

Sanna Ranttila

# Ioninvaihtomateriaalin kemiallinen ja fysikaalinen karakterisointi ja eri tekijöiden vaikutukset materiaalin rakenteen stabiiliuteen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikka

Insinööriytyö

27.4.2016

Tekijä(t) Otsikko  Sivumäärä Aika	Sanna Ranttila Ioninvaihtomateriaalin kemiallinen ja fysikaalinen karakterisointi ja eri tekijöiden vaikutukset materiaalin rakenteen stabiiliuteen  48 sivua + 4 liitettä
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	
Ohjaaja(t)	Lehtori Timo Laitinen FT Heikki Leinonen, Carrum Oy
<p>Tämä insinööri työ tehtiin Carrum Oy:lle, joka valmistaa Nures-järjestelmän ioninvaihtimissa käytettäviä ioninvaihtimateriaaleja. Tavoitteena oli tutkia radioaktiivisen cesiumin poistossa käytettävän ioninvaihtimateriaalin, CsTreatin, kemiallista rakennetta ja mekaanista kestävyyttä. Lisäksi tavoitteena oli selvittää kirjallisuudesta, mitkä asiat vaikuttavat materiaalin stabiiliuteen sekä selvittää mahdollisia analyysimenetelmiä ioninvaihtimateriaalin lähtöaineen, syanidin, määrittämiseen vedestä.</p> <p>Insinööri työ on kaksiosainen ja sen ensimmäinen osa sisältää kirjallisuusselvityksen. Tähän osuuteen saatiin selvitys ioninvaihtimateriaalin lähtöaineiden, syanidikompleksien, kemiallisesta käyttäytymisestä sekä kooste analyysimenetelmistä syanidin määrittämiseen vedestä. Syanidi-ioni on erittäin reaktiivinen ja muodostaa helposti erilaisia yhdisteitä. Näiden yhdisteiden stabiiliuteen vaikuttavat lähtöaineet sekä vallitsevat olosuhteet, kuten esimerkiksi pH ja lämpötila. Analyysimenetelmää valittaessa on syytä ottaa huomioon muun muassa analysoitava syanidilaji, mikä asettaa vaatimuksia esimerkiksi näytteiden esikäsittelylle.</p> <p>Insinööri työn toinen osa sisältää kokeellisen osuuden. Materiaalin kahdelle eri tuotantoerälle määritettiin alkuainejakauma XRF-menetelmällä (X-ray Fluorescence, röntgenfluoresenssi) ja XPS-menetelmällä (X-ray Photoelectron Spectroscopy, röntgenfotoelektronispektroskopia). Verratessa mittaustuloksia eri tuotantoerien välillä havaittiin materiaalin pääraaka-ainesten, raudan ja kobolttin, pitoisuuksien olevan hyvin lähellä toisiaan. Kaliumin pitoisuuksissa oli tulosten mukaan eroja erien välillä ja toinen eristä sisälsi pieniä pitoisuuksia alkuaineita, joita toisessa ei havaittu lainkaan.</p> <p>Ioninvaihtomateriaalin fysikaalista kestävyyttä sekä materiaalin raekoon jakaumaa testattiin ilmasuihkuseulontalaitteella, joka on yrityksen uusi laitehankinta. Seulontakokeiden avulla saatiin tietoa materiaalin raekoon jakaumasta sekä määritettiin laitteelle optimaaliset seulontaparametrit ioninvaihtimateriaalin seulontaan. Lisäksi saatiin käyttökokemusta laitteesta.</p>	
Avainsanat	analyysimenetelmät, CsTreat, ilmasuihkuseula, syanidi

Author(s) Title	Sanna Ranttila Chemical and physical characterization of the ion exchange material and the factors that affect the stability of the structure.
Number of Pages Date	48 pages + 4 appendices
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	
Instructor(s)	Timo Laitinen, Senior Lecturer Heikki Leinonen, PhD Carrum Oy
<p>This thesis was commissioned by Carrum Oy, which manufactures ion exchange materials that are used in Nures system and specifically in ion exchangers. The purpose of this thesis was to study CsTreat chemical structure and its mechanical durability. CsTreat is an ion exchange material which is used to remove radioactive cesium from water. Additionally, the purpose of this thesis was to conduct a literary research on factors that affect the stability of the material in question and to find methods to analyze cyanide from water.</p> <p>The thesis project was conducted in two parts. The first part included a literary research and the second part an experimental phase. During the first part of the thesis project, in-depth literary research data was collected on cyanide complexes and on the factors that affect their chemical stability. A detailed compilation of the cyanide analysis methods was also created as the result of the first part of thesis project. Cyanide ion is highly reactive and creates various compounds relatively easy. The stability of these compounds is affected by source material as well as current conditions such as pH and temperature. It should be noted that the analysis method depends on the cyanide species, and the sample preparation requirements vary accordingly.</p> <p>The second part of the thesis project was the experimental phase. Two production batches of the ion exchange material were analyzed using the x-ray fluorescence and x-ray photoelectron spectroscopy methods. The results showed that when comparing elemental composition between the two production batches, the iron and cobalt concentrations were relatively similar. However, the concentration of potassium varied between the batches. Additionally, one of the batches contained small amounts of elements that were not discovered in the other one.</p> <p>The mechanical durability of the ion exchange material and the particle size distribution were tested with an air jet sieving machine. The machine used was recently purchased by the company commissioning this thesis. The testing made it possible for the company to specify the optimal parameters for the sieving process of ion exchange material.</p>	
Keywords	analytical methods, CsTreat, air jet sieve, cyanide

## Sisällys

### Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	NURES-tuotteet	2
3	Syanidi kompleksinmuodostajana	4
3.1	Yleistä	4
3.2	Syanidikompleksin muodostus	5
3.3	Syanidikompleksien kemiallinen käyttäytyminen	6
3.4	Ferro- ja ferrisyanidi	8
3.4.1	Ferro- ja ferrisyanidin stabiilius	9
3.4.2	Ferro- ja ferrisyanidin suolat	11
4	Syanidin määritysmenetelmät	12
4.1	Fotometrinen tai titrimetrinen menetelmä	14
4.1.1	Esikäsittely	14
4.1.2	Fotometrinen menetelmä	15
4.1.3	Titrimetrinen menetelmä	16
4.1.4	Häiriötekijät	17
4.2	Ionikromatografia	17
4.2.1	Menetelmän yleiskuvaus	17
4.2.2	Ionikromatografi UV-detektorilla	18
4.2.3	Ionieksklusiokromatografi pulssiamperometrisella detektorilla (ICE-PAD)	20
4.3	Virtausinjektioanalysaattori (FIA)	22
4.3.1	Menetelmä	23
4.3.2	Häiriötekijät	23
4.4	Jatkuvan virtauksen analyysimenetelmä (CFA)	24
4.5	Ioniselektiivinen elektrodi (ISE)	25
4.5.1	Menetelmä	26
4.5.2	Häiriötekijät	26
4.6	Atomiabsorptiospektrofotometria (AAS)	26
4.7	Diskreetti analysaattori	28
4.8	Pikatestit	29

5	Ioninvaihtimen kemiallisen koostumuksen selvittäminen	29
5.1	XRF-mittaukset	30
5.1.1	Menetelmä	30
5.1.2	Työn suoritus	31
5.1.3	Tulosten tarkastelu	32
5.2	XPS-mittaukset	33
5.2.1	Menetelmä	33
5.2.2	Tulokset ja niiden tarkastelu	34
6	Ioninvaihdinmateriaalin kestävyys testaus ja raekoon jakauman määrittäminen	36
6.1	Ilmasuihkuseulonta	37
6.2	Työn suoritus ja tulosten tarkastelu	37
6.2.1	Seulontaparametrien määrittäminen	37
6.2.2	Raekoon jakauman määrittäminen	39
6.2.3	Materiaalin mekaanisen kestävyys testaus	40
7	Yhteenveto	42
	Lähteet	44
	Liitteet	
	Liite 1. Analyysimenetelmät syanidin määritykseen vesinäytteistä	
	Liite 2. XRF-mittauksen tulokset	
	Liite 3. XPS-mittauksen tulokset	
	Liite 4. Ilmasuihkuseulonnan tulokset	

## Lyhenteet

AAS	Atomiabsorptiospektrofotometria.
CATC	<i>Cyanide Amenable to Chlorination</i> . Syanidi, joka on altis emäksiselle klooraukselle.
CFA	<i>Continuous Flow Analysis</i> . Jatkuvan virtauksen analyysi.
CsTreat	Ioninvaihdinmateriaali radioaktiivisen cesiumin poistoon.
FIA	<i>Flow Injection Analysis</i> . Virtausinjektioanalyysi.
ICE	<i>Ion Exclusion Chromatography</i> . Ionieksklusiokromatografia.
ISE	<i>Ion selective electrode</i> . Ioniselektiivinen elektrodi.
K	Tasapainovakio, pysyvyysvakio. Reaktioon osallistuvien aineiden suhteita ja reaktion etenemissuuntaa kuvaava arvo.
Nures	<i>Nuclide removal system</i> . Ioninvaihtimiin perustuva, radioaktiivisia jätevesiä puhdistava järjestelmä.
PAD	<i>Pulsed amperometric detection</i> . Pulssiamperometrinen detektori.
WAD	<i>Weak Acid Dissociable</i> . Heikkoon happoon liukeneva (syanidi).
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> . Röntgenfotoelektronispektroskopia.
XRF	<i>X-ray Fluorescence</i> . Röntgenfluoresenssi.

## 1 Johdanto

Radioaktiivisia jäteliuoksia syntyy merkittäviä määriä mm. ydinvoimalaitoksilla ja ydinpolttoaineen jälleenkäsittelylaitoksilla. Perinteiset ydinjätteiden puhdistusjärjestelmät tuottavat paljon loppusijoitettavaa jätettä. Fortumin kehittämä Nures-puhdistusjärjestelmä on ioninvaihtoon perustuva, erittäin selektiivinen järjestelmä, joka mahdollistaa sen, että loppusijoitettavan radioaktiivisen jätteen määrä on hyvin pieni verrattuna muihin puhdistusmenetelmiin.

Tämän insinööriyön tilaaja, Carrum Oy, valmistaa Nures-järjestelmän ioninvaihtimissa käytettäviä ioninvaihdimateriaaleja. Yksi näistä ioninvaihdimateriaaleista on cesiumin poistoon tarkoitettu heksasyanoferraattipohjainen CsTreat. CsTreat on äärimmäisen tehokas poistamaan radioaktiivista cesiumia jätevedestä, mutta sen rakenteen stabiilius vaihtelee; tuotannossa on ilmennyt poikkeavia eriä. Poikkeavien erien mekaaninen kestävyys on ollut heikompaa ja erissä on ollut värieroja. Tehtaan jätevesissä on myös havaittu normaalia korkeampia syanidipitoisuuksia, ja on epäselvää, missä vaiheessa tuotantoprosessia syanidia vapautuu jäteveteen.

Insinööriyön tavoitteena oli tutkia, löytyykö ioninvaihdimateriaalin rakenteesta jotain, mikä vaikuttaa vaihtimen stabiilisuuteen. Työn tilaaja haluaa myös tietoa ioninvaihtimen valmistuksessa käytettävän lähtöaineen analytiikasta. Insinööriyön ensimmäinen osa sisältääkin kirjallisuusselvityksen ioninvaihtimen lähtöaineiden, pääasiallisesti syanidikompleksien kemiallisesta käyttäytymisestä ja siihen vaikuttavista tekijöistä, sekä tietoa analyysimenetelmistä kokonaissyänidin ja vapaan syanidin määrittämisessä vesiliuoksista.

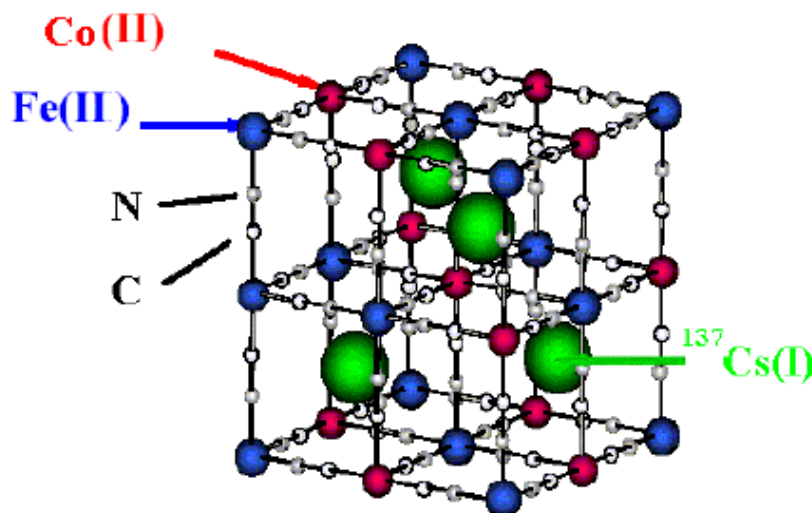
Insinööriyön toinen osa sisältää insinööriyön kokeellisen osuuden, jossa tutkitaan kokeellisesti ioninvaihdimateriaalin eri tuotantoerien kemiallista koostumusta eri menetelmin, sekä testataan niiden mekaanista kestävyyttä. Kemiallista koostumusta mitattiin XRF-menetelmällä (X-ray Fluorescence, röntgenfluoresenssi) ja yhteistyössä Aalto-yliopiston kanssa suoritettiin mittauksia XPS-menetelmällä (X-ray Photoelectron Spectroscopy, röntgenfotoelektronispektroskopia). Mekaanista kestävyyttä testattiin ilmasuihku-seulontalaitteella. Kokeita tehtäessä pystyttiin samalla testaamaan seulontalaitetta käytännössä ja määrittämään parametreja, jotka ovat oleellisia laitteen käytössä. Lisäksi saatiin tietoa ioninvaihtomateriaalin raekoon jakaumasta.

## 2 NURES-tuotteet

NURES (Nuclide Removal System) on ioninvaihtimiin perustuva, Fortumin kehittänyt ja rekisteröimä, puhdistusjärjestelmä. NURES-tuotteet ovat erittäin selektiivisiä epäorgaanisia ioninvaihtomassoja, jotka puhdistavat radioaktiivisia jätteitä nesteestä. Ioninvaihtimet sitovat itseensä tehokkaasti nesteessä olevat radioaktiiviset aineet ja luovuttavat samalla nesteeseen tavallisia vaarattomia suola- ja vetyioneja. (1.)

