekissä molekyyli muodossa olevat yhdisteet asorboi säteilyä samalla tavalla kuin atomit. Käytännössä häiriö voi tapahtua liekin lämpötilan ollessa liian matala, jolloin liekki ei pysty hajottamaan molekyyliä. Myös dissosioituneen atomin välitön hapettuminen vaikeammin dissosioituvaksi yhdisteeksi voi johtaa kemialliseen häiriöön. Kemiallisia häiriöitä voidaan vähentää lisäämällä määrättyjä alkuaineita tai yhdisteitä näyteliuokseen. Joissain tapauksissa liekin tyyppi voidaan myös vaihtaa. Näyteliuoksen sisältämien kiinteiden partikkelien aiheuttama valon sironta ja molekulaarinen absorptio voivat johtaa todellista korkeampiin absorptioarvoihin. Korkeammat absorptioarvot aiheuttavat positiivisia virheitä eli liian suuria konsentraatioita tuloksissa. Oikeelliset tulokset voidaan tässä tapauksessa saavuttaa käyttämällä taustankorjausta. (APHA 1989, 3-13 - 3-14.)

Grafiittiuunimenetelmän suurimat edut liekkimenetelmään verrattuna ovat, että grafiittiuunimenetelmä vaatii liekkimenetelmää pienemmän määrän näytettä ja sillä päästään liekkimenetelmää parempiin tarkkuuksiin ja merkittävästi alempiin toteamisrajoihin. Lisäksi grafiittiuunimenetelmällä voidaan analysoida kiinteitä näytteitä (Patnaik 2004, 8.14). Grafiittiuunimenetelmällä päästään parhaimmillaan ppb:n toteamisrajan tarkkuuteen tai jopa hieman sen alle (Higson 2006, 193.) Edellä mainittujen etujen lisäksi myös analyysin aikainen taustan kohina on matala. Grafiittiuunimenetelmän suurempi herkkyys johtuu grafiittiuunin tuottamasta suuremmasta vapaiden analyyttiatomien määrästä liekkimenetelmään verrattuna. Grafiittiuunimenetelmän merkittävimpana haittapuolena voidaan pitää matriisivaikutusten suurempaa vaikutusta analyysituloksiin. (Patnaik 2004, 8.17.)

Grafiittiuunimenetelmän suurimmat häiriöt syntyvät molekulaarisesta absorptiosta sekä kemikaali- ja matriisivaikutuksista. Molekulaarista absorptiota voi esiintyä näyteliuoksen komponenttien atomisoituessa. Molekulaarista absorptio aiheuttamia häiriöitä varten on kehitetty taustankorjaustekniikoita, joilla analyysiprosessia voidaan korjata. Matriisihäiriöiden vähentämiseen voidaan käyttää matriisinmuokkausta. Muokkaus tapahtuu lisäämällä kemikaaleja näytteeseen. (APHA 1989, 3-32 - 3-33.)

### 3.2 ICP-atomiemissiospektroskopia

Emissiospektroskopia perustuu elektronien virittymisen purkautumisesta vapautuvien fotonien mittaamiseen (Higson 2006, 205). Metalleja voidaan määrittää näytteistä myös ICP-atomiemissiospektroskopiaa käyttäen. ICP-laitteisto koostuu ICP-lähteestä ja spektrometrilla. ICP-lähteeseen kuuluu radiotaajuusgeneraattori, joka on teholtaan vähintään 1,1 kW sekä muita komponentteja, kuten liekki, käämi, sumutin, sumutinkammio ja poistoputki. ICP-menetelmässä argon-kaasuvirtaus ionisoidaan radiotaajuuskentällä, joka on kytketty induktiivisesti käämiin, joka on vesijäähdytetty. Käämi puolestaan ympäröi kvartsiliekkin, mikä eristää plasman. Plasma on lämpötilaltaan 6 000 - 10 000 K. Sumutinkammiossa aerosolimuotoon saatettu näyte injektoidaan ICP-lähteeseen. Plasman korkea lämpötila ionisoi näytteen atomit tuottaen emissiospektrin. Korkean lämpötilan vaikutuksesta myös muodostuneiden yhdisteiden molekyylit dissosioituvat täydellisesti, mikä vähentää kemiallisia häiriöitä. Atomien emittoima valo johdetaan spektrometrille. Spektrometri valikoi halutut aallonpituudet, joita tutkitaan. (Patnaik 2010, 101.)

ICP-emissiospektroskopian suurimpina etuina voidaan pitää mahdollisuutta analysoida useita metalleja samanaikaisesti ja nopeasti sekä kemiallisten häiriöiden vähäisyyttä atomiabsorptiospektroskopiaan verrattuna. ICP:n toteamisraja vaihtelee metallista riippuen, mutta voidaan kuitenkin sanoa alarajan olevan yleisesti alhaisissa ppb-lukemissa. (Patnaik 2010, 101-102.)

## 4 KROMATOGRAFISET MÄÄRITYSMENETELMÄT

Kromatografia on tekniikka, jolla tutkittava näyte erotellaan useisiin komponentteihin. Tämän jälkeen erotellut komponentit mitataan tai tunnistetaan. Kaikki kromatografiset menetelmät perustuvat analyttiseoksen kontaktiin kahden faasin rajapinnalla, jonka seurauksena analyttiseoksen komponentit siirtyvät faaseihin sisältämiensä aineiden perusteella. Näistä kahdesta faasista käytetään nimityksiä liikkuva faasi ja kiinteä faasi. Kiinteä faasi on useimmiten nestettä, mutta voi olla myös nimensä mukaisesti kiinteä. Liikkuva faasi voi olla puolestaan kaasua tai nestettä. Kromatografiset menetelmät voidaan jaotella liikkuvan faasin perusteella esimerkiksi kaasu- ja nestekromatografisiin menetelmiin. (Patnaik 2004, 5.3; Higson 2006, 212.)

Analyttiseoksen komponentit kulkeutuvat faaseihin affiniteettiansa, eli sitoutumishalukkuuksiansa, perusteella: kiinteän faasin kanssa vuorovaikutuksessa olevat komponentit kulkeutuvat kiinteään faasiin hitaasti ja komponentit, joilla ei ole vuorovaikutusta kiinteään faasiin siirtyvät nopeasti liikkuvaan faasiin. Kukin komponentti liikkuu ominaisellaan nopeudella, retentioajalla, jonka perusteella eri komponentit voidaan erotella ja tunnistaa. (Higson 2006, 212.)

Seuraavissa luvuissa käsitellään kaasukromatografiaa ja ionikromatografiaa. Pääpaino on kaasukromatografiassa, jonka jälkeen käsitellään ionikromatografian pääperiaatteita.

### 4.1 Kaasukromatografia

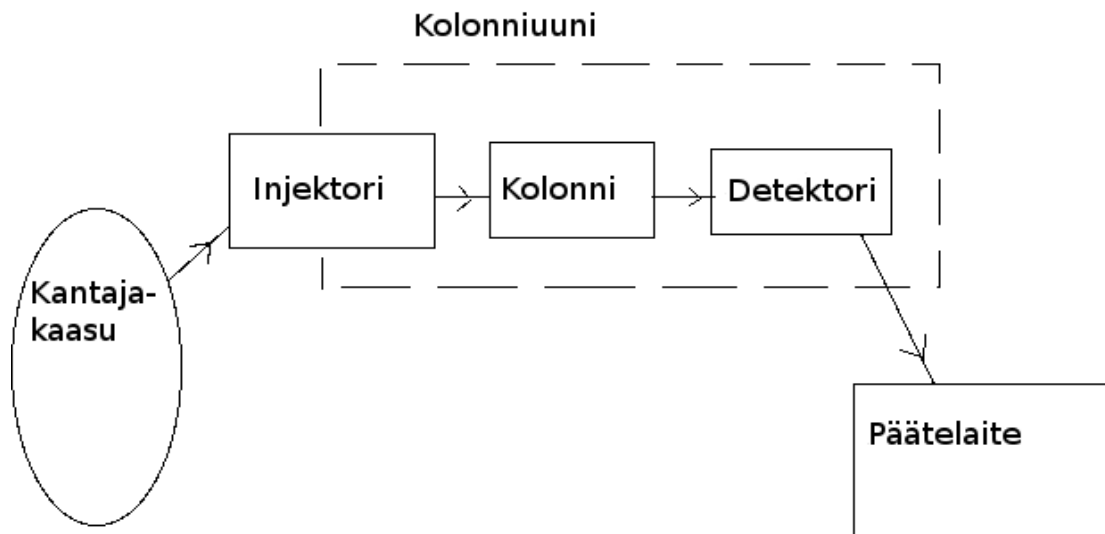
Kaasukromatografia on yleisin kvantitatiivinen menetelmä orgaanisten epäpuhtauksien määrittämiseen nestemäisistä ja ei-nestemäisistä näytteistä (Patnaik 2010, 21). Kaasukromatografiaa voidaan käyttää myös yhdisteiden sisältämien komponenttien erottelemiseen ja joissain tapauksissa kaasukromatografia auttaa jopa yhdisteen tunnistamisessa. (Isoaho & Valve 1986, 130.) Seuraavissa luvuissa tarkastellaan kaasukromatografian toimintaperiaatetta ja rakennetta, jonka jälkeen käydään läpi

kaasukromatografian käyttöä analyysitilanteessa. Lopuksi luodaan pieni katsaus kaasukromatografi-massaspektrometri -yhdistelmään.