NURES kehitettiin 1990-luvulla Loviisan ydinvoimalan käyttöön. NURES-tuotteilla on käsitelty esimerkiksi allasvesiä, haihdutusjätteitä ja radioaktiivisten komponenttien puhdistukseen käytettyjä vesiä. Ne soveltuvat lähes kaikkiin radioaktiivisiin nesteisiin. Fortum on myynyt hyvin erityyppisille ydinlaitoksille tähän mennessä noin 60 asiakkaiden tarpeisiin räätälöityä NURES-järjestelmää. Nures-tuotteet on myös valittu puhdistustyöhön Fukushimaa. Maaliskuussa 2011 Fukushiman ydinvoimalaonnettomuuden yhteydessä syntyi suuria määriä radioaktiivisia nesteitä, joiden puhdistamiseen käytetään NURES-tuotteita. NURES-tuotteita on kolme: cesiumia puhdistava CsTreat, strontiumia puhdistava SrTreat ja korroosiotuotteita, erityisesti kobolttia poistava CoTreat. Perinteisiin ratkaisuihin nähden tuotteet ovat erittäin kustannustehokkaita. (1; 2.)

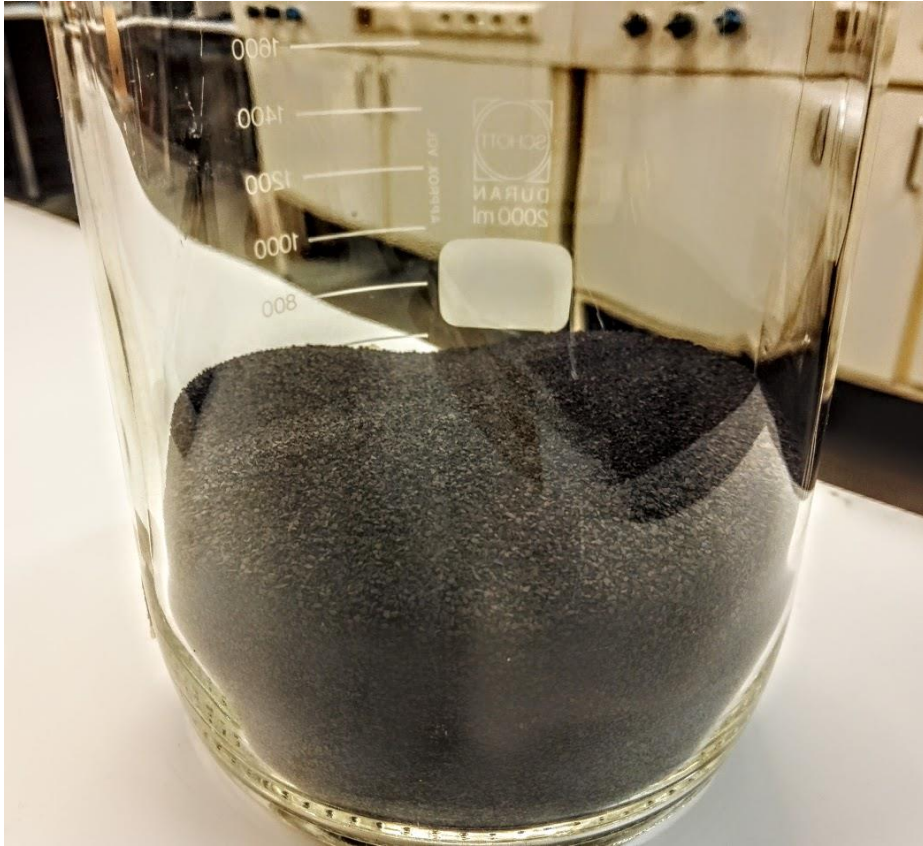
CsTreat on epäorgaaninen ja erittäin selektiivinen heksasyanoferraattipohjainen ioninvaihdin, joka poistaa nesteestä cesiumia (kuva 1).



Kuva 1. Kaliumkobolttiheksasyanoferraatti (3)



Koostumukseltaan materiaali on raemainen ja väriltään tummanruskea (kuva 2). CsTreatin selektiivisyys on korkeampi kuin millään muulla kaupallisella cesium-selektiivisellä tuotteella. (3.)



Kuva 2. CsTreat

Perinteiset ydinjätteiden puhdistusmenetelmät tuottavat suuria määriä loppusijoitettavaa jätettä. Esimerkiksi kilpailevaa tuotetta, zeoliittia, tarvitaan saman vesimassan puhdistukseen tuhat kertaa enemmän kuin CsTreatia. Yhdellä kilolla ioninvaihdinmassaa voidaan puhdistaa kymmeniä tai jopa satoja kuutioita radioaktiivista vettä. Jäljelle jää vain noin kilon verran säteilevää, kiinteässä olomuodossa olevaa materiaalia, jolloin sen loppusijoitus on helpompaa verrattuna muihin puhdistusmenetelmiin. (1; 2; 4, s. 6–8.)

NURES-materiaalien valmistus perustuu patentoituun teknologiaan. Materiaalien valmistusmenetelmät ovat monimutkaista ja vaativat tarkalleen oikean reseptin. Kun tuotteiden valmistus pidetään omassa käsissä, tuotteiden laatua voidaan täysin kontrolloida, sekä mahdollisten ongelmien sattua syiden selvittäminen onnistuu helpommin. (4.)

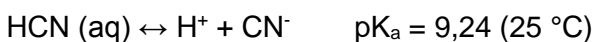
### 3 Syanidi kompleksinmuodostajana

#### 3.1 Yleistä

Syanidi viittaa negatiivisesti varautuneeseen syanidi-ioniin (CN<sup>-</sup>), joka muodostuu kovalenttisella kolmoissidoksella yhteen liittyneistä hiili- ja typpi-atomeista. Syanidi on erittäin reaktiivinen ja muodostaa helposti yhdisteitä. (5.)

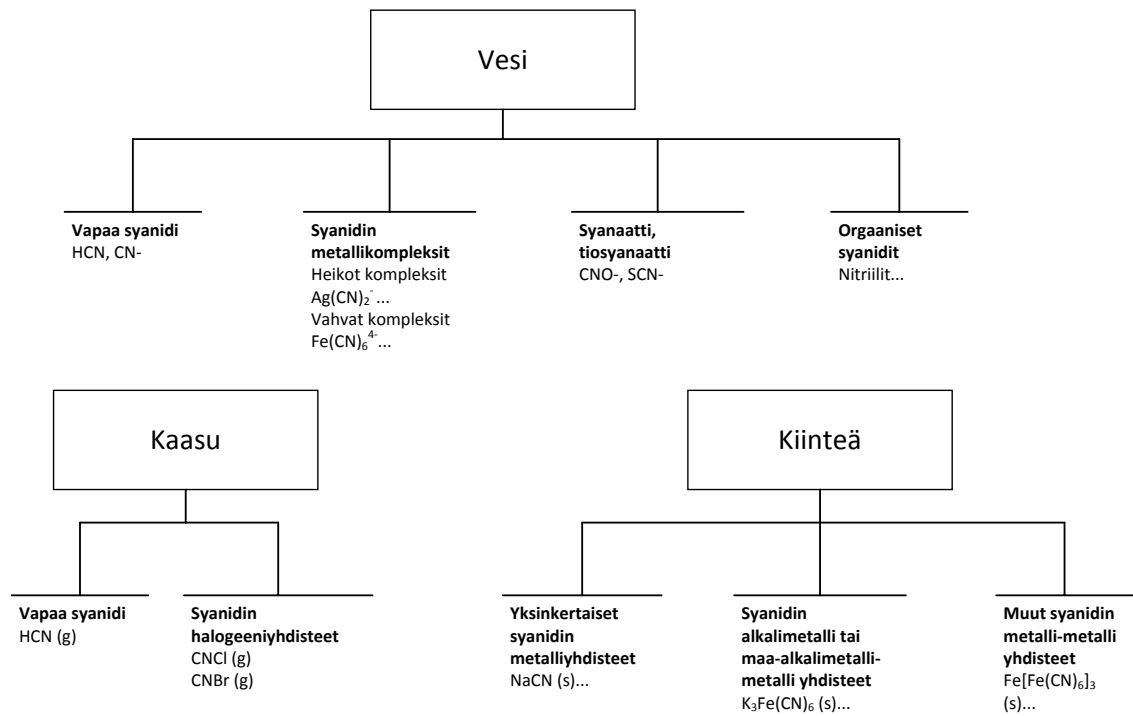
Syanidin muodostamat yhdisteet esiintyvät kaasumaisessa, nestemäisessä tai kiinteässä muodossa vedessä ja maaperässä. Syanidin muodostama yhdiste ja sen muoto määrittelevät sen, miten yhdiste käyttäytyy ympäristössä, miten myrkyllinen se on ja miten sen kuljetus on järjestettävä. Kaikista myrkyllisin syanidin muoto on vapaa syanidi, jolla tarkoitetaan vapaita syanidi-ioneita ja vetysyanidia nestemäisessä tai kaasumaisessa muodossa. Vetysyanidi on helposti haihtuva neste (kiehumispiste 26 °C). Sekä sen nestemäinen että kaasumainen muoto on väritön ja siinä on karvasmantelin tuoksu. Vetysyanidi toimii vesiliuoksessa heikkona happona. (6, s. 17; 7.)

Vetysyanidi hajoaa syanidi-ioniksi seuraavan reaktion mukaisesti:



Reaktio on kaksisuuntainen; pH:n ollessa pienempi kuin 9,24 on vetysyanidin määrä liuoksessa suurempi kuin syanidi-ionien, kun taas pH:n ollessa suurempi on syanidi-ionien määrä suurempi. (6, s. 17.)

Syanidiyhdisteet voidaan jaotella sen mukaan, millaisissa erilaisissa fysikaalisissa olomuodoissa se esiintyy: erilaiset muodot, jotka liukenevat veteen, erilaiset kiinteät yhdisteet, sekä muutamat kaasumaisessa muodossa olevat syanidiyhdisteet (ks. kuva 3). Syanidiyhdisteet voidaan myös jaotella kemiallisesti orgaanisiin tai epäorgaanisiin yhdisteisiin. (6, s. 15–16.)



Kuva 3. Syanidin eri esiintymismuodot maaperässä ja vedessä (6, s. 16).

Vesiliuoksessa syanidi esiintyy kuvan 3. mukaisesti joko vapaana syanidina, syanidin metallikompleksina, syanaattina, tiosyanaattina tai orgaanisina yhdisteinä. Metalliyhdisteiden syanidikompleksit voidaan jaotella heikkoihin ja vahvoihin komplekseihin. Syanaattia syntyy hapettamalla syanidia, ja rikkiyhdisteiden läsnä ollessa syntyy tiosyanaattia. Nitriilit ovat syanidin orgaanisia yhdisteitä. (6, s. 17.)

Syanidi muodostaa metallien kanssa myös laajan joukon kiinteitä aineita. Nämä syanidin kiinteät yhdisteet voidaan jaotella kahteen ryhmään: yksinkertaisiin syanidin ja metallin muodostamiin suoloihin, sekä suoloihin, jotka syanidin metallikompleksit muodostavat alkali- tai siirtymämetallien kanssa. Useat yksinkertaiset syanidin ja metallin muodostamat yhdisteet ovat veteen hyvin liukenevia ja täten myrkyllisiä luovuttaessaan helposti syanidi-ionin. (6, s. 20–21.)

### 3.2 Syanidikompleksin muodostus

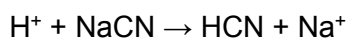
Syanidianioni on muuntautuva ligandi, joka reagoi ja muodostaa koordinaatiosidoksia monien metallikationeiden kanssa muodostaen komplekseja. Kovalenttisen sidoksen tapaan koordinaatiosidoksessa atomit muodostavat sidoksen jakamalla elektronipareja

keskenään, mutta koordinaatiosidoksessa jaetut elektroniparit ovat vain toiselta atomilta, kun taas kovalenttisessa sidoksessa jaetut elektronit tulevat molemmilta atomeilta. Kompleksi siis muodostuu keskusatomista, joka on tyypillisesti siirtymämetalli, sekä sitä ympäröivistä ligandeista, jotka luovuttavat elektroniparinsa sidokseen. (5; 8; 9, s. 22–25.)

Syanidin metallikompleksi voidaan esittää kaavalla  $[M(CN)_b]^{x-}$ , jossa M on metalli-ioni (kuten esimerkiksi  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ), b on syanoryhmien lukumäärä ja x kompleksin kokonaisvaraus. Syanidin metallikompleksit muodostavat suoloja alkali- ja siirtymämetallien kanssa, kuten esimerkiksi kaliumferrosyanidi ( $K_4[Fe(CN)]_6$ ) tai kupari-ferrosyanidi ( $Cu_2[Fe(CN)]_6$ ). (5.)

### 3.3 Syanidikompleksien kemiallinen käyttäytyminen

Syanidikompleksien pysyvyyteen ja käyttäytymiseen ympäristössä vaikuttaa mm. pH. Syanidi-ioni on hyvin voimakas emäs, ja jopa heikot hapot pystyvät vapauttamaan vetysyanidin sen suoloista. Vetysyanidia syntyy esimerkiksi natriumsyanidin reagoidessa hapon kanssa seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Erilaiset metallin ja syanidin yhdisteet voivat käyttäytyä eri tavoin, esimerkiksi hajoaminen on metallikohtaista. Monet syanidin metallikompleksit ovat suhteellisen pysyviä ja vaativat mm. hyvin happamia olosuhteita kompleksin hajoamiseen sekä kompleksiin sitoutuneen syanidin vapauttamiseen. (5; 10; 11, s. 172.)

Syanidin metallikompleksit voidaan jaotella niiden pysyvyyden suhteen heikkoihin sekä vahvoihin komplekseihin. Heikot kompleksit kuten esimerkiksi kadmiumin, kuparin ja sinkin syanidikompleksit luokitellaan WAD-syanideiksi (Weak Acid Dissociable) eli heikkoon happoon liukeneviksi syanideiksi. Vahvat kompleksit, kuten esimerkiksi koboltin ja raudan syanidikompleksit, ovat pysyviä jopa hyvin happamassa ympäristössä.

Kompleksien pysyvyyttä voidaan kuvata tasapainovakiolla eli pysyvyydevakiolla K. Pysyvyydevakion ollessa suuri reaktion tasapaino on tuotteiden puolella, ja vastaavasti pysy-

vyysvakion ollessa pieni tasapaino pysyy lähtöaineiden puolella. Pysyvyysvakion suuruus ei kuitenkaan kerro kuinka nopeasti reaktion tasapainotila saavutetaan, eikä siitä voi ennustaa reaktion nopeutta. Taulukossa 1. on lueteltu eri metallien syanidikompleksien pysyvyysvakioiden logaritmisia arvoja ( $\log K$ ) 25 °C asteisessa vedessä. Pysyvyysvakioiden arvo vaihtelee hieman tutkimuksen tai lähteen mukaan. Kun pysyvyysvakion logaritminen arvo on suurempi kuin 30–35, voidaan puhua vahvoista syanidi-metallikomplekseista. (5; 12, s. 46–47; 13; 14; 15.)

Koboltin, raudan, palladiumin, platinan, elohopean ja kullan syanidikompleksit voidaan lukea vahvoiksi komplekseiksi pysyvyysvakion perusteella. Jaottelu vahvoihin ja heikkoihin komplekseihin on ympäristön näkökulmasta oleellista. Esimerkiksi raudan (II) erottamiseen kompleksista tarvitaan erittäin happamia olosuhteita ( $\text{pH} < 2$ ) ja koboltin syanidikompleksit hajoavat hitaasti olosuhteista huolimatta. Vahvat syanidikompleksit eivät myöskään hajoa veden emäksisessä kloorauksessa, joten senkin puolesta jaottelu vahvoihin ja heikkoihin syanidikomplekseihin on tärkeää. Emäksinen klooraus on yksi teollisuuden käyttämä syanidin hävittämistekniikka. (5; 14; 16, s. 161.)

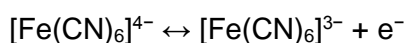
Heikkoja syanidin metallikomplekseja ovat esimerkiksi nikkelin, kuparin, hopean, sinkin ja kadmiumin muodostamat kompleksit. Heikot kompleksit hajoavat jo lievästi happamissa olosuhteissa ( $\text{pH} \approx 3\text{--}6$ ). Syanidin metallikompleksien muodostamien suolojen liukenevuus riippuu mm. kompleksista ja kationista, sekä liuoksen pH:sta ja konsentraatiosta. (5; 14; 16, s. 161.)

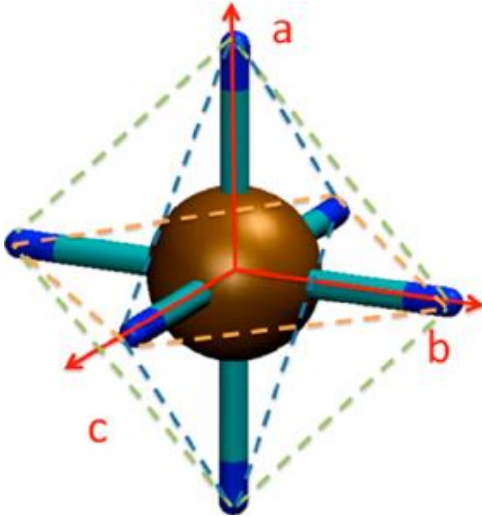
Taulukko 1. Syanidin metallikompleksien pysyvyysvakioita 25 °C:ssa (14).

Syanidin metallikompleksi	Pysyvyysvakio (log K 25°C:ssa)	Kompleksin pysyvyys
[Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	64	Vahva
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	43,6	Vahva
[Pd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	42,4	Vahva
[Pt(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	40	Vahva
[Hg(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	39	Vahva
[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	37	Vahva
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	35,4	Vahva
[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	30,2	Heikko
[Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	23,1	Heikko
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	20,5	Heikko
[Zn(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	19,6	Heikko
[Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	17,9	Heikko

### 3.4 Ferro- ja ferrisyanidi

Rauta muodostaa hapetuslukuillaan +2 ja +3 negatiivisesti varautuneita kompleksi-ioneita syanidin kanssa, jotka tunnetaan nimellä ferrosyanidi [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> ja ferrisyanidi [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. Nämä koordinaatioluvun 6 kompleksit ovat rakenteeltaan oktaedreja, jossa kuusi syanidiligandia ovat järjestäytyneet rauta-atomin ympärille siten, että vierekkäiset sidokset ovat 90 asteen kulmassa toisiinsa nähden (ks. kuva 4). Yksinkertainen yhdiste rauta(II)syanidi (Fe(CN)<sub>2</sub>) on epästabiili, joten kaikki tunnetut raudan ja syanidin keskenään muodostamat yhdisteet ovat kompleksiyhdisteitä. Ferrosyanidin voi muuttaa ferrisyanidiksi ja päinvastoin hapetus-pelkistysreaktiolla: (17, s. 421–423.)



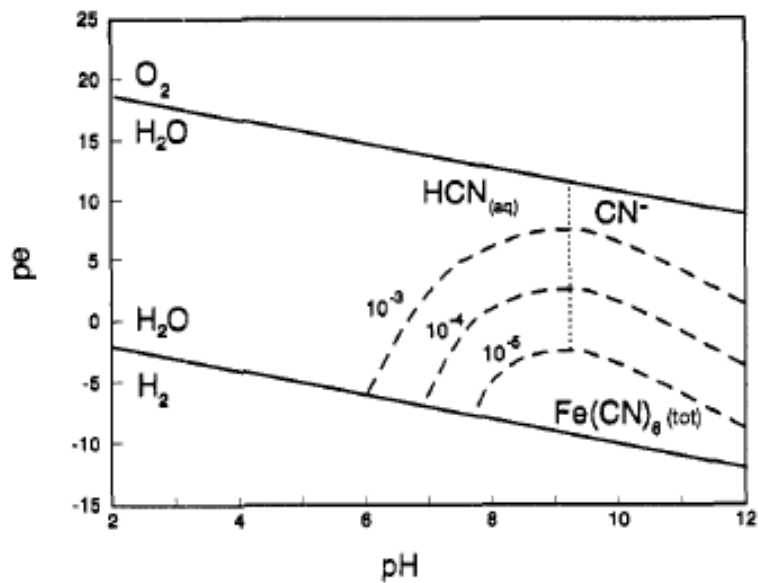


Kuva 4. Ferrisyanidin geometrinen rakenne (18)

#### 3.4.1 Ferro- ja ferrisyanidin stabiilius

Raudan syanidikompleksit ovat hyvin pysyviä yhdisteitä. Rauta muodostaa vahvan sidoksen syanidin hiiliatomin kanssa. Raudan syanidikompleksin pysyvyyteen vaikuttavaa mm. liuoksen pH: hapan ympäristö edistää liukenemistä. Liuoksen syanidipitoisuudella on vaikutusta stabiiliuteen: laimeammat liuokset ovat suhteellisesti epävakaampia kuin väkevät liuokset. Myös liuoksen korkea redoxpotentiaali edesauttaa hajoamisprosessia. Redoxpotentiaali kuvaa liuoksen taipumusta hapettaa ja pelkistää yhdisteitä. (5; 13; 19.)

pH:n, redoxpotentiaalin ja liuoksen syanidipitoisuuden vaikutusta eri syanidimuotojen vallitsevuuteen tasapainotilassa  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :n kanssa esitetään kuvassa 5. Mittaukset on suoritettu MINEQL-tietokoneohjelmalla, joka on mm. termodynaamiseen tasapainolaskeintaan tarkoitettu ohjelma, käyttäen apuna mm. taulukossa 2 mainittuja tasapainoreaktioita ja pysyvyyssvakioita. Näissä mittauksissa on redoxpotentiaalista käytetty tunnusta  $p_e$  ( $p_e = 16,95 \times E_h$ ). (13.)



Kuva 5. Eri syanidimuotojen vallitsevuus liuoksessa pH:n, redox-potentiaalin ja kokonaissyaniidikonsentraation ( $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  M) funktiona tasapainoilassa kiinteän  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :n kanssa ( $\text{pe}=6,95 \times \text{Eh}$ ) (13).

Jakautuminen sen välillä, milloin suurin osa syanidista (>50 %) on heksasyanoferraattina ja milloin vapaana syanidina, on merkitty katkoviivoilla kuvaan. Mittaus on suoritettu kolmella eri syanidi-konsentraatiolla ( $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  M). Kun redoxpotentiaali (pe) on alhaisempi kuin 6, syanidin rautakompleksi on pelkistetyssä muodossa  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , mikä on alhaisissa pe-lukemissa stabiilimpi (reaktio 6, taulukko 2). (13.)

Taulukko 2. Kemialliset tasapainoreaktiot ja pysyvyysvakiot ( $\log K^\circ$ ) (13).

reaction	$\log K^\circ$
(1) $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	13.0
(2) $\text{H}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCN}_{(\text{aq})}$	9.2
(3) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	43.9
(4) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaFe}(\text{CN})_6^-$	46.5
(5) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + \text{K}^+ \rightleftharpoons \text{KFe}(\text{CN})_6^{2-}$	45.4
(6) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	49.9
(7) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$	54.3
(8) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$	56.7
(9) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaFe}(\text{CN})_6^{2-}$	54.0
(10) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + 2\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^0$	55.3
(11) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + \text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CaHFe}(\text{CN})_6^-$	57.0
(12) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + \text{K}^+ \rightleftharpoons \text{KFe}(\text{CN})_6^{3-}$	52.4
(13) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + 2\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$	53.3
(14) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + e^- + \text{K}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{KHFe}(\text{CN})_6^{2-}$	55.7
(15) $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \text{ soil} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$	2.7



On kuitenkin otettava huomioon, että kuvassa 5 kuvattu eri syanidimuotojen vallitsevuus liuoksessa kuvastaa termodynaamista tasapainoa. Todellisuudessa syanidimuotojen jakauma määräytyy hyvin paljon kinetiikan mukaan. Termodynaamisen tasapainotilan saavuttaminen voi olla hyvinkin hidasta. Esimerkiksi täysin pimeässä raudan syanidikompleksien hajoaminen on hidasta, kun taas UV-säteilyn vaikutuksesta hajoaminen voi olla hyvinkin nopeaa, jolloin vapautuu vapaata syanidia. (6, s. 75–76; 13; 19.)

On havaittu, että esimerkiksi käytettyjen malmien poistovesissä vapaan syanidin pitoisuudet ovat korkeampia keskipäivällä kuin muuhun vuorokauden aikaan johtuen syanidin rauta- ja kobolttikompleksien hajoamisesta UV-valon vaikutuksesta. Ferrosyanidi kuitenkin sitoutuu helposti maaperään ja pintavesien sedimenttiin, jolloin syanidin vapautuminen on hitaampaa kuin esimerkiksi puhtaassa vedessä laboratorio-olosuhteissa. Myös näkyvä valo pystyy hajottamaan kompleksin, mutta vaikutus UV-valoon verrattuna on paljon heikompi ja hitaampi. (11, s. 173; 13; 19.)

Raudan syanidikompleksien hajoamisprosessiin vaikuttaa myös lämpö. Esimerkiksi syanidia määrittäessä näytteessä olevat syanidikompleksit voidaan hajottaa UV-valon lisäksi tarpeeksi happamissa olosuhteissa (pH = 1,5) korkeaa lämpötilaa käyttämällä (125 °C, 2 h). (6, s.76.)

Eräät bakteerit, kuten esimerkiksi *Pseudomonas*-sukuun kuuluvat bakteerit, voivat hajottaa syanidia vedestä tehokkaasti. Ferrosyanidi ei kuitenkaan ole helposti hajotettavissa bakteerien toimesta. Tutkimuksessa on kuitenkin huomattu, että lisäämällä kaliumferrosyanidin vesiliuokseen *Pseudomona aeruginosa* tai *E. coli* -bakteereita tai niiden sekoitusta, vapaata syanidia muodostuu muutaman päivän viiveellä. Tutkimuksessa oli myös osoitettu, että syanidin vapautuminen johtui bakteerien toiminnasta, eikä esimerkiksi valon vaikutuksesta tai hydrolyysistä. On kuitenkin vaikea määrittää tutkimuksen merkitystä esimerkiksi luonnonvesien tai teollisuuden jätevesien osalta, koska niiden syanidipitoisuudet ovat yleensä paljon pienempiä kuin tutkimuksessa käytettyjen liuosten. (11, s. 175.)

### 3.4.2 Ferro- ja ferrisymanidin suolat

Syanidin rautakompleksit muodostavat suoloja eri metallien kanssa. Niin kuin muidenkin metallien, myös raudan syanidikompleksien muodostamien suolojen liukenevuus riippuu kationista, liuoksen pH:sta ja konsentraatiosta. Taulukossa 3 on lueteltu muutamien

ferro- ja ferrisyanidikompleksien muodostamien suolojen liukenevuustietoja. Melkein kaikki rautasyanidin alkali- ja maa-alkalimetallien kanssa muodostuvat suolat ovat helposti veteen liukenevia, kun taas siirtymämetallien kanssa muodostuvat suolat muodostavat liukenemattomia sakkoja tietyissä pH-lukemissa. (5; 17, s. 422.)

Taulukko 3. Ferro- ja ferrisyanidikompleksien muodostamien suolojen liukenevuustietoja (20).

Aine		Liukenevuus veteen:		Lisätietoja:
		g / 100 g (H <sub>2</sub> O)	Lämpötila (C°)	
Ammonium ferrisyanidi 3-hydraatti	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> · 3H <sub>2</sub> O			Liukenee H <sub>2</sub> O (ei tietoja), ei liukene EtOH
Ammonium ferrosyanidi 3-hydraatti	(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> · 3H <sub>2</sub> O			Liukenee H <sub>2</sub> O (ei tietoja), ei liukene EtOH
Barium ferrosyanidi 6-hydraatti	Ba <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O			Ei liukene H <sub>2</sub> O, EtOH
Kaliumferrisyanidi	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	48,8	25	
Kaliumferrosyanidi 3-hydraatti	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> · 3H <sub>2</sub> O	36	25	Ei liukene EtOH, etyylietteriin
Kalsium ferrosyanidi 12-hydraatti	Ca <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> · 12H <sub>2</sub> O	87	25	Ei liukene EtOH
Koboltti(II)ferrisyanidi	Co <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>			Ei liukene H <sub>2</sub> O, HCl, liukenee NH <sub>4</sub> OH
Kupari(II)ferrosyanidi	Cu <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>			Ei liukene H <sub>2</sub> O, happoon, org. liuottimein
Natrium ferrisyanidi monohydraatti	Na <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O			Liukenee H <sub>2</sub> O (ei tietoja), ei liukene EtOH
Natrium ferrosyanidi 10-hydraatti	Na <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> · 10H <sub>2</sub> O	20	20	Ei liukene org. liuottimein
Rauta(III)ferrosyanidi	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>			Ei liukene H <sub>2</sub> O, heikkoon happoon, org. liuottimein
Strontium ferrosyanidi 15-hydraatti	SrFe(CN) <sub>6</sub> · 15H <sub>2</sub> O	50	25	

Taulukossa 4 on vertailtu kaliumferrosyanidin (K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) ja kaliumferrisyanidin (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) liukenevuutta veteen eri lämpötiloissa. Lämpötilalla on liukoisuuteen edistävää vaikutus, mutta liukoisuus riippuu myös paljolti siitä, kummasta raudan hapetusasteesta on kyse.