#### **4.1.1 Kaasukromatografian toimintaperiaate ja rakenne**

Kaasukromatografiassa käytetään nimensä mukaisesti kaasua liikkuvana faasina. Kaasukromatografiassa komponenttien erottuminen tapahtuu kaasumuodossa olevan näytteen erottuessa kantajakaasuun ja kiinteään faasiin. Näyte saatetaan kaasumaiseen muotoon kuumentamalla. (Higson 2006, 223.)

Kaasukromatografi koostuu kantajakaasun syöttöyksiköstä, injektorista, kolonnista, detektorista ja tiedonkeruulaitteesta sekä kolonniuunista. Kuvassa 5 on kuvattu kaasukromatografian rakenne. Kantajakaasun syöttöyksikkö syöttää kantajakaasua tasaisena virtana. Yleisimmin tasainen virtaus toteutetaan virtausnopeutta säätämällä, jolloin kaasun massavirta pidetään vakiona. (Guiochon & Guillemin 1988, 5.) Oikeanlaisen kantajakaasun valinnassa tärkeimpänä ominaisuutena voidaan pitää inerttiyttä. Kantajakaasun tarkoituksena on kuljettaa analyyttikaasut kromatografian läpi ilman, että analyyttikaasu ja kantajakaasu reagoivat keskenään. Kantajakaasun valintaan voi myös vaikuttaa mittauksissa käytettävä detektori. Yhdysvalloissa yleisimmin käytetty kantajakaasu on helium, mutta vety on lisännyt suosiotaan. (Patnaik 2004, 5.20.)



Kuva 5. Kaaviokuva kaasukromatografian rakenteesta. (Guiochon & Guillemin 1988, 5.)

Injektorin tehtävänä on höyrystää analyytti kaasumuotoon ja ruiskuttaa se kantajakaasuun (Guiochon & Guillemin 1988, 5). Käytetyin höyrystämistapa on salamahöyrystys. Salamahöyrystyksessä analyttineste muutetaan kaasumuotoon ruiskuttamalla se lohkon, jossa höyrystyminen tapahtuu välittömästi. Injektointi voidaan myös toteuttaa esimerkiksi on-column-injektointina, jolloin näyte asetetaan kiinteään faasiin, josta se kaasuunnetetaan kolonnia lämmittämällä. (Patnaik 2004, 5.21-5.22.)

Kolonne on se kaasukromatografian osa, jossa analyyttikaasun komponenttien erottuminen tapahtuu. Kaasukromatografian kiinteä faasi sijaitsee kolonnissa, jonka läpi kantajakaasu liikkuu. Kolonnit ovat materiaaliltaan metallia, lasia tai kvartsia. Kolonnimateriaalin tärkeimpänä ominaisuutena on sen inerttiys. Kolonnit voidaan jakaa kolmeen kategoriaan; pakattuihin kolonneihin, kapillaarikolonneihin ja mikropakattuihin kolonneihin. (Patnaik 2004, 5.25.) Kolonnit sijaitsevat kolonneuunissa, jonka lämpötilaa voidaan säätää. Normaalisti kolonneuunin lämpötilaa säädellään huoneenlämmöstä 350 °C:een. (Guiochon & Guillemin 1988, 5.)

Kun analyyttikomponentit ovat erottuneet kolonnissa, ne kulkeutuvat detektorille. Detektorin tärkeimmät ominaisuudet ovat korkea herkkyys, matala taustakohina, lineaarisuus, orgaanisten komponenttien hyvä tunnistettavuus, reagoimattomuus lämpötilan ja virtauksen muutoksiin, vakaus ja kestävyys, yksinkertaisuus sekä enemmän positiivisen kuin negatiivisen virheen antaminen. Yleisimpiä detektoreja ovat analyytin lämmönjohtokykyyn perustuvat TCD-detektorit ja FID- eli liekki-ionisaatiodektorit. TCD-detektorit ovat yleisimmin käytettyjä detektoreja muun muassa kestävyytensä ja monipuolisuutensa ansiosta, mutta matalan herkkyytensä takia niitä ei käytetä ympäristöanalyyseissä. FID-detektori on suosituin detektori muun muassa korkean herkkyytensä, lineaarisuutensa ja hyvän tunnistuskykynsä ansiosta. FID-detektori lisää kolonnista poistuvaan virtaan vetyä, joka johdetaan kaasuliekkiin. Tämän seurauksena kaasu ionisoituu, jonka jälkeen ionisoituneeseen kaasuun johdetaan jännite. Jännite aiheuttaa ionisoituneisiin partikkeleihin sähkövirran, jonka suuruus mitataan. Detektori mittaa sähkövirran suuruuden, jonka perusteella se laskee analyyttikomponenttien konsentraatiot. (Patnaik 2004, 5.46-5.48.)

Detektorilta tulevan tiedon perusteella päätelaitteelle piirtyy kullekin komponentille ja niiden konsentraatioille ominaiset piikit tai kutakin komponenttia ja konsentraatiota vastaava alue. Vertaamalla näitä piikkejä tai alueita tunnettuihin tietoihin voidaan selvittää analyytit ja niiden konsentraatiot. (Higson 2006, 227.) Kuvassa 6 on esimerkki kaasukromatografian päätelaitteen tulostamista piikeistä.



Kuva 6. Kaasukromatografian päätelaitteen tuloste erälle komponentille.

#### 4.1.2 Kaasukromatografisen menetelmän esivalmistelut

Ympäristöanalyysijä tehtäessä analyyttien toteamisalarajojen tulee olla alhaiset. Alhaiset toteamisrajat voidaan saavuttaa näytteen konsentroinnilla. Konsentroidin jälkeen näyte puhdistetaan analysointia häiritsevistä aineista. Konsentroidi voidaan suorittaa vesinäytteille esimerkiksi purge and trap -tekniikalla sekä kiinteille näytteille termisellä desorptiolla. Ennen varsinaisten mittausten aloittamista suoritetaan kaasukromatografian kalibrointi. Kalibrointi suoritetaan mittaamalla kaasukromatografilla vähintään neljä kalibrointiliuosta. Näiden tulosten perusteella piirretään kalibrointikäyrä. Kalibrointi voidaan suorittaa joko ulkoisella lisäysmenetelmällä tai sisäisellä lisäysmenetelmällä. Ulkoisella menetelmällä kalibrointikäyrä piirretään piikin tai alueen ja standardiliuoksen analyyttien funktiona. Kalibrointikerroin saadaan laskemalla konsentraation ja sitä vastaavan piikin korkeuden tai alueen suhde. (Patnaik 2010, 25.)

Sisäinen lisäysmenetelmä on ulkoista lisäysmenetelmää luotettavampi. Sisäisessä menetelmässä sama määrä yhtä tai useampaa sisäisen lisäysmenetelmän standardiliuosta lisätään vastaavaan määrään näytettä ja kalibrointiliuosta. Lisäämisen jälkeen lasketaan vastekerroin  $RF$ . (Patnaik 2010, 25.)

Analyyttien  $RF$  voidaan myös määrittää mittaamalla analyyttien standardiliuosta, joka sisältää sisäisen lisäysmenetelmien standardiliuoksia. (Patnaik 2010, 26.) Jos tiedetään, että analyyttiliuoksen konsentraatio ei ylitä toteamisrajaa, voidaan analyyttiliuoksen konsentraatiota nostaa uuttamalla (Patnaik 2010, 21).

#### 4.1.3 Näytteen analysointi kaasukromatografilla

Ympäristönäytteiden analysoinnissa suoritetaan kalibroinnintarkastus kalibrointiliuoksella. Jos kalibrointiliuoksesta saadut tiedot ovat yhteneväisiä aiempien tietojen kanssa, voidaan aloittaa näyteliuoksen analyyttien määrittäminen. Kun näytteestä havaitaan jokin analyytti, tulee



vielä varmistua mittaustuloksesta. Varmistus voidaan tehdä vertaamalla tuntematonta analyytin piikkiä tunnettuun piikkiin. Tämän jälkeen näyteliuokseen lisätään standardiliuosta, jotta saadaan konsentraatio, joka tuottaa tuntematonta piikkiä kaksi tai kolme kertaa suuremman piikin. Lopuksi piikin tunnistaminen varmistetaan toisella kaasukromatografian kolonnilla. (Patnaik 2010, 30.)

#### **4.1.4 Kaasukromatografia-massaspektrometria**

Kaasukromatografia-massaspektrometria eli GC/MS on yksi parhaista tekniikoista orgaanisten aineiden tunnistamiseen näyteliuoksista ja orgaanisten epäpuhtauksien määrittämiseen. GC/MS-menetelmä perustuu kolonnissa tapahtuvaan analyytin kromatografiseen erottumiseen, minkä jälkeen komponentit tunnistetaan massaspektrensä ja retentioaikojensa perusteella massaspektrometrilla. GC/MS-menetelmän käyttö ympäristöanalyysissä on kasvanut huomattavasti viimeisen vuosikymmenen aikana. (Patnaik 2010, 31.)