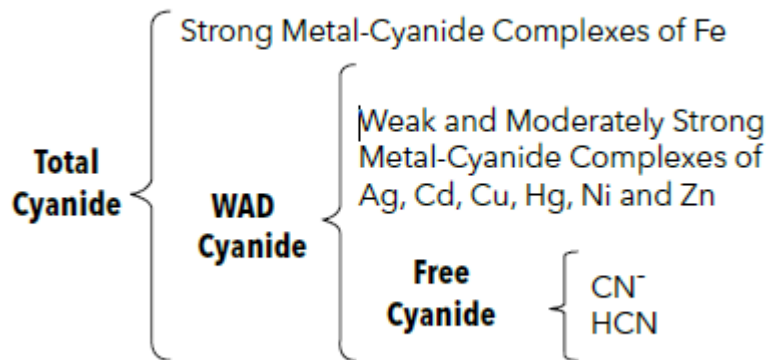
Taulukko 4. Rautaferris- ja rautaferrisyanidin kaliumsuolojen liukeneminen veteen eri lämpötiloissa (20).

#### Liukenevan aineen massa (g) / 100g H<sub>2</sub>O

Lämpötila (C°)	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	31,4	38,1	45,1	48,8	52,2	59,2	65,6	71,5	77,0	81,8	85,5	88,7
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	14,3	20,9	28,2	31,4	34,4	41,2	48,1	55,0	61,8	68,4	70,6	75,7

## 4 Syanidin määritysmenetelmät

Kun syanidipitoisuuksia määritetään, on tärkeää ottaa huomioon syanidin eri luokat (ks. kuva 6). Syanidiluokka määrittää sen, mitä analyysimenetelmää käytetään. Syanidimääriä tutkittaessa yleensä otetaan huomioon kolme eri luokkaa: vapaa syanidi, WAD-syanidi (heikkoon happoon liukeneva syanidi) ja kokonaissyaniidi.



Kuva 6. Syanidin luokitus (21)

Vapaan syanidin määrittämisessä mitataan liuoksessa olevaa vetysyanidia ja syanidi-ioneja. Näiden suhde riippuu tasapainoyhtälöstä, johon pH vaikuttaa. pH:n ollessa 9,3–9,5, vetysyanidin ja syanidi-ionien määrä on suunnilleen tasapainossa. pH:n ylittäessä lukeman 11, yli 99 % syanidista on liuoksessa syanidi-ioneina, kun taas pH:n ollessa alle 7, yli 99 % syanidista esiintyy vetysyanidina. (5.)

WAD-syanidin määrittämisessä mitataan vapaa syanidi ja heikossa hapossa (pH 4,5) mm. kupari-, kadmium-, nikkeli-, sinkki- tai hopeakompleksi-ioneista sekä muista alhaisen pysyvyydevakion omaavista komplekseista vapautuva syanidi. (5.)

Kokonaissyanidin määrittämisessä mitataan kaikki vapaa syanidi, kaikki dissosioituvat syanidikompleksit ja kaikki vahvat metallisyandidit. Määritettäviä metallisyanideja ovat ferrosyanidi, ferrisyaniidi, osa heksasyanokobaltaattia sekä myös kullan ja platinan muodostamat kompleksi-ionit. Vain syanaatit (CNO<sup>-</sup>) ja tiosyanaatit (SCN<sup>-</sup>) on poistettu kokonaissyanidin määritelmästä. (5; 11.)

Lisäksi voidaan määrittää myös syanidia, joka on altis emäksiselle klooraukselle (CATC). CATC sisältää vapaan syanidin sekä WAD-syanidin. Menetelmässä näyte jaetaan kahteen osaan, joista toisesta mitataan kokonaissyanidin määrä ja toinen osa käsitellään kalsiumhypokloriitilla, ennen kuin siitä mitataan kokonaissyanidin määrä. Kokonaissyanidimäärien erotus kertoo CATC:n määrän. Myös helposti vapautuvalle syanidille on omat määrittämenetelmänsä. Helposti vapautuva syanidi sisältää vapaan syanidin sekä WAD-syanidin, joka hajoaa heikosti happamissa olosuhteissa (pH 3-6). (21.)

Tässä insinööriyössä keskitytään kokonaissyanidin ja vapaan syanidin analyysimenetelmiin, joista on yhteenvetona taulukko liitteessä 1. Taulukkoon on koostettu eri analyysimenetelmät, niiden määrittämissä ja häiriötekijät sekä muut huomioon otettavat seikat.

Useimmiten kokonaissyanidia määrittäessä on metalleihin sitoutunut syanidi ensiksi vapautettava esimerkiksi näytteen tislauksella ja/tai UV-käsittelyllä. Esikäsittely voidaan tehdä joko manuaalisesti ennen analysointia tai se voi olla myös täysin automatisoitu ja osa laitetta. Vapaata syanidia määrittäessä on tärkeää, että analyysimenetelmä ei vaikuta heikkojen syanidikompleksien pysyvyyteen, koska silloin niiden pitoisuudet saattavat sisältyä tuloksiin. Myöskään korkeat pitoisuudet muita syanidikomplekseja ja syanidin muita muotoja ei saisi olla menetelmälle häiriöksi. (5.)

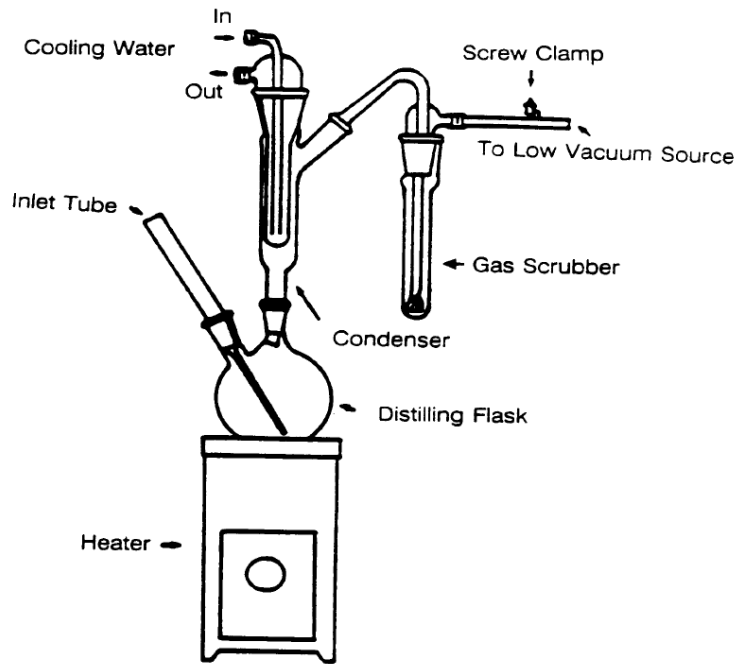
#### 4.1 Fotometrinen tai titrimetrinen menetelmä

Kokonaissyanidia voidaan määrittää vedestä standardin SFS 5747 mukaisesti fotometrisellä tai titrimetrisellä menetelmällä. Menetelmä soveltuu monille vesityypeille. Jos näytteessä on kokonaissyanidia enemmän kuin 100 mg/l, näyte on laimennettava ennen kestäväointiä. (22.)

##### 4.1.1 Esikäsittely

Syanidipitoinen näyte aluksi kestäväoidään ja tislataan. Alkaliseksi tehtyyn näytteeseen lisätään tina(II)kloridia estämään syanidin hapettuminen. Näytteen pH säädetään noin arvoon 8 ja näytteeseen lisätään sinkkisulfaattia. Tämä estää mahdollisen heksasyanoferraatin hajoamisen ja siitä johtuvan syanidin vapautumisen. Sinkkisulfaattiliöisyys myös edesauttaa sulfidien saostumista estäen niiden häiritsevää vaikutusta. (21.)

Tislauksessa (ks. kuva 7) näytettä kuumennetaan suolahapon, kupari(II)sulfaattiliuoksen ja tina(II)kloridiliuoksen kanssa, kunnes liuos kiehuu. Liuoksessa muodostuu kupari(I)ioneja tina(II)ionien pelkistäessä kupari(II)ioneja. Kupari(I)ionit toimivat sulfidiakseptorina. Tislauksessa vapautunut vetysyanidi johdetaan ilmvirran mukana jäähdyttimen kautta absorptioastiaan, jossa on natriumhydroksidiliuosta. (22.)

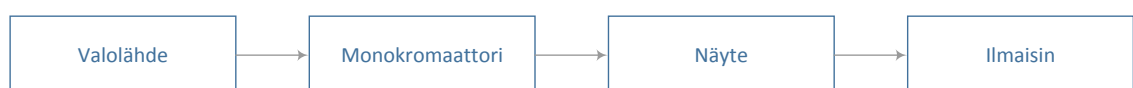


Kuva 7. Syanidin tislauksessa käytettävä laitteisto (23)

Esikäsitteilyn jälkeen kvantitatiivinen määrittäminen tehdään joko fotometrisellä tai titrimetrisellä menetelmällä. Fotometristä menetelmää käytetään, kun näytteen syanidipitoisuus on alle 0,2 mg/l. Näytteitä, joissa on suurempi syanidipitoisuus, voidaan myös määrittää fotometrisesti, jos absorptioliuosta laimennetaan. Titrimetristä menetelmää voidaan käyttää, kun syanidia on enemmän kuin 0,2 mg/l. (22.)

#### 4.1.2 Fotometrinen menetelmä

Spektrofotometrin toiminta perustuu siihen, että näyteliuosta valaistetaan eri aallonpituuksilla ja mitataan, kuinka paljon valosta imeytyy, eli absorboituu, liukseen. Menetelmää käytetään tyypillisesti aineen pitoisuuden määrittämiseen. Jokaisella aineella on oma absorptiomaksiminsa eli se valon aallonpituus, jolla aine tehokkaimmin absorboi valoa. Näytteen absorbanssia verrataan standardisuoraan. (24; 25.) Spektrofotometrin pääkomponentit ovat valolähde, monokromaattori, näytetila, ilmaisimien eli detektorien:



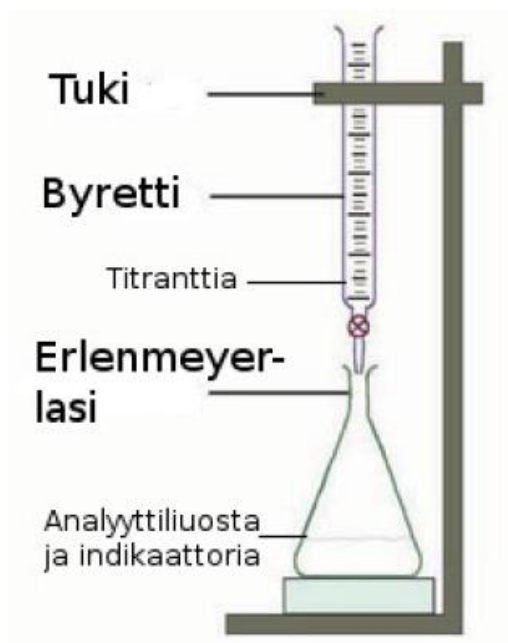
Kuva 8. Spektrofotometrin osat (25)

Säteilylähde lähettää säteilyä tietyllä aallonpituusalueella. Säteily osuu monokromaatto-riin, josta vain kapea aallonpituuskaista heijastuu näytteeseen. Tästä säteilystä osa menee näytteen lävitse ja osa absorboituu. (25.)

Näytteeseen lisätään kloramiini-T:tä ja pyridiini/barbituurihappoliuosta. Kloramiini-T reagoi syanidin kanssa muodostaen syanokloridia. Syanokloridi reagoi näytteeseen lisätyn pyridiinin kanssa muodostaen glutakondialdehydiä, joka puolestaan barbituurihapon kanssa reagoi muodostaen punaista väriainetta. Absorbanssi mitataan aallonpituudella n. 580 nm ja tulosta verrataan standardisuoraan. (22.)

#### 4.1.3 Titrimetrinen menetelmä

Titrimetria on analyysimenetelmä, jossa näytteeseen lisätään vähitellen määritettävän aineen kanssa reagoivaa, pitoisuudeltaan tunnettua reagenssia. Kun kaikki tutkittava aine on reagoinut, voidaan tutkittavan aineen määrä laskea sen perusteella, kuinka paljon reagenssia on kulunut titrauksessa. Titrauksen päätepiste havaitaan näytteeseen lisätyn indikaattoriaineen värin muutoksesta. (26, s. 26.) Kuvassa 9 on havainnollistettu titrauslaitteiston rakennetta.



Kuva 9. Titrauslaitteisto (26, s. 27)

Määritettävään näyteliuokseen lisätään hopeanitraattia. Syanidi reagoi hopeanitraatin kanssa muodostaen hopeasyanidikompleksin  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Hopeanitraatin ylimäärä muodostaa punaisen väriaineen 5-(4-dimetyyliaminobentsylideeni)rodaniini-indikaattorin kanssa. Värimuutos pysyy muutamia minuutteja. Kulutetun hopeanitraatin määrän avulla voidaan laskea näytteen syanidipitoisuus. (16, s. 161; 22.)

Sameille ja värillisille näyteliuoksille suositellaan menetelmäksi potentiometristä titrausta, jos absorptioliuos ei sisällä vetysulfidia. Potentiometrinen titraus on menetelmä, jolla titrauksen loppupiste on määritettävissä tarkemmin kuin värieroon perustuvassa titrauksessa. Potentiometrisessä titrauksessa titranttia, eli mittaliuosta, lisätään suurina määrinä alkuvaiheessa. Kun loppupiste lähestyy, titranttia lisätään yhä pienempiä määriä kerrallaan. Jokaisen lisäykerran jälkeen mitataan kennon jännite, joko millivolteina tai pH-arvona. Loppupistettä lähestyttäessä elektrodin potentiaali alkaa kasvaa jyrkemmin. (16, s. 82–83; 22.)

#### 4.1.4 Häiriötekijät

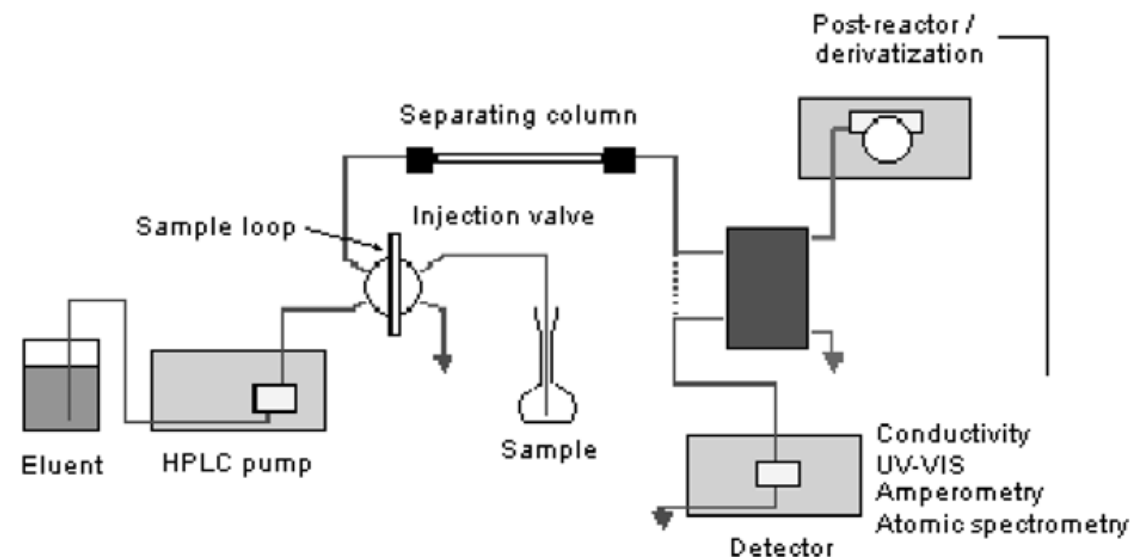
Fotometrinen määrittäminen on altis häiriötekijöille. On useita aineita, joiden häiritsevä vaikutus tunnetaan. Myös rasvahapot aiheuttavat häiriötä muodostaessaan saippuonia alkalisessa absorptioliuoksessa. Jos liuos on värillinen tai samea tai sisältää aineita, jotka muodostavat värillisiä yhdisteitä käytettävien reagenssien kanssa, on suositeltavaa käyttää menetelmänä titrausta. Potentiometristä titrausta suositellaan värillisille ja sameille liuoksille, jos ne eivät sisällä vetysulfidia. (22.)

## 4.2 Ionikromatografia

### 4.2.1 Menetelmän yleiskuvaus

Ionikromatografia on kromatografinen menetelmä, jolla erotetaan ioniset yhdisteet toisistaan. Se on korkean erotuskyvyn nestekromatografian alalaji, jonka erotustapa perustuu ioninvaihtoon, ionipareihin ja ioniekskluusion. Ionikromatografiassa kiinteä ja liikkuva faasi kilpailevat analysoitavasta ionista. Aiemmin mainittuihin menetelmiin ionikromatografinen menetelmä on erinomainen, koska se vaatii paljon vähemmän näytteen esikäsittelyä ja muita välivaiheita. (24, s. 141, 158; 25.)

Näyte syötetään eluenttiin eli ajoliuokseen, minkä jälkeen pumpu kuljettaa eluutin kolonnin läpi. Näytteen komponentit kulkevat kolonnin läpi eri nopeuksilla, jolloin komponenteille syntyvät omat piikit kromatogrammiin detektorin havaitessa ne. Läpi kulkeamiseen kuluva aika kutsutaan retentioajaksi. Laite vertaa retentioaikoja standardiliuokseen, jonka pitoisuudet tunnetaan. (16, s. 115–116.) Ionikromatografilaitteiston tärkeimmät komponentit ovat havainnollistettu kuvassa 10.



Kuva 10. Kaaviokuva ionikromatografilaitteiston tärkeimmistä komponenteista (27)

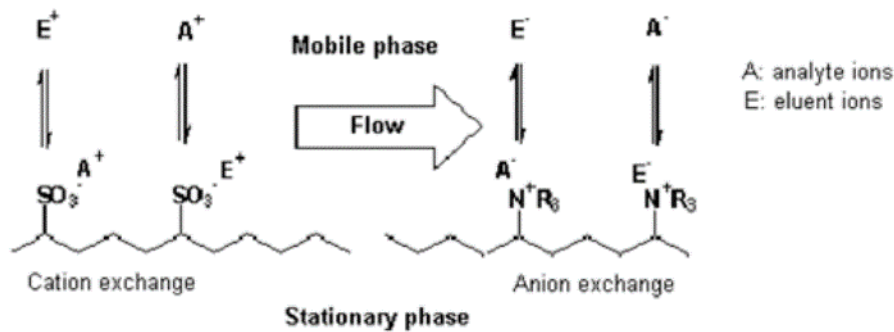
Koska syanidi on helposti reagoiva ja epästabiili, on näytteet stabiloitava heti näytteenoton jälkeen tekemällä ne emäksiseksi (pH 12,5) lisäämällä natriumhydroksidia. Näytteet on hyvä säilyttää 4–6 °C:ssa UV-valolta suojassa ja ne on käytettävä 14 päivää näytteenotosta. (14.)

#### 4.2.2 Ionikromatografi UV-detektorilla

Ionikromatografinen menetelmä UV-detektorilla sopii hyvin, kun pitää määrittää syanidin eri metallikompleksit toisistaan. Tällä menetelmällä voidaan erottaa raudan, koboltin, hopean, kullan, kuparin ja nikkelin syanidikompleksit toisistaan. Jokainen yksittäinen metallikompleksi synnyttää oman erillisen piikkinsä. Menetelmän määrittämisrajat vaihtelevat välillä 0,06–1,48 mg/l, riippuen siitä, minkä metallin syanidikompleksista on kyse. (14; 28.)



Menetelmä perustuu anioninvaihtoon (ks. kuva 11), jossa erotuskolonnin kiinteä faasi on positiivisesti varautunut. Nestemäiseen näytteeseen liuenneet, negatiivisesti varautuneet ionit tarttuvat kiinteän faasin varattuihin kohtiin. Voimakkaasti varautuneet ionit sitoutuvat kiinteään faasiin pidemmäksi aikaa, jolloin ionit pystytään erottamaan toisistaan. Hiljalleen ionit huuhtoutuvat eli eluotuvat kolonnista ja kulkeutuvat detektorille. (24, s 141.)



Kuva 11. Kaaviokuva ioninvaihtoprosessista ionikromatografissa (27)

Pitoisuuden määrittäminen suoritetaan UV/VIS-detektorilla (ultravioletti/näkyvä valo). UV/VIS-detektorin toiminta perustuu Lambert-Beerin lakiin, jonka mukaan näytteen läpi pääsevän valon voimakkuus pienenee eksponentiaalisesti absorboivan aineen määrän kasvaessa. Detektorina UV/VIS on suhteellisen herkkä ja se antaa vasteen niille yhdisteille, jotka pystyvät absorboimaan valoa UV/VIS-alueella. Eluentin koostumuksen vaihtelut eivät häiritse detektointia juuri lainkaan. (24, s. 166; 29, s 158.)

#### Häiriötekijät

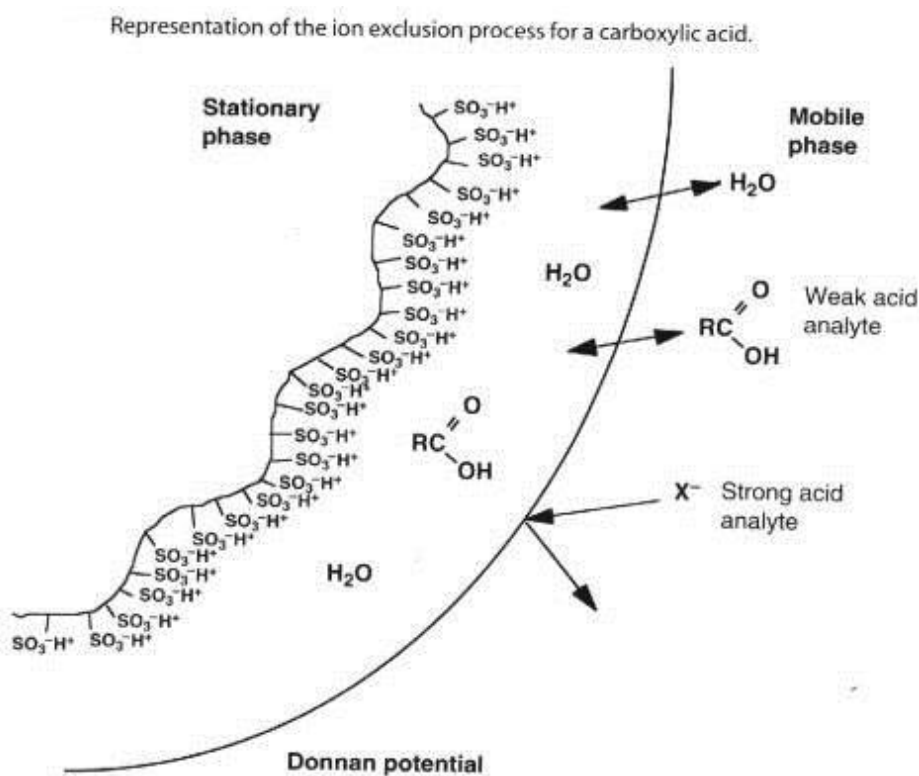
Altistuminen auringonvalolle voi aiheuttaa joidenkin syanidikompleksien, kuten ferro- ja ferrisyamidin hajoamisen. Tämän välttämiseksi näyte- ja standardiliuokset tulisi säilyttää astioissa, joissa ne eivät altistu UV-valolle. (14.)

Karbonaatti ei ole itsessään menetelmän häiriötekijä, mutta sitä voi kertyä ioninvaihtohartsiin. Tämä voi osaltaan vaikuttaa kolonnin toimintakykyyn ja vähentää analytytien retentiota. Valmistaessa ja käytettäessä natriumhydroksidiliuoksia eluenttina, on vältettävä kontaminaatiota karbonaatin suhteen. Karbonaatti muodostuu natriumhydroksidiliuoksissa, kun liuos on kosketuksissa ilman hiilidioksidin kanssa. (28.)

Eluentin valmistuksessa käytettävä natriumsyanidi saattaa sisältää epäpuhtauksia, jotka voivat vaikuttaa tuloksiin. (28.)

#### 4.2.3 Ionieksklusiokromatografi pulssiamperometrisella detektorilla (ICE-PAD)

Ionieksklusiokromatografia (ICE) on menetelmä, joka perustuu Donnanin ekskluusiioon (ks. kuva 12). Sulfonoitu ioninvaihtohartsii toimii puoliläpäisevänä kalvona, joka erottelee molekyylejä. Donnanin ekskluusiosta johtuen vahvojen happojen anionit kuten kloridi ja sulfaatti eluotuvat eli huuhtoutuvat ja menevät kolonnin läpi nopeasti. Heikkojen happojen anionit, kuten syanidi ja sulfidi, protonoituvat happamassa eluentissa ja tunkeutuvat hartsin huokosiin. Erot happovakioissa ja sen lisäksi molekyylikoossa sekä hydrofobisuudessa vaikuttavat erotteluun. (30.)



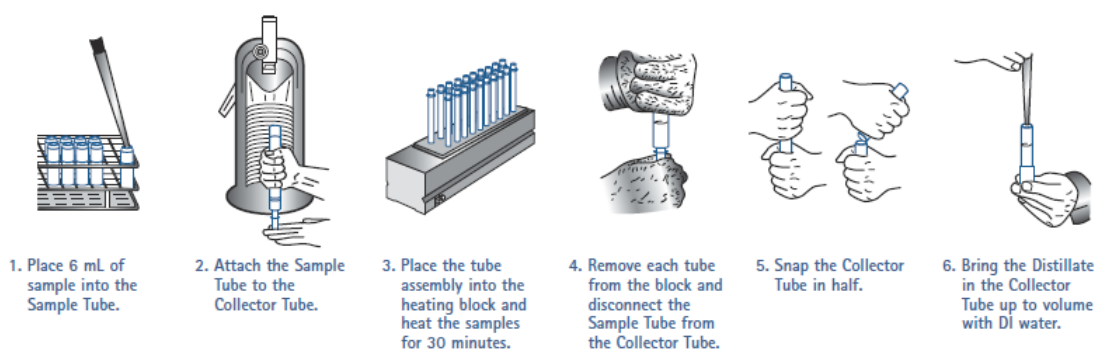
Kuva 12. Ionieksklusiomenetelmän erotusperiaate, joka perustuu Donnanin ekskluusiioon (esimerkkinä karboksyylihappo) (31)

Pitoisuuden määrittäminen suoritetaan pulssiamperometrisella detektorilla (PAD). Amperometrisen detektorin toiminta perustuu virran mittaamiseen. Mittaus tapahtuu pienessä kennossa, johon on asennettu työelektrodista, sekä vertailu- ja apuelektrodeista koostuva elektrodijärjestelmä. Detektorin elektrodissa pidetään jännite vakiona, joka saa

aikaan detektorin ohi virtaavien yhdisteiden hapettumisen tai pelkistymisen työelektrodille. Detektorivasteen määrittäminen tapahtuu mittaamalla kennon virta tietyssä potentiaalissa ajan funktiona. Detektorissa syntynyt virta on verrannollinen analyytin konsentraatioon. (24, s. 168; 29, s. 158–159.)