## **4.2 Ionikromatografia**

Ionikromatografia on laajasti käytetty menetelmä monien yleisten kationien, kuten  $\text{NO}_3$  ja  $\text{NO}_2$ , tunnistamiseen ympäristönäytteistä. Ionikromatografilla voidaan tunnistaa myös muun muassa heikkoja orgaanisia happoja ja metalli-ioneja. Ionikromatografian suurimmat hyödyt ovat, että monet anionit voidaan tunnistaa yhdellä analyysillä, että se erottaa halidien ja anionien eri hapetustilat sekä sen nopeus ja yksinkertaisuus. (Patnaik 2010, 115.)

### **4.2.1 Ionikromatografian toimintaperiaate ja rakenne**

Ionikromatografia perustuu vesiliukoisten analyyttien kromatografiseen erotukseen ja eronneiden analyyttien mittaamiseen johtokykytunnistimella. Ionikromatografiassa nestemäinen näyte injektoidaan nestevirtaan. Tämän jälkeen kyseinen virta pumpataan

ioninvaihtajakolonnin läpi. Eri ioneilla on erilaiset affiniteetit ioninvaihtajalle, minkä perusteella ne liikkuvat eri nopeuksilla ioninvaihtajakolonnin läpi. Tästä seuraa erottuminen. Erottuneet ionit kulkeutuvat nestevirran mukana supressorikolonnin läpi, joka vaimentaa nestevirran johtavuuden. Nestevirran johtavuuden vaimennuksella mahdollistetaan analyytti-ionien tunnistaminen. Erottuneet ionit muutetaan supressorikolonnin jälkeen korkeakonduktiiviseen happomuotoon, minkä jälkeen niiden johtavuudet mitataan. Analyytti-ionit tunnistetaan retentioaikojensa perusteella ja niiden konsentraatio määritetään vertaamalla saatuja piikkejä standardiliuosten piikkeihin. (Patnaik 2010, 115.)

## 5 TITRIMETRISET MÄÄRITYSMENETELMÄT

Titraus on yksi yleisimmistä märkäanalyyseissä käytetyistä tekniikoista (Patnaik 2010, 57). Titrimetristen menetelmien suurimpana etuna voidaan pitää sitä, ettei analysointiin tarvita kalliita ja monimutkaisia laitteita. Titrimetristen menetelmien haittapuolena voidaan kuitenkin pitää sitä, että se vaatii analysoijalta suurempaa taitoa ja on laboratoriointensiivistä. Osittain tai täysin automatisoidut laitteet ovat yleistyneet, sillä niitä käytettäessä saadaan vähennettyä analyyseissä tapahtuvia inhimillisiä virheitä ja pystytään analysoimaan useampia näytteitä. (Higson 2006, 54.)

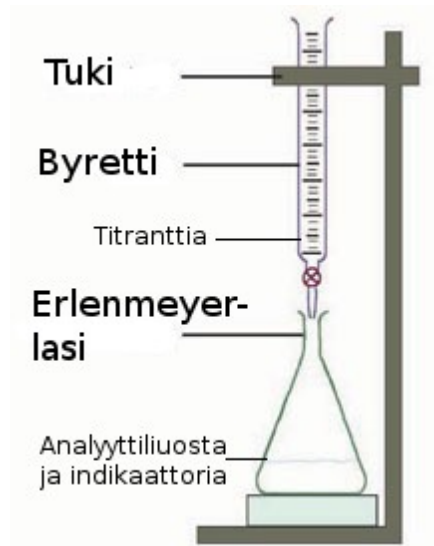
Ympäristöanalyyseissä käytetyt titrimetriset menetelmät voidaan jakaa analyyttisiin menetelmiin pohjautuen yleisesti seuraavanlaisesti; happo-emäs-, hapetus-pelkistys-, jodometriseen, argentometriseen, kompleksometriseen ja potentiometriseen titraukseen. Yllä olevassa luokittelussa on kuitenkin päällekkäisyyksiä; esimerkiksi jodometrinen titraus sisältää hapetus-pelkistysreaktion. Seuraavissa kappaleissa ei käsitellä argentometrista ja kompleksometrista titrausta, sillä niiden käyttökohteet vesianalyyseissä rajoittuvat vähäisiksi. (Patnaik 2010, 57, 75, 77.)

### 5.1 Titrauksen periaate ja välineistö

Kaikki titrimetriset menetelmät perustuvat tietämykseen siitä, kuinka eri reagenttien erilaiset mooliosuudet reagoivat toistensa kanssa. Reagentit reagoivat keskenään stoikiometrisesti. Kun tiedetään yhden reagentin stoikiometrinen reaktio toisen reaktantin kanssa ja keino seurata näistä jompaa kumpaa, voidaan järjestelyä kutsua titrimetriseksi analyysiksi. (Higson 2006, 70.) Titrimetriset menetelmät perustuvat menettelyyn, jossa analyyttiliuokseen lisätään hitaasti mittaliuosta. Analyyttiliuokseen lisätty indikaattori osoittaa liuoksen pH-arvon muutoksen. PH-arvon määrittämiseen voidaan käyttää myös elektrokemiallisia tai fotometrisiä menetelmiä (Higson 2006, 70). Kun saavutetaan titrauksen loppupiste eli ekvivalenttipiste, mittaliuoksen lisääminen lopetetaan. Esimerkiksi happo-emästitrauksen ekvivalenttipisteessä kaikki happo ja emäs ovat neutraloituneet. Tämän jälkeen analyytin määrä voidaan selvittää lisätyn mittaliuoksen

perusteella. (Patnaik 2010, 57.) Titrimetrisiä määrittymenetelmiä kutsutaan myös volymetrisiksi menetelmiksi, sillä määrittäksessä käytetyn mittaliuoksen kuluminen ilmoitetaan usein tilavuusyksikköinä (Isoaho & Valve 1986, 125).

Titrauksen suorittamiseksi tarvitaan yleisesti Erlenmeyer- tai mittalasi, byretti, analyttiliuosta, indikaattoria ja titrauksessa käytettävää mittaliuosta, titranttia. Erlenmeyer-lasiin laitetaan analyttiliuosta ja tarvittava määrä indikaattoria. Byretissä on puolestaan titranttia. Erlenmeyer-lasi asetetaan byretin alle, jotta titrantin lisääminen onnistuu tarkasti. (Higson 2006, 87.) Kuvassa 7 on havainnollistettu titrauslaitteistoja sen asettelua.



Kuva 7. Titrausvälineistö- ja asettelu.

### 5.3 Titrauksen laadunvarmistus ja tulosten laskenta

Titrauksesta saatavien tulosten laatu on suoraan verrannollinen analysoijan huolellisuuteen ja titrauksessa käytettyyn aikaan. Titrauslaitteiston taustan on hyvä olla valkoinen, jotta indikaattorin värinmuutokset voi nähdä tarkemmin. Jos on epävarma värinmuutoksen tapahtumisesta, Erlenmeyer-lasia voi tarkastella valoa vasten. Titraukseen käytettävää indikaattoria on hyvä annostella ainoastaan riittävä määrä värinmuutoksen

aikaansaamiseksi, sillä liian suuri määrä indikaattoria voi vaikeuttaa värin hienovaraisten muutosten havaitsemista. Titraus toistetaan, kunnes yhteneviä tuloksia on vähintään kolme. (Higson 2006, 87-88.)

Titrauslaskujen suorittamiseen on olemassa monia erilaisia yhtälöitä. Tässä kandidaatintyössä ei kuitenkaan käydä yhtälöitä sellaisenaan läpi, vaan käydään läpi peruseriaatteet laskujen suorittamiseksi. Titrantin konsentraation perusteella voidaan laskea titrantin molaarisuus. Tämän jälkeen titrauksen reaktioyhtälöstä selvitetään analyytin ainemäärä. Jakamalla analyytin ainemäärä analyyttiliuoksen tilavuudella saadaan selvitettyksi analyyttiliuoksen ainemääräkonsentraatio, josta saadaan edelleen massakonsentraatio. (Higson 2006, 88.)

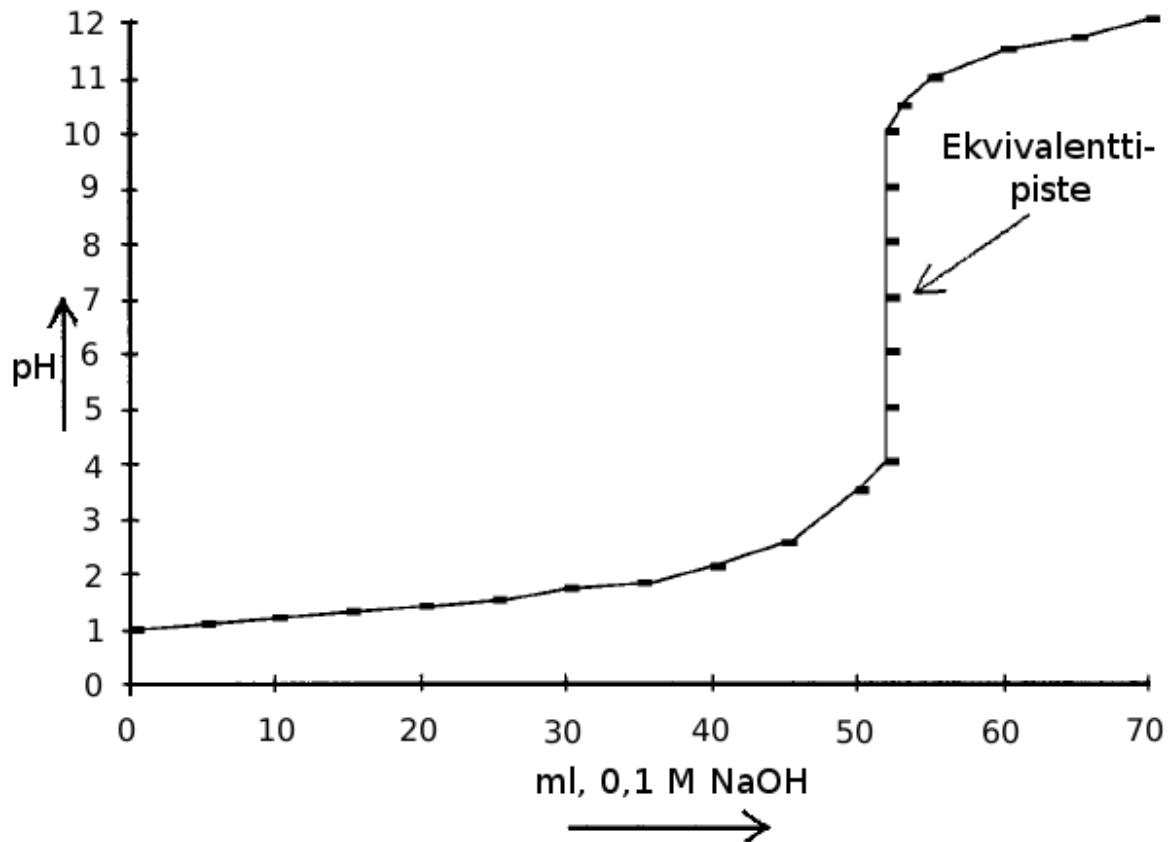
## 5.4 Happo-emästitraus

Happo-emästitraus perustuu hapon ja liukoisen emäksen väliseen neutralointireaktioon. Reaktanteista sekä emäs että happo voivat olla kumpikin vahvoja, toinen vahva ja toinen heikko tai kumpikin heikkoja. Reagoidessaan toistensa kanssa happo ja emäs muodostavat liukoista suolaa ja vettä yhtälön 1 mukaisesti. Happo-emästitrauksella voidaan määrittää veden happamuus, alkaliniteetti, suolapitoisuus sekä hiilidioksidi- ja ammoniakkipitoisuus. (Patnaik 2010, 57-58.)



Happo-emästitrauksen tulokset voidaan esittää graafisesti titrauskäyränä, jonka y-akselilla on pH-muutos ja x-akselilla lisätyn hapon tai emäksen tilavuus. Kuvassa 8 on esitetty titrauskäyrä vahvan hapon titrauksesta vahvalla emäksellä. Kuvasta voidaan havaita pH-luvun jyrkkä, lähes pystysuora nousu. Kyseisessä kohdassa pienikin titrantin lisääminen johtaa pH-luvun nopeaan muutokseen. Tämän titrauskäyrällä näkyvän pystysuoran osuuden puolivälissä on titrauksen ekvivalenttipiste, joka on teoriassa myös titrauksen loppupiste. (Patnaik 2010, 58-59.) Titratessa vahvaa happoa vahvalla emäksellä

loppupisteen pH on 7. Vastaavasti titrattaessa heikkoa emästä vahvalla hapolla loppupisteen pH on 4 - 5. (Opetushallitus 2010.)



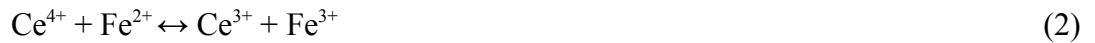
Kuva 8. Vahvan hapon titraus vahvalla emäksellä.

Titrauksen loppupiste voidaan määrittää joko indikaattorilla tai potentiometrisesti. Indikaattoria käytettäessä sopiva indikaattori valitaan titrauskäyrän ekvivalenttipisteen perusteella. Indikaattori, joka muuttaa väriään ekvivalenttipisteen pH-muutosalueella, soveltuu käytettäväksi. Fenoliftaleeni on yleisin happo-emästitrauksessa käytetty indikaattori. Fenoliftaleeni on väritöntä pH-luvun ollessa alle kahdeksan, mutta alkaa vaihtaa väriään punaiseksi pH-luvun lähestyessä kymmentä.

## 5.5 Hapetus-pelkistytitraus

Hapetus-pelkistytitraus, jota kutsutaan myös redox-titraukseksi, perustuu hapetus-pelkistysreaktioon. Hapetus-pelkistysreaktiossa kaksi analyyttiliuoksessa olevaa yhdistettä vaihtaa elektroneja. Yhdisteen hapettumiseksi sanotaan reaktiota, jossa yhdiste ottaa

vastaan elektroneja ja pelkistymiseksi, kun se luovuttaa niitä. Yhtälössä 2 on kuvattu esimerkki hapetus-pelkistysreaktiosta. Hapetus-pelkistytitrauksella on monia käytännön sovellutuksia ympäristöanalyysissä; sillä voidaan esimerkiksi määrittää sulfiitti näytteestä. (Patnaik 2010, 64.)



Redox-indikaattorit ovat indikaattoreita, jotka vaihtavat väriään hapettuessaan tai pelkistyessään. Redox-indikaattoreita käytettäessä titrauksen loppupiste pystytään määrittämään indikaattorin värinmuutoksen perusteella. Kuten happo-emästitrauksessa käytettävät indikaattorit, myös redox-indikaattorit muuttavat väriään pH-luvun mukaan. Ferroiini on yksi hapetus-pelkistytitrauksessa yleisimmin käytetyistä indikaattoreista. Hapettuessaan ferroiini on väriltään hailakan sinistä ja pelkistyessään punaista. (Patnaik 2010, 69.)

## 5.6 Jodometrinen titraus

Jodometrinen titraus perustuu jodin ja pelkistimen väliseen reaktioon. Jodometrisessä titrauksessa pelkistimen määrä tiedetään. Yleisimmin käytettyjä pelkistimiä ovat natriumtiosulfaatti ja fenylarsiinioksidi. Jodometrisessä titrauksessa indikaattorina käytetään tärkkelysliuosta. (Patnaik 2010, 70.)

Jodometrinen titraus voidaan toteuttaa lisäämällä kaliumjodidia analysoitavaan näytteeseen. Tämän seurauksena analyytin vapauttaa jodin. Vapautunut jodi titrataan heti natriumtiosulfaatilla tai fenylarsiinioksidilla. Vapautuneen jodin konsentraatio on verrannollinen näytteen analyytin konsentraatioon. (Patnaik 2010, 70.)

## 5.7 Potentiometrinen titraus

Potentiometrinen titraus ei ole varsinaisesti oma titrausmenetelmänsä, vaan menetelmä, jolla analyyttiliuoksen pH-arvojen muutosta voidaan seurata. Potentiometrisella titrauksella

voidaan määrittää titrauksen päätepiste väri-indikaattoreita tarkemmin. Potentiometrisessa titrauksessa titranttia lisätään suurina määrinä alkuvaiheessa. Loppupisteen lähestyessä titranttia lisätään yhä pienempiä määriä kerralla. Jokaisen lisäykerran jälkeen mitataan kennon jännite. Jännite mitataan joko millivolteina tai pH-arvona. Loppupistettä lähestyttäessä elektrodin potentiaali alkaa kasvaa jyrkemmin. (Patnaik 2010, 61-62.)

Potentiometrisen titrauksen välineistö koostuu indikaattorielektronista, kylläisestä kalomeli-elektrodista ja millivoltti- tai pH-mittarista. Titraukseen sopivat elektrodit riippuvat titrauksen tyypistä: redox-titrauksessa käytettävä elektrodi tulee olla inerttiä metallia, kun taas happo-emästitrauksessa käytetään usein lasielektrodeja. (Patnaik 2010, 62.)

Loppupisteet voidaan määrittää potentiometrisessä titrauksessa kolmella eri tavalla: normaalilla kuvaajalla, ensimmäisen derivaatan kuvaajalla tai toisen derivaatan kuvaajalla. Näistä tavoista normaali kuvaaja on käytetyin. Normaalilla kuvaajalla käytettäessä y-akselilla on kuvattuna elektrodin potentiaali ja x-akselilla lisätyn titrantin tilavuus. Loppupiste määritetään etsimällä edellä mainittuun koordinaatistoon piirretyn titrauskäyrän jyrkän nousun keskikohta. (Patnaik 2010, 62.)

Ensimmäisen derivaatan menetelmässä y-akselilla on kuvattuna elektrodin potentiaalimuutos tilavuusyksikköä kohden ja x-akselilla lisätyn titrantin tilavuus. Tällä menetelmällä saatu käyrä on piikkimäinen. Käyrän piikki kuvaa titrauksen loppupistettä. Toisen derivaatan menetelmä vastaa periaatteeltaan ensimmäisen derivaatan menetelmää. (Patnaik 2010, 62.)