Pulssiamprometria on kehitetty estämään työelektrodien likaantumista, koska tietyt yhdisteet, kuten esimerkiksi syanidi, likaavat työelektrodin pinnan ja pienentävät herkkyyttä. Mittauksen aikana elektrodiin on kytketty jännite, joka saa aikaan mitattavien yhdisteiden hapettumisen tai pelkistymisen. Tämän jälkeen elektrodiin johdetaan mittausjännitettä pienempi tai suurempi jännite, jonka tarkoituksena on puhdistaa elektrodi. (32, s. 209.)

Menetelmä vaatii näytteen esikäsittelyn ennen analyysiä esimerkiksi Micro Dist -systemillä (ks. kuva 13). Näyte tislataan, absorboidaan 1 mol/l natriumhydroksidiin ja liuoksen natriumhydroksidipitoisuus laimennetaan pitoisuuteen 250 mmol/l. (30.)



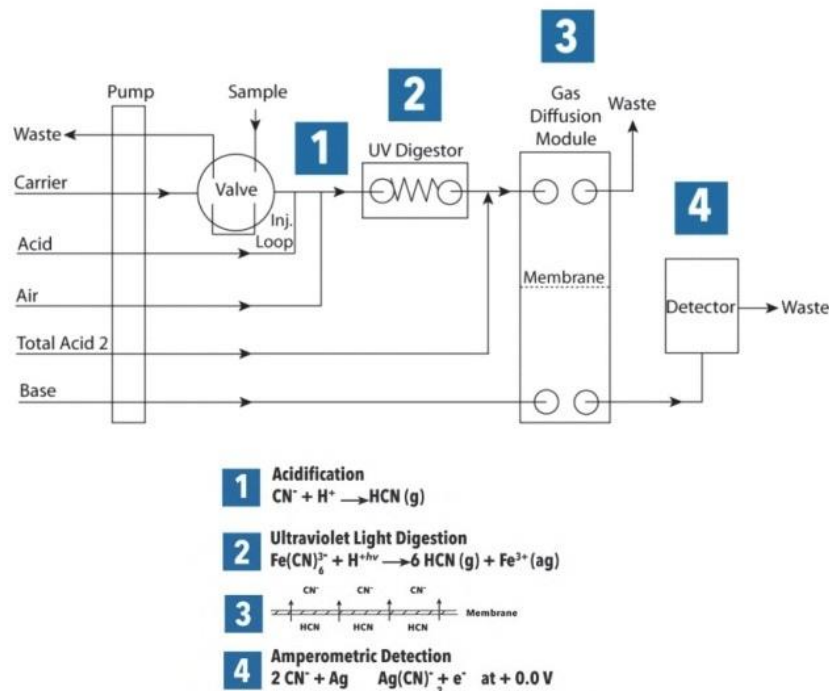
Kuva 13. Näytteen esikäsittely Micro Dist -laitteella (33)

Menetelmä mahdollistaa alhaiset määrittämissrajat ja paremman syanidin talteenoton verrattuna ioninvaihtokromatografiaan, koska menetelmä erottaa mm. kloridin ja erotuskyky syanidin ja sulfidin välillä on parempi. Menetelmän toteutamisraja on 0,27 µg/l. Kun detektorissa käytetään työelektrodina platinaelektrodi hopeaelektrodin sijasta, eivät liuoksessa olevat kloridit ja sulfidit häiritse mittausta. (30.)

### 4.3 Virtausinjektioanalysaattori (FIA)

FIA:ssa (Flow Injection Analysis) eli virtausinjektioanalysaattorissa (ks. kuva 14) näyte injektoidaan jatkuvasti virtaavaan ajoliuokseen, joka on valittu analyysille sopivaksi. Ajon aikana näyte leviää ajoliuokseen tasaiseksi vyöhykkeeksi, ja siihen voidaan lisätä muita reagenssivirtoja. Lämpimältä tarpeeksi kapea putkisto ja virtauksen laminaarisuus mahdollistavat näytteen ja reagenssien dispersion. Reagenssi muodostaa näyteliuoksen kanssa sellaisen yhdisteen, joka voidaan lopuksi analysoida detektorilla. Menetelmässä tarkka injektio ja pulssiton pumppu varmistavat, että näytteen sekoittuminen ajoliuokseen on tarkkaa ja näytevyöhykkeitä ei tarvitse erottaa toisistaan esimerkiksi ilmapatsoilla. (34, s. 143; 35; 36, s. 2.)

Analyysimenetelmänä FIA on nopea ja helppokäyttöinen. Suljettuna systeeminä FIA mahdollistaa turvallisemmat työskentelyolosuhteet, kun näytteiden ja reagenssien käsittely on automatisoitu. Etuna on myös kontaminaatoriskin pieneminen. Koska laite sekoittaa itse reagenssit ja näytteiden sekä reagenssien kulutukset pysyvät pieninä, on menetelmä myös ympäristöystävällisempi. (36, s. 3–4.)



Kuva 14. FIA UV-lampulla, kaasudiffuusikammioilla ja amperometrisella detektorilla (37)

#### 4.3.1 Menetelmä

Kansainvälisen standardin SFS-EN ISO 14403-1 mukaisesti veden kokonaissyaniidipitoisuuksia voidaan määrittää virtausinjektioanalysaattorilla. Näytteen pH on säädettävä 12:een heti näytteenoton jälkeen. Tarvittaessa näytteestä on poistettava läpimitaltaan 0,1 mm:ä suuremmat partikkelit. Näytteestä on testattava mahdolliset häiriötekijät ja poistettava ne standardin (ISO 14403–1:2012) mukaisesti. (35.)

Kokonaissyaniidia analysoidessa komplekseihin sitoutunut syanidi vapautetaan ensin laitteessa olevan UV-lampun avulla pH:ssa 3,8. Lämpötila nostetaan 85 °C:een, joka omalta osaltaan edesauttaa hajoamista. Vapaan syanidin pitoisuus vedessä voidaan määrittää, niin kuin kokonaissyanidinkin, mutta laitteen UV-lamppu on sammutettava toimenpiteen ajaksi (35; 36.)

Yksinkertaisesta FIA-menetelmästä poiketen, syaniidia analysoidessa käytetään kaasun diffuusion perustuvaa menetelmää. Aikaisemmassa vaiheessa syntynyt vetysyanidi erotetaan kaasudiffuusiokammiossa 30–40 °C:n lämpötilassa. Kammiossa oleva huokoinen hydrofobinen kalvo sallii vain kaasujen kulkemisen läpi. Diffuusion perustuvassa menetelmässä näytevirta ei siis sekoitu suoraan reagenssiliuoksen kanssa, vaan kulkee eri puolella kaasudiffuusiokammiota kuin reagenssiliuos. Kalvon läpi kuljettuaan vetysyanidi absorboidaan natriumhydroksidiliuokseen. (35.)

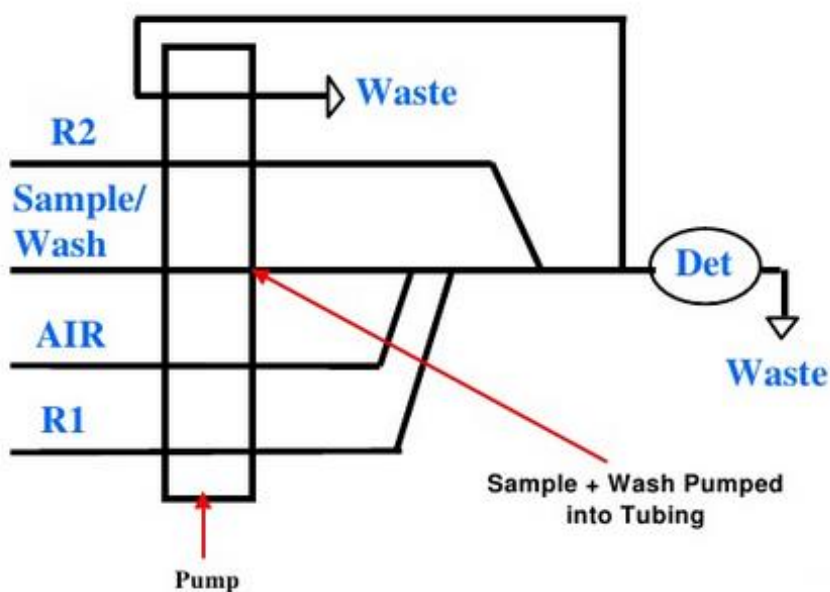
Fotometrinen detektoria käytettäessä absorboitu syanidi reagoi reagenssiliuoksessa olevan kloramiini-T:n kanssa muodostaen syanokloridia. Syanokloridi reagoi lisätyn pyridiinin kanssa muodostaen glutakondialdehydiä. Tämä puolestaan barbituurihapon kanssa reagoi muodostaen punaista väriainetta. Tämän jälkeen liuos kulkee fotometrisen detektorin läpi. Määritysraja menetelmällä on noin 3 µg/l. Määritys voidaan suorittaa myös amperometrisellä detektorilla. Määritysraja on silloin 0,5 µg/l. (11; 35.)

#### 4.3.2 Häiriötekijät

Hapettimet, kuten esimerkiksi kloori, hajottaa suuren osan syanideista. Lisäksi sulfidit, sulfaatit, nitraatit ja karbonyyliyhdisteet voivat häiritä tuloksia. Jos näyteliuos sisältää isompia partikkeleita, voivat ne tukkia laitteiston putkia tai häiritä mittauksia. Tiosyanaatti saattaa aiheuttaa poikkeamia tuloksiin. (35.)

#### 4.4 Jatkuvan virtauksen analyysimenetelmä (CFA)

CFA-menetelmässä (Continuous Flow Analysis), eli jatkuvan virtauksen analyysimenetelmässä (ks. kuva 15), näyte injektoidaan jatkuvasti virtaavaan ajoliuokseen, joka on valittu analyysille sopivaksi. Ajon aikana liuokseen voidaan lisätä muita reagenssivirtoja. Toisin kuten FIA-menetelmässä, näytteen ja reagenssien dispersio tapahtuu lisäämällä virtaan ilmakuplia. Ilmakuplat myös erottavat näytteet toisistaan. Menetelmä, kuten FIA-menetelmäkin, on täysin automatisoitu. (34, s. 143.)



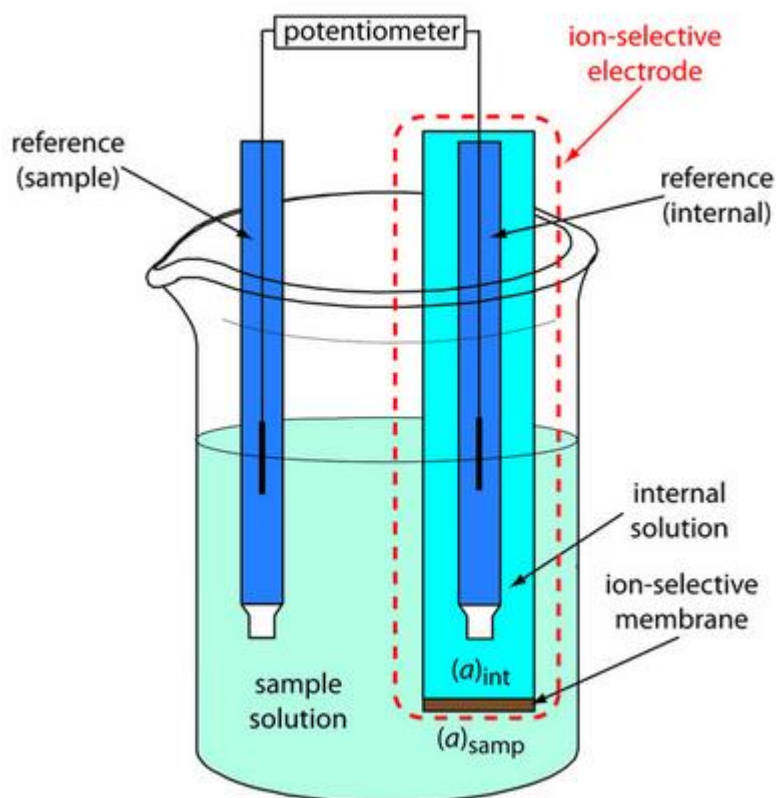
Kuva 15. Kaaviokuva CFA-menetelmästä (38)

Myös tässä menetelmässä, niin kuin FIA-menetelmässäkin (ks. 5.3.), syanidi irrotetaan yhdisteistä UV-lampun avulla pH:ssa 3,8. Syntynyt vetysyanidi erotetaan laitteeseen kytkeytyllä tislauksen tai kaasudiffuusiomenetelmällä. Käytettäessä kaasudiffuusiomenetelmää, syanidi absorboidaan natriumhydroksidiin. Vapaata syanidia määrittäessä laitteen UV-lamppu on sammutettava toimenpiteen ajaksi. (35.)

Liuos kulkeutuu lopuksi fotometrisen detektorin läpi. Mittaus voidaan suorittaa myös amperometrisellä detektorilla, jossa työelektrodina hopeaelektrodi ja vertailuelektrodina hopea/hopeakloridi. Määritysraja on spektrofotometrista detektoria käytettäessä 10 µg/l ja amperometrista detektoria käytettäessä 3 µg/l. (35.)

#### 4.5 Ioniselektiivinen elektrodi (ISE)

Ioniselektiivinen elektrodi (ISE) on sähkökemiallinen sensori, joka reagoi vain yhdenlaisien ionien esiintymiseen analysoitavassa näytteessä ja muuntaa sen kemiallisen aktiivisuuden sähköiseksi potentiaaliksi. Mittauslaitteisto (ks. kuva 16) sisältää ioniselektiivisen elektrodin ja vertailuelektrodin muodostaman sähköparin. Vertailuelektrodin potentiaali on vakio ja ioniselektiivisen elektrodin potentiaali riippuu mitattavan ionilajin pitoisuudesta. Näiden kahden elektrodin välinen jännite kertoo ionipitoisuuden. Mittaus suoritetaan esimerkiksi jännitemittarilla. Analyysimenetelmänä ISE on selkeä ja yksinkertainen ja analyysiin menee aikaa vain muutamia minuutteja. ISE sopii hyvin online-mittauksiin vesianalysejä tehtäessä. (12, s. 200–201; 39.)