## 6 VEDEN KIINTEIDEN AINESTEN MÄÄRITYS

Veden kiinteällä aineksella tarkoitetaan veteen liuenneita tai liukenemattomia kiinteitä aineita. Nämä aineet voidaan jaotella esimerkiksi kuiva-aineisiin, joista käytetään lyhennettä *TS*, kiintoainesiin (*TSS*), liuenneeseen ainekseen (*TDS*) ja laskeutuvaan kiintoaineeseen. Kaikkien muiden kiinteiden aineiden pitoisuus annetaan yksikössä mg/l paitsi laskeutuvan kiintoaineen, jonka pitoisuus annetaan yksikössä ml/l. (Tchobanoglous et al 2003, 43; Bashkin & Radojevic 2006, 154.)

### 6.1 Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen

Vesinäytteen sisältämät kuiva-aineet tarkoittavat aineita, jotka jäävät jäljelle vesinäytteen haihduttamisen jälkeen. Kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseen tarvitaan haihdutusastia, eksikaattori, kuivausuuni ja analyysivaaka. Haihdutusastia on materiaaliltaan posliinia, platinaa, silikalasia, ruostumatonta terästä tai alumiinia. Platinasta valmistetun haihdutusastian käyttöä suositellaan. (Bashkin & Radojevic 2006, 157.)

Käytännössä kuiva-aineet määritellään haihduttamalla vesinäytettä haihdutuskupissa siten, että nesteen lämpötila on muutamaa astetta kiehumispistettä alhaisempi. Haihdutus voi tapahtua esimerkiksi höyrykylvyssä tai kuivausuunissa. Kun kaikki neste on haihtunut, näytettä kuivataan vielä uunissa 103-105 °C:ssa vähintään tunnin verran. Näytteen kuivaamisen jälkeen näyte ja näytekuppi jäähdytetään ja punnitaan. Kuiva-aineiden massa saadaan määritettyä vähentämällä jäähdytetyn näytekupin ja näytteen massa tyhjän kupin massalla. Kuiva-ainepitoisuus *TS* voidaan siis määrittää seuraavasti:

$$TS = \frac{m_{kn} - m_k}{V_{näyte}} \quad (3)$$

*TS* = kuiva-ainepitoisuus [mg/l]

$m_{kn}$  = näytekupin ja kuiva-aineen massa [mg]

$m_k$  = kupin massa [mg]

$V_{\text{näyte}} = \text{näytteen tilavuus [l]}$

(Tchobanoglous et al 2003, 47; Hammer & Hammer 2004, 40.)

## 6.2 Kiintoainepitoisuuden määrittäminen

Kiintoaineella tarkoitetaan vesinäytteestä suodattimella tai sentrifugilla poistettuja aineita. Kiintoaineen suodattamiseen käytetyn suodattimen huokoskoko on normaalisti 0,45 µm - 2 µm. (Tchobanoglous et al 2003, 43.) Aineet, jotka ovat jääneet jäljelle näytteen suodatuksen haihduttamisen jälkeen, ovat liuenneita aineita (SFS-EN 872 1996, 1).

### 6.2.1 Kiintoainepitoisuuden määrittämisen periaate ja määrittämisessä tarvittavat välineet

Kiintoainepitoisuuden määrittämisen periaate on, että näyte suodatetaan suodattimen läpi, minkä jälkeen suodattimelle jääneen kiintoaineen massa punnitaan. SFS-EN 872 -standardin mukainen kiintoainepitoisuuden määrittäminen etenee seuraavasti. Kiintoainepitoisuuden määrittämiseen tarvitaan vakuumi- tai kalvosuodatuslaitteisto, analyysivaaka, lämpökaappi sekä kuivatusalusta suodattimen kuivatusta varten. Suodattimien täytyy olla valmistettu borosilikaattilasista ja niiden tulee olla muodoltaan pyöreitä. Lämpökaapin lämpötilan tulee olla  $105 \pm 2$  °C ja analyysivaakan tarkkuuden 0,1 mg. Lisäksi laadunvarmistukseen käytetään vertailuspensiona mikrokiteistä selluloosaa, jonka pitoisuus on 500 mg/l. (SFS-EN 872 1996, 6.)

### 6.2.2 Kiintoainepitoisuuden määrittäminen ja laskeminen

Ennen varsinaista analyysia näytteiden annetaan vakioitua huoneenlämpöisiksi. Myös analyysissä käytettävän suodattimen annetaan vakioitua ympäristönsä kanssa, minkä jälkeen suodatin punnitaan. Pölyn joutumista suodattimelle pyritään välttämään. Kun näyte ja suodatin ovat vakioituneet ympäristönsä kanssa, näytepullon ravistetaan voimakkaasti ja haluttu tilavuus näytettä siirretään välittömästi yhdellä kertaa mittalasiin. Yli litran

suuruisten näytteiden suodattamista pyritään välttämään. Näytteen suodattamisen jälkeen mittalasi huuhdotaan 20 ml:lla tislattua vettä, jolla pestään myös suodatin. Suodattimen pesun jälkeen huuhdotaan suppilon sisäpinnat toisella 20 ml:lla tislattua vettä. Kun suodatin on lähes kuiva, suodatuslaitteiston vakuumi tai paine poistetaan. Suodatin siirretään kuivatusalustalle ja siirretään lämpökaappiin. Suodatinta kuivataan lämpökaapissa  $105 \pm 2$  °C:ssa 1 - 2 h. Analyysin tarkkuus tarkistetaan vielä 200 ml:lla vertailususpensiota, jota käsitellään kuten näyteliuostakin. Tarkistuksesta saadun vertailususpension pitoisuuden tulee olla 90-110 % suspension todellisesta pitoisuudesta. (SFS-EN 872 1996, 8.)

Kun suodatin on kuivattu, sen annetaan tasoittua ympäristön kanssa, minkä jälkeen suodatin punnitaan. Suodattimen punnituksesta saadun massan perusteella näyteliuoksen pitoisuus voidaan laskea. (SFS-EN 872 1996, 8.)

$$TSS = \frac{m_2 - m_1}{V_{\text{näyte}}} \quad (4)$$

$TSS$  = kiintoainepitoisuus [mg/l]

$m_2$  = suodattimen massa suodatuksen ja kuivatuksen jälkeen [mg]

$m_1$  = suodattimen massa ennen suodatusta [mg]

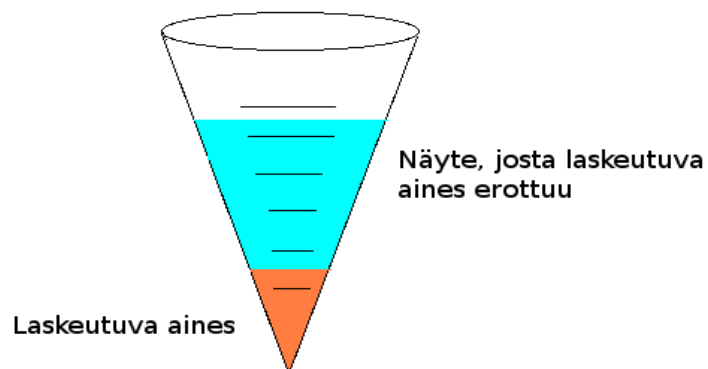
$V_{\text{näyte}}$  = näytteen tilavuus [l]

(Tchobanoglous et al 2003, 47.)

Liuenneella aineksella tarkoitetaan ainesta, joka läpäisee näytteen suodatuksessa käytetyn suodattimen. Liuennan aineksen pitoisuus voidaan selvittää haihduttamalla suodatettu näyte tai laskemalla seuraavasti:  $TDS = TS - TSS$ . Jos siis näytteen kuiva-ainepitoisuus ja kiintoainepitoisuus on määritetty, näiden avulla saadaan laskettua liuenneen aineksen pitoisuus. (Tchobanoglous et al 2003, 43.)

### 6.3 Laskeutuva aines

Laskeutuvalla aineksella tarkoitetaan ainesta, joka pyrkii laskeutumaan gravitaation vaikutuksesta esimerkiksi astian pohjalle. Laskeutuva aines määritetään volymetrisesti; näyte kaadetaan mitta-astiaan ja aineksen annetaan laskeutua tunnin verran. Mitta-astiana käytetään joko Imhoffin suppiloa, joka on kuvassa 9 tai lieriömäistä astiaa. Käytännössä määrittäminen tapahtuu siten, että ensiksi näytettä ravistetaan voimakkaasti, jonka jälkeen näyte siirretään mitta-astiaan. Näytteen annetaan laskeutua 45 minuuttia, minkä jälkeen astiaa heilautetaan varovaisesti. Heilautuksella pyritään poistamaan astian seiniin kiinnittynyt aines. Heilautuksen jälkeen näytteen annetaan laskeutua vielä 15 minuuttia. Kun aika on kulunut, mitta-astian kyljestä luetaan laskeutuneen aineksen tilavuus. Jakamalla laskeutuneen aineksen tilavuus koko näytteen tilavuudella saadaan laskeutuneen aineksen määrä yksikössä ml/l. (Bashkin & Radojević 2006, 160.)



Kuva 9. Imhoffin suppilo.

## 7 AISTINVARAISET MÄÄRITYSMENETELMÄT

Aistinvaraisia määrittämenetelmiä käytetään vielä etenkin kenttäoloissa. Veden sameutta, hajua ja väriä voidaan määrittää aistinvaraisesti. Vaikka aistinvaraiset määrittämenetelmät eivät yllä tarkkuudessaan esimerkiksi fotometrinen menetelmien tasolle, niillä saa määrittettyä melko nopeasti vähintään suuntaa-antavia tuloksia. Lisäksi aistinvaraisten määrittämenetelmien peruseriaate on niin selkeä, että myös asiaan vähemmän perehtyneet voivat suorittaa mittauksia omatoimisesti. Veden ja vesistön laadun määrittämiseen käytettyjä aistinvaraisia määrittämenetelmiä on monia. (Sandman et al 2004, 4-5.) Tässä työssä käsitellään aistinvaraisista määrittämenetelmistä veden sameutta, hajua ja väriä.

### 7.1 Sameus

Veden sameudella tarkoitetaan nesteessä olevan liukenemattoman aineen aiheuttamaa läpinäkyvyyden heikkenemistä. Veden sameus voidaan mitata visuaalisilla menetelmillä puolikvantitatiivisesti tai kvantitatiivisesti optisia laitteita käyttäen. (SFS-EN ISO 7027 2000, 6.) Tässä työssä käsitellään sameuden määrittämistä visuaalisesti.

Veden sameus voidaan määrittää visuaalisesti näkösyvyyden mittaamisella. Näkösyvyys voidaan mitata testiputken tai testilevyn avulla. Näkösyvyyden mittaamiseen testiputkella tarvitaan testiputki, testikuvio tai painotekstinäyte sekä valolähde. Testiputkeksi soveltuu sisähalkaisijaltaan  $25 \pm 1$  mm ja korkeudeltaan  $600 \pm 10$  mm lasiputki, jonka asteikon tarkkuus on 10 mm. Suojuksen tarkoituksena on peittää ja suojata putkea tiiviisti sivulta saapuvalta valolta. Testikuviona voi toimia esimerkiksi musta risti valkoisella paperilla tai painotekstinäyte, joka voidaan asettaa testiputken alle. Painotekstinäytteessä tulee olla valkoiselle pohjalle painettuja mustia merkkejä. Valolähteen tarkoituksena on valaista testikuvio. Valolähteeksi soveltuu 3 W:n pienjännitevolframilamppu. (SFS-EN ISO 7027 2000, 6.)

Näkösyvyyden määrittäminen tapahtuu sekoittamalla näyte hyvin, jonka jälkeen näyte siirretään testiputkeen. Testiputken alle asetetaan testikuvio, jonka jälkeen nestepintaa alennetaan. Nestepintaa alennetaan, kunnes testikuvio erottuu ylhäältäpäin katsottuna selkeästi. Tämän jälkeen testiputkesta luetaan nestepinnan korkeus. (SFS-EN ISO 7027 2000, 8.)

Testilevyllä tapahtuvaa näkösyvyyden määrittämistä suositellaan vain kenttämittaukseksi. Näkösyvyyden mittaamiseen testilevyllä tarvitaan vain testilevy. Testilevyksi soveltuu esimerkiksi ketjuun tai tankoon kiinnitetty metallinen levy, joka on päällystetty valkoisella muovilla. Mittaaminen tapahtuu upottamalla testilevy niin syväälle, että se hädintuskin erottuu. Tämän jälkeen mitataan upoksissa olevan osan pituus ja toistetaan testi useita kertoja. Veden pinnalla olevat heijastukset voivat aiheuttaa häiriöitä mittaustulokseen. Alle metrin mittaustulokset ilmoitetaan 10 mm:n tarkkuudella, muut 0,1 m:n tarkkuudella. ((SFS-EN ISO 7027 2000, 8.)

## **7.2 Haju**

Veden haju määritellään aistinvaraisesti. Veden hajuja ovat muun muassa mudan haju, kalan haju, pilaantuneen kalan haju, maatuneen haju, mädän kananmunan haju ja öljyn haju. Lisäksi muitakin hajuja on olemassa. Veden hajun määrittämiseen tarvitaan puhdas, suljettava lasipullo. Näytepulloon otetaan näyteveettä, jonka jälkeen pulloa ravistellaan voimakkaasti. Ravistelun jälkeen pullon korkki aukaistaan ja näytettä haistellaan. Haistetut hajut kirjataan ylös voimakkuuksineen. Hajun voimakkuuksia ovat: ei hajua, heikko haju, selvä haju ja voimakas haju. (Sandman et al 2004, 12.)

## **7.3 Väri**

Näytteen väriä voidaan mitata sekä visuaalisesti että fotometriaan perustuvilla laitteilla. Tässä kandidaatintyössä keskitytään vesinäytteen värin visuaaliseen määrittämiseen. Standardin SFS-EN ISO 7887 mukaan veden väri on optinen ominaisuus, joka muuttaa näkyvän valon spektrirakennetta. Veden näennäisellä värillä puolestaan tarkoitetaan väriä,

joka aiheutuu liukenemattoman ja liunneen aineksen vaikutuksesta. Veden todellisella värillä puolestaan tarkoitetaan ainoastaan liunneiden aineiden aiheuttamaa väriä.

### **7.3.1 Näennäinen väri**

Veden näennäisen värin määrittämiseen tarvitaan väritön pullo. Pullon tulisi olla mieluiten lasinen, puhdas ja kirkas sekä tilavuudeltaan vähintään 1-litrainen. Ennen näennäisen värin määrittämistä pullo pestään huolellisesti ja huuhdotaan vedellä, minkä jälkeen astioiden annetaan kuivua. Astioiden kuivuttua suodattamaton näyte kaadetaan pulloon, jonka jälkeen pulloa tarkastellaan valkoista taustaa vasten. Kiintoainetta sisältävien näytteiden annetaan hieman laskeutua, jonka jälkeen näytteestä määritetään näennäinen väri ja sen vahvuus. Värin voimakkuus ilmoitetaan akselilla väritön-heikko-vaalea-tumma, jonka jälkeen ilmoitetaan sävy. Näytteen sävy voi olla esimerkiksi keltainen tai kellertävänruskea. Värin näennäinen näennäisen värin visuaalinen määrittäminen antaa vain suuntaa-antavaa tietoa. Näennäisen värin määrittäminen on kuitenkin hyödyllinen kenttäoloissa tehtävä määrittäminen. (SFS-EN ISO 7887 1995, 4-5.)

### **7.3.2 Luonnonveden värin visuaalinen määrittäminen**

Luonnonveden visuaalinen määrittäminen perustuu näytteen värin vertaamiseen vertailuliuokseen tai standardiin. Saatua väriä ilmoitetaan yksikössä mg/l Pt. Visuaaliseen määrittämiseen tarvitaan standardihavaintoputkia, komparaattoreita sekä lasisia väristandardeja tai perusstandardiliuos ja värin vertailuliuoksia,. Standardihavaintoputkiksi soveltuvat esimerkiksi erikoishavaintoputket tai kirkkaasta lasista valmistetut Nessler-putket, joissa on heijastamaton pohja. Lasisten väristandardien tulee kattaa sama alue kuin vertailuliuosten, 5 - 70 mg/l Pt. (SFS-EN ISO 7887 1995, 10.)

Jos näyte on samea tai näytteen väri on voimakkaampi kuin 70 mg/l Pt, näyte suodatetaan tai laimennetaan. Hienojakoisen aineksen suodattaminen näytteestä voi olla mahdotonta. Tällöin näytteestä voidaan määrittää vain näennäinen väri. Näytteen pH voi muuttua

laimennuksen takia, mistä johtuen pH mitataan ennen ja jälkeen suodatuksen. (SFS-EN ISO 7887 1995, 11.)