Kuva 16. Potentiometrisen mittauksen periaate (40)

#### 4.5.1 Menetelmä

Syanidi määritetään potentiometrisesti käyttämällä syanidi-ioniselektiivistä kiinteäkalvoelektrodia liitettynä vertailuelektrodiin. Mittaus suoritetaan syanidin määrittämiseen kalibroidulla ISE-mittarilla tai pH-mittarilla, jossa on laajennettu millivolttiasteikko. Näytteeseen on lisättävä ISA-liuosta (ionic strength adjustor, ionivahvuuden säätäjä), joka ei reagoi reagenssien kanssa, eikä osallistu elektrodin reaktioihin. Kokonaissyaniidia määrittäessä on näytteessä komplekseihin sitoutunut syanidi aluksi vapautettava vetysyanidina (HCN) tislauksen avulla happamissa olosuhteissa ja absorboitava natriumhydroksidiliuokseen. Vapaata syaniidia määrittäessä näytettä ei tislata. (23; 39.)

Menetelmän toteamisraja on 0,05 mg/l. Syanidin pitoisuudet 0,01-10 mg/l ovat mitattavissa, mutta pienemmät pitoisuudet kuin 0,05 mg/l saattavat antaa vääristyneitä tuloksia. Menetelmää ei tule käyttää, jos syanidipitoisuudet ovat yli 30 mg/l, koska ne liuottavat ISE-sensorin hopeayhdisteitä. (39.)

#### 4.5.2 Häiriötekijät

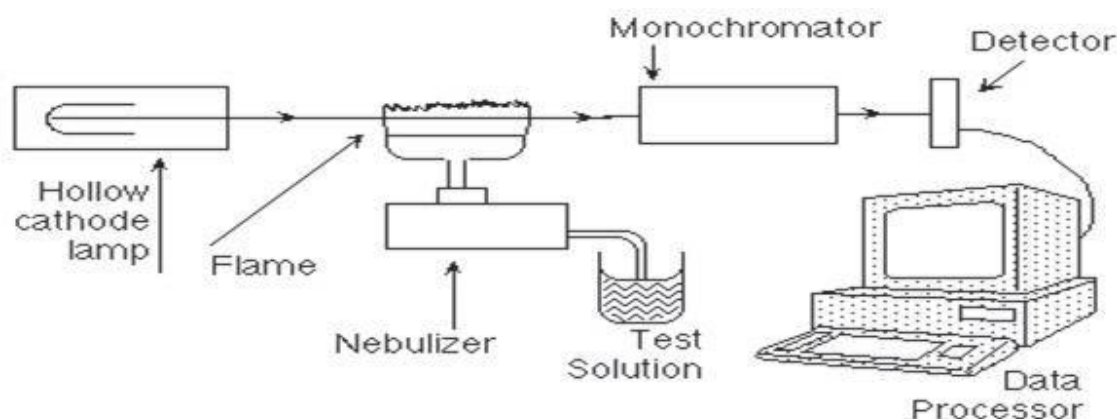
ISE-menetelmällä on monia häiriötekijöitä. Tuloksia on tulkittava varovaisesti, koska monet aineet voivat vaikuttaa tuloksiin, pitoisuutta pienentäen tai suurentaen. Lisäksi jotkin aineet saattavat vahingoittaa elektrodia. Häiriötekijöitä voi vähentää tai poistaa lisäämällä näyteliuokseen sopivaa reagenttia. Häiriötekijöitä ovat mm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Vapaata syaniidia määrittäessä syanidin metallikompleksit voivat häiritä mittaustuloksia. (39.)

#### 4.6 Atomiabsorptiospektrofotometria (AAS)

Atomiabsorptiospektrofotometria eli AAS on analyysimenetelmä, jolla voidaan määrittää alkuaineita. Menetelmällä ei siis voi analysoida yhdisteitä, vaan ne hajotetaan atomimuotoon analyysin aikana. Tapoja, joilla näyte saadaan atomimuotoon, on mm. liekkitekniikka (ks. kuva 17) tai grafiittiuunitekniikka. Lisäksi on olemassa erikoistekniikoita kuten esimerkiksi kylmähöyrytekniikka elohopean erottamiseksi. (12, s. 222–223; 24, s. 69–82.)

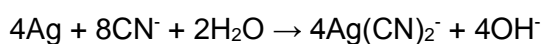


AAS-määrityksessä nestemäinen näyte syötetään laitteeseen, jossa näytteen yhdisteet hajotetaan kuumentamalla atomeiksi. Höyrystettyyn näytteeseen suunnataan valoa aallonpituudella, jolla tutkittava aine absorboi. Absorptio mitataan ja sen avulla määritetään tutkittavan alkuaineen määrä näytteessä vertaamalla sitä tunnetun pitoisuuden absorboimaan määrään. (24, s. 69–82.)



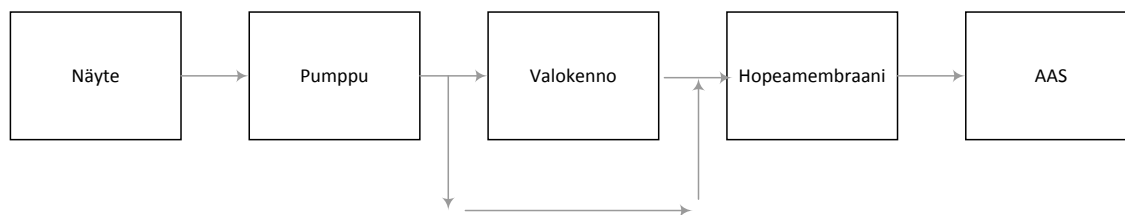
Kuva 17. Liekki-AAS-laitteen rakenne (41)

Syanidipitoisuutta näytteessä ei voi määrittää suoraan AAS-tekniikalla. Määrityksen voi kuitenkin tehdä epäsuorasti määrittämällä syanidin kanssa reagoivan metallin määrän. Syanidi reagoi erittäin valikoivasti esimerkiksi hopean kanssa reaktioyhtälön



mukaisesti. Reaktiossa syntyneen hopeasyanidin hopea voidaan määrittää AAS-menetelmällä ja sen avulla voidaan laskea näytteen sisältävän syanidin pitoisuus. (42.)

Kokonaissyania määritettäessä syania sisältävän näytteen metallikompleksit ovat aluksi hajotettava UV-valon ja lämmön avulla. Sen jälkeen näyte ohjataan hopeamembraanin läpi ja hopeapitoisuus määritetään AAS:lla, jonka perusteella saadaan näytteen syanidi-pitoisuus selville (ks. kuva 18). Vapaata syania määritettäessä menetelmä on sama, mutta näyte on pidettävä valolta suojattuna, jotta komplekseihin sitoutunut syanidi ei tulisi mukaan tuloksiin. (42.)

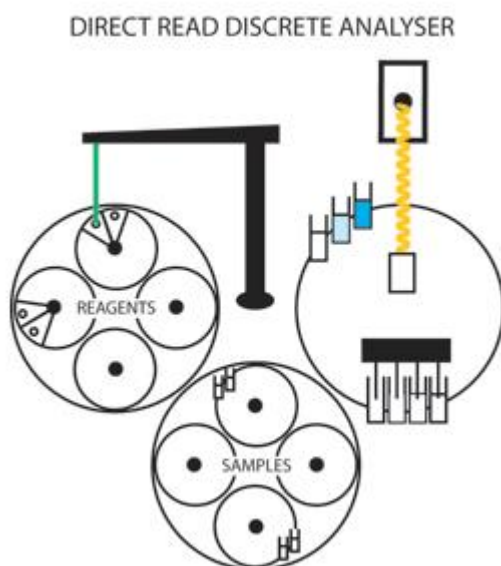


Kuva 18. Lohkokaavio AAS-menetelmästä (42)

AAS-menetelmällä päästään hopean osalta hyvin mataliin toteamisrajoihin, jolloin myös toteamisraja vapaan ja kokonaissyänidin osalta on matala. Toteamisraja liekkitekniikkaa käyttäen on  $2 \mu\text{g/l}$  ja grafiittiuunitekniikalla  $0,06 \mu\text{g/l}$ . (42.)

#### 4.7 Diskreetti analysaattori

Diskreetti analysaattori on täysin automatisoitu spektrofotometri (ks. kuva 19). Laite siirtää näytteen ja reagenssit automaattisesti kyvetiin, jossa ne sekoittuvat. Tämän jälkeen laite analysoi mitattavan analyytin pitoisuuden spektrofotometrisesti. Menetelmä on nopea, jolloin se mahdollistaa useiden näytteiden analysoinnin pienemmässä ajassa. Analyysiin tarvittavat näyte- ja reagenssimäärät ovat pieniä, jolloin jätemäärät vähenevät. (43.)

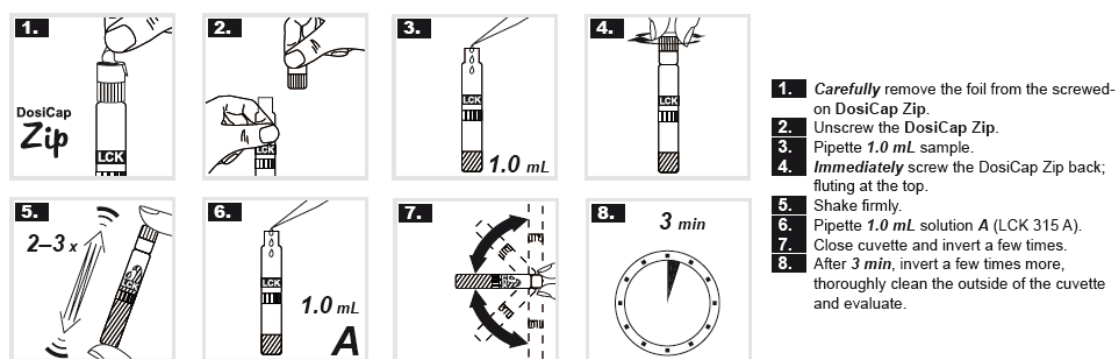


Kuva 19. Kaaviokuva diskreetin analysaattorin pääkomponenteista (44)

Diskreetti analysaattori sopii hyvin vapaan syanidin määrittämiseen. Kokonaissyänidia määrittäessä näyte on esikäsiteltävä tislaamalla komplekseihin sitoutuneen syanidin vapauttamiseksi. Menetelmällä on monia häiriötekijöitä; rikin yhdisteet, aldehydit, nitriitit, nitraatit sekä hapettimet, kuten esimerkiksi kloori, tiosyanaatti ja tiosulfaatti. Näytteen tislaus poistaa osan häiriötekijöistä. Määritysraja syanidille on 0,01 mg/l. (33, s. 143–146; 43.)

#### 4.8 Pikatestit

Pikatestit perustuvat fotometriseen analyysiin. Pikatesti voi olla mm. kertakäyttöinen reagenssikyvetti, jossa reagenssit ovat valmiina, tai näytekyvetti, johon lisätään valmiissa paketissa olevat reagenssit manuaalisesti (ks. kuva 20). Kun reagenssit ovat sekoitettu näytteeseen, on näyte mitattavissa automaattisesti fotometrillä. Mittausalue kokonaissyänidia määrittäessä on 0,002–0,240 mg/l ja vapaalle syanidille 0,01–0,6 mg/l. (45.)



Kuva 20. Reagenssikyvetin (Hach Lange) käyttö vapaan syanidin määrittämisessä (45)

## 5 Ioninvaihtimen kemiallisen koostumuksen selvittäminen

Kokeellisen osuuden tarkoituksena oli selvittää, eroaako kahden eri ioninvaihdinerän kemiallinen koostumus toisistaan. Mittauksia tehtiin XRF-laitteella Myyrmäessä, ja XPS-mittaukset suoritti vanhempi yliopistonlehtori Jouko Lahtinen Aalto-yliopistosta. Taulukossa 5 on kuvattu kokeissa käytettyjen ioninvaihdinerien tietoja. Vertailussa olevista eristä toinen (120907) on hylätty tuotantoerä. Mm. sen väri eroaa muista tuotantoeristä.

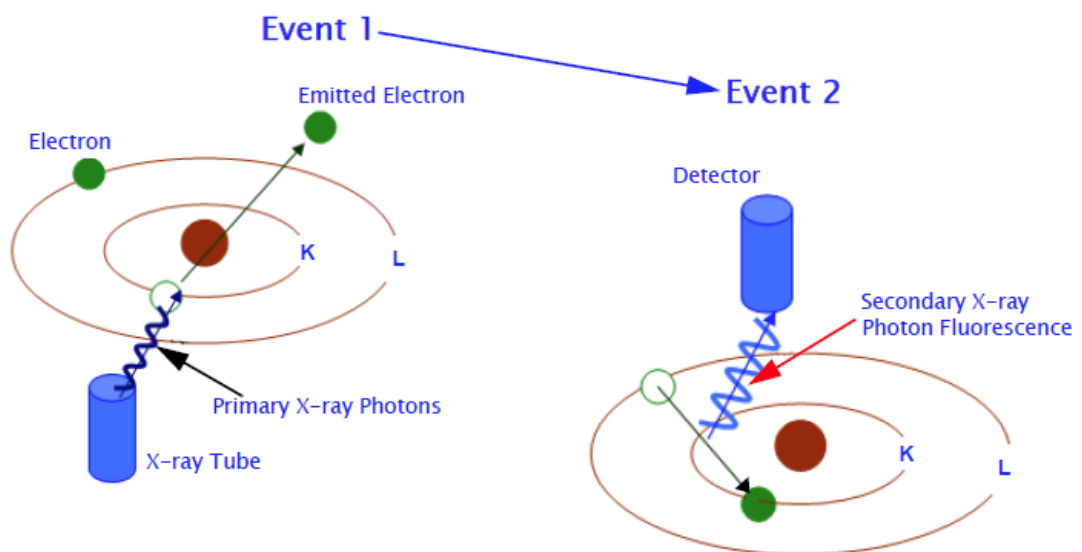
Taulukko 5. Kokeissa käytetyt ioninvaihdinerät

	Erä 120907	Erä 140717
Väri	Ruskea	Tummanruskea
Raekoko	0,25 - 0,85 mm	0,25 - 0,85 mm
Erän tiedot	Hylätty erä	Toimiva erä

## 5.1 XRF-mittaukset

### 5.1.1 Menetelmä

XRF-menetelmä (X-ray Fluorescence, röntgenfluoresenssi) perustuu näytteen pommitamiseen röntgensäteilyllä (ks. kuva 21.) Alkuainekoostumusta mitattaessa näytettä säteilytetään röntgensäteilyllä, joka irrottaa atomin sisäkuorilla olevia elektroneja. Silloin syntyneeseen vapaaseen paikkaan siirtyy ylemmän kuoren elektroni. Tämä vapauttaa energiaa, joka poistuu atomista röntgenfluoresenssisäteilynä. Mittaamalla emittoituneen säteilyn energia saadaan selville, mikä alkuaine on kyseessä. Menetelmän etuna on se, että näytteitä ei tarvitse yleensä esikäsitellä ja menetelmä ei tuhoa näytettä. Menetelmän haittapuolia on mm. se, että se ei mittaa kevyitä alkuaineita, vaan ainoastaan alkuaineet magnesiumista ylöspäin. (24, s. 133–136; 46.)