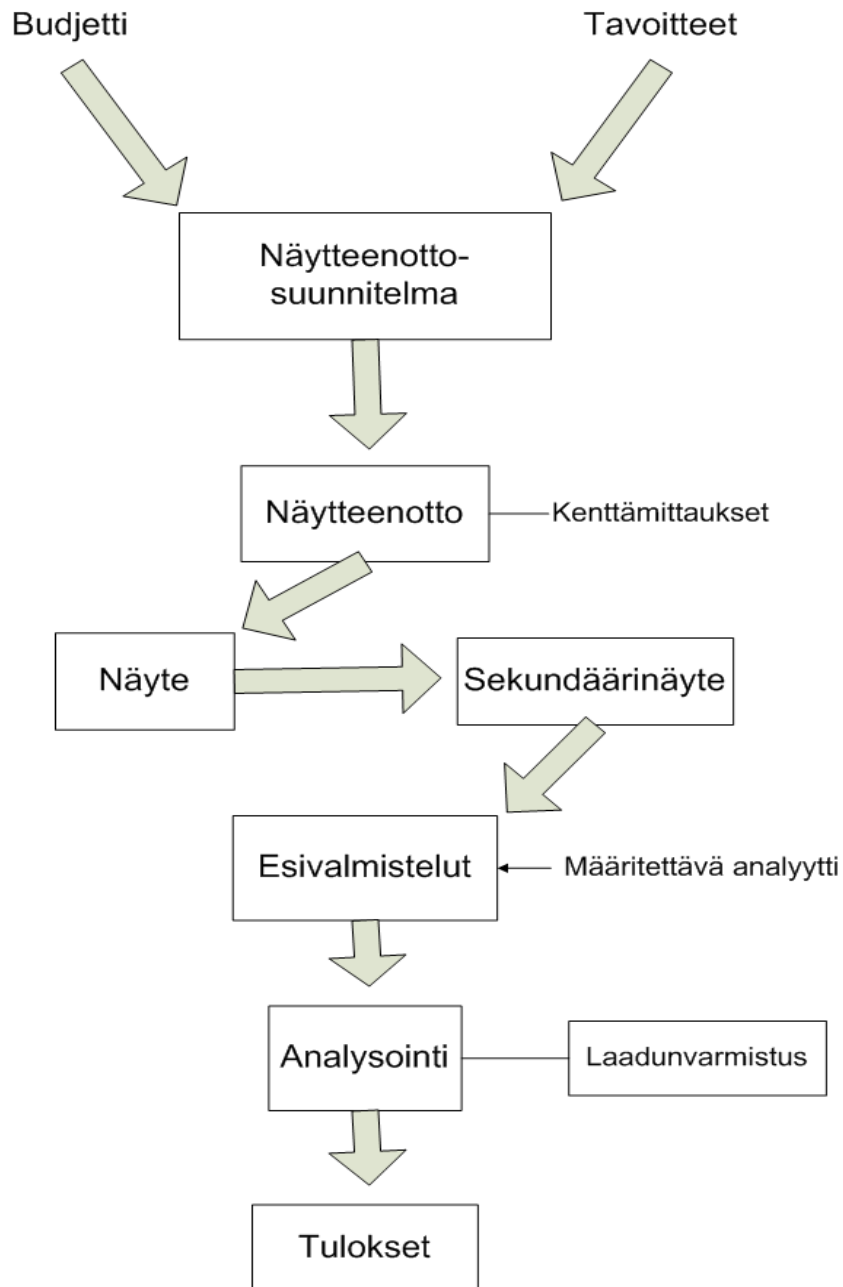
Väriliuosten vertailuun perustuvassa menetelmässä yksi standardihavaintoputki täytetään näytteellä ja loput vertailuliuksilla. Tämän jälkeen täytetyt putket asetetaan valkoiselle pinnalle siten, että valo heijastuu putkien liospatsaan läpi alhaalta ylöspäin. Havaintoputkessa olevaa näytettä ja vertailuliuksia verrataan keskenään. Vertailu tapahtuu katsomalla näytettä ja kutakin liuosta ylhäältäpäin. Näytteen värin voimakkuudeksi valitaan lähimmän näyteliuksen voimakkuus. Näytteen väri voidaan määrittää myös komparaattorilla. Tällöin komparaattorin putki täytetään näytteellä, jonka jälkeen näytettä verrataan lasisiin väristandardeihin. Veden värin visuaalisessa määrittämisessä saadaan virheellisiä tuloksia silloin, kun näytteen väri poikkeaa merkittävästi vertailuliuosten väristä. (SFS-EN ISO 7887 1995, 11.)



## 8 YHTEENVETO JA POHDINTA

Tässä kandidaatintyössä käsiteltiin vesistön laadun seurannassa käytettyjä näytteenotto- ja analysointimenetelmiä. Näytteenotto on yksi tärkeimmistä analysointiketjun vaiheista, sillä näytteenottokohdetta huonosti edustava näyte tekee turhaksi tarkankin analyysin. Näytteenottoa varten tehdään näytteenottosuunnitelma, joka määrittelee näytteenottoaikan ja -ajan, sekä tulevaisuudessa mahdollisesti tehtävät näytteenotot.

Näytteenottotilanteessa näytteestä voidaan suorittaa näytteenottoaikalla tehtävät kenttämittaukset, minkä jälkeen näyte tutkittavasta ominaisuudesta riippuen voidaan kestävoidä. Lisäksi täytetään kenttäkortti näytteenotto-olosuhteista. Näytteet siirretään kullekin ominaiseen pulloon tutkittavan ominaisuutensa mukaisesti. Tämän jälkeen näytteet jäähdytetään 4 °C:een. Kuvassa 10 on tiivistettynä koko näytteenotto- ja analyysiketju.



Kuva 10. Näytteenotto- ja analyysiketju

Atomispektroskopisia menetelmiä käytetään metallien määrittämiseen. Atomiabsorptiospektroskopiset menetelmät perustuvat atomin viritystilaan siirtyessään absorboiman säteilyn määrän mittaamiseen. Atomiemissiospektroskopia puolestaan perustuu atomin viritystilasta palautuessaan lähettämän säteilyn mittaamiseen. Atomiabsorptiospektrofotometri on käytetyin menetelmä metallien tunnistamiseen.

näytteistä. Atomiabsorptiospektrofotometri voidaan toteuttaa joko liekkimenetelmällä tai liekittömällä menetelmällä, josta yleisin on grafiittiuunimenetelmä. Kummassakin menetelmässä näyte saatetaan atomimuotoon lämmönlähteellä, jonka jälkeen atomin absorboiman säteilyn intensiteettiä verrataan pelkän säteilylähteen lähettämän valon intensiteettiin. Liekkimenetelmässä lämmönlähteenä on liekki ja grafiittiuunimenetelmässä grafiittiuuni.

ICP-emissiospektroskopia on lisännyt merkittävästi suosiotaan viime aikoina. ICP perustuu induktiivisesti kytkettyyn plasmaan. Atomien ionisoiminen tapahtuu plasmassa, minkä seurauksena ionisoituneet atomit tuottavat emissiospektrin. Emissiospektri siirtyy spektrometrille, joka valikoi halutut säteilyn aallonpituudet. Aallonpituuksien perusteella analyytti tunnistetaan.

Kromatografia on tekniikka, jolla tutkittava näyte erotellaan useisiin komponentteihin, jonka jälkeen erotellut komponentit mitataan tai tunnistetaan. Kromatografiset menetelmät perustuvat analyyttiseoksen kontaktiin kahden faasin rajapinnalla, josta ne siirtyvät sisältämiensä aineiden perusteella jompaan kumpaan faasiin. Aineiden viipymistä kolonnissa kutsutaan retentioajaksi, jonka perusteella aineiden tunnistaminen tapahtuu. Kromatografian faasit ovat kiinteä ja liikkuva faasi. Kromatografiset menetelmät jaotellaan liikkuvan faasin mukaan esimerkiksi kaasu- ja nestekromatografiaan.

Kaasukromatografia on yleisin kvantitatiivinen menetelmä orgaanisten epäpuhtauksien määrittämiseen nestemäisistä ja ei-nestemäisistä näytteistä. Nimensä mukaisesti kaasukromatografian liikkuvana faasina on kaasu. Kaasukromatografi voidaan myös kytkeä massaspektrometriin. Tällöin kaasukromatografi erottelee analyyttikomponentit, minkä jälkeen analyyttikomponenttien tunnistaminen tapahtuu massaspektrometrissä. Kaasukromatografi-massaspektrometri -yhdistelmän käyttö ympäristöanalyysissä on kasvanut huomattavasti viime aikoina.

Ionikromatografia on laajasti käytetty menetelmä monien yleisten kationien, kuten  $\text{NO}_3$  ja  $\text{NO}_2$ , tunnistamiseen ympäristönäytteistä. Ionikromatografian suurin etu on sen nopeus ja

yksinkertaisuus. Ionikromatografia perustuu vesiliukoisten analyyttien kromatografiseen erotukseen ja eronneiden analyyttien mittaamiseen johtokykydetektorilla.

Titraus on yksi yleisimmistä märkäanalyyseissä käytetyistä tekniikoista. Titrimetristen menetelmien suurimpana etuna voidaan pitää sitä, ettei analysointiin tarvita kalliita ja monimutkaisia laitteita. Titraus vaatii kuitenkin taitoa analysoijaltaan ja on laboratoriointensiivistä. Ympäristöanalyyseissä käytetyt titrimetriset menetelmät voidaan jakaa analyyttisiin menetelmiin pohjautuen yleisesti seuraavanlaisesti; happo-emäs-, hapetus-pelkistys-, jodometriseen, argentometriseen, kompleksometriseen ja potentiometriseen titraukseen. Happo-emästitrauksella voidaan määrittää esimerkiksi veden happamuus tai alkaliniteetti ja hapetus-pelkistytitrauksella voidaan määrittää esimerkiksi sulfiitti näytteestä. Jodometrinen titraus on hapetus-pelkistytitrauksen sovellutus. Potentiometrisessä titrauksessa ei puolestaan käytetä indikaattoria, vaan pH-luvun muutos mitataan potentiometrisesti.

Titrimetriset menetelmät perustuvat tietämykseen siitä, kuinka eri reagenttien erilaiset mooliosuudet reagoivat toistensa kanssa. Titrauksessa analyyttiliuokseen lisätään hitaasti mittaliuosta. Analyyttiliuokseen lisätty indikaattori osoittaa liuoksen pH-arvon muutoksen. Saavutettaessa titrauksen ekvivalenttipiste titrantin lisääminen lopetetaan. Titrauksen ekvivalenttipisteessä analyyttiliuos ja titrantti ovat tasapainossa keskenään. Tasapainon perusteella voidaan laskea analyyttiliuoksen konsentraatio.

Veden kiinteällä aineksella tarkoitetaan veteen liuenneita tai liukenemattomia kiinteitä aineita. Kiintoaineiden määrittäminen on yleisin vedestä tehtävien kiinteiden aineiden määrittäminen. Muita määrittämiä ovat esimerkiksi kuiva-ainepitoisuuden ja laskeutuvan aineksen määrittäminen. Kiintoaineiden määrittämisessä näyte suodatetaan, minkä jälkeen suodatin kuivataan ja punnitaan.

Aistinvaraisia menetelmiä käytetään lähinnä kenttäolosuhteissa tehtäviin suuntaa-antaviin mittauksiin. Aistinvaraisia määrittämenetelmiä ovat muun muassa vesinäytteen sameus, haju ja väri.

Kandidaatintyön kirjoittamisen suurimpana haasteena oli valtavan tietomäärän suodattaminen sopivan suppeaksi kokonaisuudeksi; lähdemateriaaleihin oli kirjoitettu perusteellisia kuvauksia jopa analysaattorin yksittäisen osan toimintaperiaatteista ja rakenteista. Näitä mielenkiintoisiakin yksityiskohtia oli kuitenkin pakko jättää valottamatta kandidaatintyön suppeuden nimissä. Työn edetessä selvisi, että näytteen tiettyä ominaisuutta on mahdollista analysoida usealla eri menetelmällä yhden ainoan oikean menetelmän sijaan. Todellisuudessa tietyn aineen määrittämiseen käytetyt analyysimenetelmät voivat vaihdella eri laboratorioden välillä suurestikin esimerkiksi laitteiden hinnasta ja tehtävien analyysien lukumäärästä riippuen. Oman haasteensa kirjoitusprosessiin toi pääosin englanninkielinen lähdemateriaali. Lähdemateriaalin suurimpana haasteena oli joidenkin ammattitermien suomentaminen. Vaikka lähdemateriaalin ajatuksen ja periaatteet tajuaisikin, ilman avaintermien oikeaa suomennosta teksti olisi voinut jäädä pahimmassa tapauksessa vajavaiseksi tai jopa harhaanjohtavaksi. Myös kandidaatintyön tarkoitus, oppimateriaalin tuottaminen, loi oman haasteensa. Työtä tehdessä ei riittänyt vain se, että ymmärtää itse analyysimenetelmien periaatteet, vaan piti myös osata kirjoittaa selkeästi ja ymmärrettävästi.

## LÄHTEET

APHA (American Public Health Association). 1989. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 17. Painos. Washington DC: APHA. ISBN 0-87553-161-X.

Chapman Deborah. 1996. Water Quality Assessments - A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring. 2. Painos. Lontoo: F & FN Spon. 651 s. ISBN 978-0-419-21600-1.

Bashkin Vladimir N, Radojević Miroslav. 2006. Practical Environmental Analysis. 2. Painos. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 463 s. ISBN. 978-0-85404-679-9.

Gray N. F. 2010. Water Technology - An introduction for Environmental Scientists and Engineers. 3. painos. Lontoo: Elsevier Ltd. 747 s. ISBN 978-1-85617-705-4.

Guiochon Georges, Guillemin Claude L. 1988. Quantitative gas chromatography for laboratory analyses and on-line process control. 1. Painos. Alankomaat: Elsevier Science Publishers B.V. 797 s. ISBN 0-444-42857-7.

Higson Séamus P. J. 2006. Analytical Chemistry. 3. Painos. New York: Oxford University Press Inc. 453 s. ISBN 978-0-19-850289-0

Isoaho Simo, Valve Matti. 1986. Vesikemian perusteet. 1. Painos. Helsinki: Otakustantamo. 264 s. ISBN 951-671-392-0.

Järvenpää Saara. 2011. Tutkija; Laboratorion tekninen vastuhenkilö, Saimaan Vesiensuojeluyhdistys. Lappeenranta. Haastattelu 17.2.2011.

L 19.5.1961/264. Vesilaki.

Opetushallitus. 2010. Analyysimenetelmät 4. Mitta-analyysi eli volymetria. [verkkójulkaisu]. [viitattu 19.5.2011]. Saatavilla [www-muodossa: http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat\\_4\\_mitta-analyysi\\_eli\\_volumetria.html](http://www.muodossa: http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_4_mitta-analyysi_eli_volumetria.html)

Patnaik Pradyot. 2004. Dean's Analytical Chemistry Handbook. 2. Painos. New York: McGraw-Hill. 1143 s. ISBN 0-07-141060-0.

Patnaik Pradyot. 2010. Handbook of Environmental Analysis - Chemical Pollutants in Air, Water, Soil and Solid Wastes. 2. Painos. Florida: Taylor and Francis Group. 730 s. 978-1-4200-6581-7

Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos. 2009. Vapaa-ajankalastus 2008. ISBN 978-951-776-724-8.

Sandman Olavi et al. 2004. Huolehdi kotijärvestä - Opas jokaiselle vastuulliselle vesiihmiselle. 1. Painos. Kuopio: Kuopion liikekirjapaino Oy. ISBN 952-99171-4-7. 37 s.

SFS-EN ISO 5667-1. 2006. Water quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques. 2. Painos. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. 31 s.

SFS-EN ISO 5667-3. 2003. Water quality - Sampling - Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples. 3. Painos. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. 31 s.

SFS-EN ISO 5667-4. 1987. Water quality - Sampling - Part 4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made. 1. Painos. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. 5 s.

SFS-EN ISO 5667-12. 1995. Water Quality - Sampling - Part 12: Guidance on sampling of bottom sediments. 1. Painos. Helsinki: Suomenstandardoimisliitto SFS. 34 s.

SFS-EN ISO 7027. 2000. Veden laatu. Sameuden määrittäminen. 1. Painos. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. 19. s.

SFS-EN ISO 7887. 1995. Veden laatu. Värin tarkastelu ja määrittäminen. 1. Painos. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. 13 s.

SFS-EN 872. 1996. Veden laatu. Kiintoaineen määrittäminen. Suodatus lasikuitusuodattimella. 1. Painos. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. 15 s.

Tchobanoglous George, Burton Franklin L., Stencel David H. 2003. Wastewater Engineering - Treatment and Reuse. 4. Painos. New York: McGraw-Hill. 1819 s. ISBN 0-07-112250-8.

Ympäristö.fi. 2010a. Pintavedet. [verkkójulkaisu]. [viitattu 24.1.2011]. Saatavilla www-muodossa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=740&lan=fi>

Ympäristö.fi. 2010b. [verkkójulkaisu]. Vesistöjen ravinnekuormitus ja luonnonhuuhtouma. [viitattu 24.1.2011]. Saatavilla www-muodossa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=8568&lan=fi>

Madrid Yolanda, Pedrero Zayas Zoyne. 2007. Water sampling: Traditional methods and new approaches in water sampling strategy. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2007, Volume 26. Issue 4. 293-299. ISSN 0165-9936.



**NÄYTEASTIOIDEN MÄÄRÄT**

Sivu 1

**Viikkosuunnitelman päivä: 17.2.2011 (LPS/LPS10 - LPSKLO/LPS10)**

Näytteenottaja: JV.

Astiatunnus	Astian nimi	Määrä
happi	happipullo 100 ml lasinen	4
K	K 0,25 litran kestäväintipullo	4
0,5	0,5 litran muovipullo	4
kloro	klorofylli 4 L musta muovikanis	1

## KENTTÄKORTTI 1107/373981

Havaintopaikka: LPS/LPS10 Saimaa Riuttaselkä 546

Pvm: 17.2.2011

Klo:

TutkT: 16 Maalis-Huhti

Krd: 6781930-3553040

N.ottaja:

N.otin:

Ilmlämp(°C):

Tuulsuun(°):

Tuulnop(m/s):

Pilv(1/8):

Näkösyv(dm):

Kok.syv.(m):

Lumi(cm):

Jää(cm):

Nro	Näytep.	Lämpötil(°C)	happi	K	0,5
1	*	*	*	*	*
6	*	*	*	*	*
10	*	*	*	*	*
14	*	*	*	*	*

## KENTTÄKORTTI 1107/373991

Havaintopaikka: LPSKLO/LPS10 Saimaa Riuttaselkä 546

Pvm: 17.2.2011

Klo:

TutkT: 19 Touko-Syysku

Krd: 6781930-3553040

N.ottaja:

N.otin:

Ilmlämp(°C):

Tuulsuun(°):

Tuulnop(m/s):

Pilv(1/8):

Näkösyv(dm):

Kok.syv.(m):

Nro	Näytep.	Lämpötil(°C)	kloro
0-2	*	*	*