Kuva 21. XRF-menetelmän toimintaperiaate (46)

### 5.1.2 Työn suoritus

Mittaukset tehtiin Olympus Innov-X XRF -laitteella (ks. kuva 22) kahdesta eri erästä CsTreatia, 120907 ja 140717, joista kummastakin otettiin kolme näytettä. Mittaus ei siinänsä vaatinut esikäsitteilyä, mutta ennen näytteen ottoa materiaali sekoitettiin huolellisesti, jotta näytteistä tulisi mahdollisimman edustavia.



Kuva 22. Olympus Innov-X XRF -laite

Koska näyte oli raemainen, laitettiin se mittauksen ajaksi pieneen muovikuppiin, jonka pohjassa oleva ohut muovikalvo esti näytteen putoamisen mittauskammioon (ks. kuva 23). Mittauksissa käytetty XRF-laite tekee mittauksen hyvin pieneltä alueelta ja analyysikohtaa ei voida tarkasti valita, joten tasaisen ja kattavan mittaustuloksen saamiseksi jokaisesta näytteestä tehtiin kolme erillistä mittausta, vaihtamalla hieman mittauskohtaa mittausten välissä.



Kuva 23. Näytteiden valmistelua XRF-mittauksiin

### 5.1.3 Tulosten tarkastelu

XRF-mittausten tulokset niiden alkuaineiden osalta, joiden pitoisuudet olivat yli toteamisrajan, ovat luettavissa liitteestä 2. Taulukossa 6 on kooste näytteiden alkuainepitoisuuksien keskiarvoista molemmista eristä. Prosenttiosuudet siis kertovat kyseisten alkuaineiden pitoisuudet suhteutettuna niihin alkuaineisiin, jotka kyseinen menetelmä havaitsee.

Taulukko 6. Näytteiden alkuainepitoisuuksien (%) keskiarvoja erien 120907 ja 140717 osalta

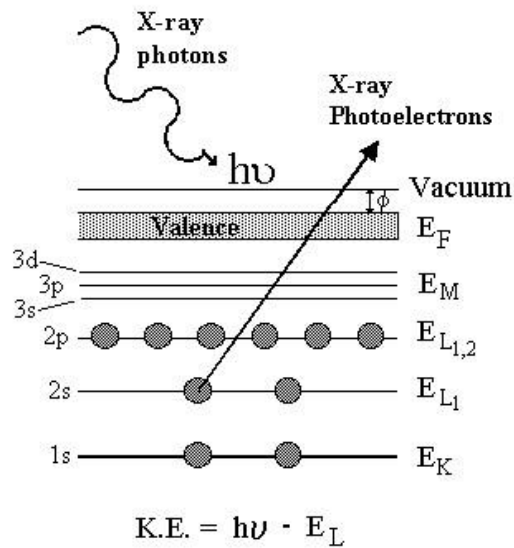
<b>XRF-tutkimus</b>	<b>Erä 120907</b>	<b>Erä 140717</b>
<b>Koboltti (%)</b>	58,67	57,43
<b>Rauta (%)</b>	38,6	39,52
<b>Nikkeli (%)</b>	1,65	1,78
<b>Fosfori (%)</b>	0,69	0,75
<b>Pii (%)</b>	0,25	0,29
<b>Rikki (%)</b>	0,15	0,22

Näytteiden alkuainepitoisuuksissa ei ollut suuria eroja erien välillä. Erän sisäiset erot olivat myös hyvin pieniä. Tuloksia tarkasteltaessa tulee ottaa huomioon, että menetelmä mittaa alkuaineita magnesiumista ylöspäin, jolloin esimerkiksi syanidin sisältämät hiili- ja typpiatomit eivät sisälly määrittelyyn. Analyysimenetelmää ei myöskään ole validoitu juuri kyseiseen määrittelyyn, vaan mittauksessa käytettiin laitteessa jo valmiiksi olevaa Alloy Plus -mittausmoodia. Tämän vuoksi esimerkiksi yhtä jo valmiiksi tunnettua ioninvaihtomateriaalin lähtöainetta, kaliumia, ei tuloksissa näy (46).

## 5.2 XPS-mittaukset

### 5.2.1 Menetelmä

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) eli röntgenfotoelektronispektroskopia perustuu röntgensäteilyn aikaansaamaan fotoemissioon (ks. kuva 24). Menetelmässä tyhjiökammiossa olevan näytteen pintaa pommitetaan röntgensäteilyllä. Kun röntgensäteet osuvat näytteeseen, luovuttavat ne energiansa jollekin sisäkuoren elektronille, joka emittoituu atomista. Tämän irronneen fotoelektronin liike-energia voidaan mitata. Kun myös herättävän röntgensäteilyn energia tunnetaan, saadaan selville elektronien sidosenergia. Fotoelektronien energian ja intensiteetin perusteella voidaan määrittää alkuaineet litiumista uraaniin, sekä saadaan tietoa alkuaineiden kemiallisesta tilasta näytteessä. Menetelmällä päästään hyvin tarkkoihin lukemiin näytteen pintakerrosten alkuainejakauman suhteen. XPS-menetelmä on näytettä tuhoamaton ja se ei vaadi erityistä näytteen esivalmistelua. (47; 48; 49, s. 26–27.)

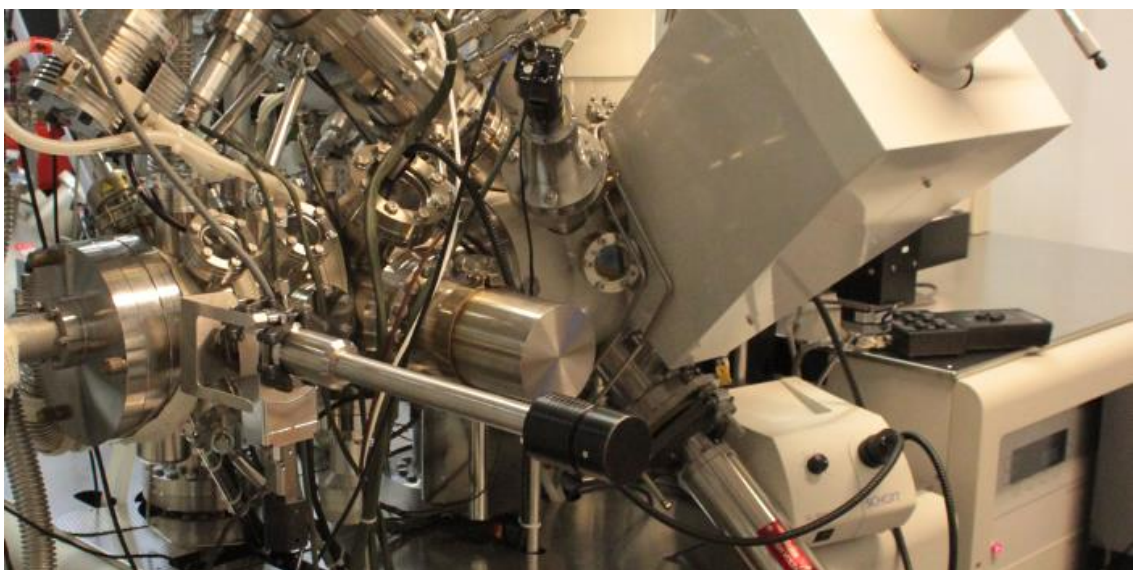


Kuva 24. Fotoemissio 2s kuorelta (47)

XPS-mittausten tuloksena saadaan spektri/spektrejä, joiden perusteella voidaan tunnistaa näytteessä olevat alkuaineet ja kemialliset tilat. Spektreissä on kuvattu intensiteetti sidosenergian (eV) funktiona. Alkuaineiden tunnistaminen voidaan tehdä vertailemalla piikkien sidosenergian arvoja mm. erilaisista tietokannoista löytyviin arvoihin.

### 5.2.2 Tulokset ja niiden tarkastelu

Työ suoritettiin Aalto-yliopiston XPS-laitteella (ks. kuva 25).





Kuva 25. Aalto-yliopiston XPS-laite (48)

Taulukossa 7 on XPS-mittauksessa saadut alkuainepitoisuudet erille 120907 ja 140717. Taulukkoon on merkitty vihreällä värillä merkittävät erot erien välillä. Liitteestä 3 löytyy XPS-mittauksista erille saadut yleisspektrit: ruskea spektriviiva kuvaa erää 120907 ja musta erää 140717. Spektrejä on myös hieman eroteltu kuvissa, mm. säätämällä nollatasoa, jotta niiden lukeminen on helpompaa.

Taulukko 7. Erien mitatut alkuainepitoisuudet prosentteina

XPS	Alkuainepitoisuus (%)	
	120907	140717
<b>Aine</b>	<b>120907</b>	<b>140717</b>
C	37	36
N	31	30
K	7,4	11
Co	8,6	8,9
Fe	7,3	6,5
O	4,7	3,8
Mg	3,5	3,6
Na	0,34	0
F	<0,1	0
Cl	<0,1	0

Pitoisuuksien perusteella erät ovat hyvin samanlaisia. Jo tunnettujen lähtöaineiden lisäksi menetelmä havaitsi molemmissa näytteissä mm. magnesiumia ja happea. Lisäksi erässä 1202907 havaittiin natriumia, fluoria ja klooria. Verrattaessa XRF-mittausten tuloksiin erien väliset pitoisuuserot raudan ja koboltin osalta ovat päinvastaiset, mutta erot ovat kuitenkin pienet. Toisin kuin XPS, XRF-mittaus ei havainnut magnesiumia. Sen sijaan XRF havaitsi nikkeliä, jota XPS-mittauksissa ei havaittu. Hapen osuus molemmissa näytteissä selittyy sillä, että näytteet ovat olleet ilman kanssa tekemisissä

Molempien erien yleisspektrit ovat hyvin samankaltaiset. Molemmista löytyvät samat pääkomponentit; spektristä on selvästi havaittavissa typen, hiilen, koboltin, raudan, kaliumin, hapen ja magnesiumin piikit. Lisäksi erän 120907 spektrissä näkyy selkeästi natriumin piikki. Näytteet ovat siis keskenään hyvin samankaltaisia niin spektrien, kuin pitoisuuksien osalta. Koska spektrit ovat näinkin samanlaiset, on melko todennäköistä, että hapetusasteet mm. koboltin ja raudan osalta eivät eroa eri näytteiden välillä. Erässä

120907 löytyy mittausten mukaan kuitenkin pieniä pitoisuuksia alkuaineita, joita erässä 140717 ei ole.

## 6 Ioninvaihdinmateriaalin kestävyys testaus ja raekoon jakauman määrittäminen

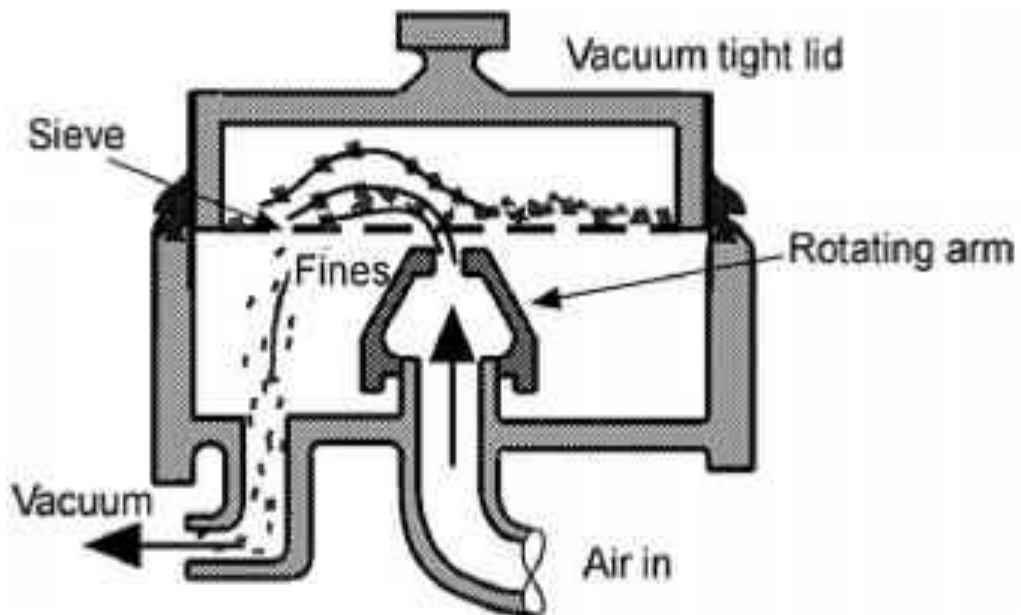
Kokeiden tarkoituksena oli testata ioninvaihdinmateriaalin kestävyttä ja määrittää raekoon jakaumaa ilmasuihkuseulonnalla. Työt suoritettiin Air Jet Sieve-Tronic -ilmasuihkuseulontalaitteella (ks. kuva 26), joka on Carrum Oy:n uusi laitehankinta. Tavoitteena oli samalla ottaa uusi laite käyttöön ja määrittää seulontaan vaikuttavia parametreja.



Kuva 26. Seulontaa Air Jet Sieve-Tronic -ilmasuihkuseulontalaitteella

## 6.1 Ilmasuihkuseulonta

Ilmasuihkuseula on kuivaseulontaan tarkoitettu laite (ks. kuva 27), jolla voidaan seuloa materiaalia yksi seula kerrallaan. Seulapinta on liikkumaton, materiaali liikkuu seulalla ilmavirran avulla. Paine-erosta johtuva ilmavirta synnytetään laitteeseen kiinnitetyn imu- rin avulla. Seulonta-aikaa ja laitteessa olevaa paine-eroa eli vakuumia voidaan säätää. Laitteeseen on saatavilla useita eri kokoisia seuloja.



Kuva 27. Ilmasuihkuseulontalaite (50)

## 6.2 Työn suoritus ja tulosten tarkastelu

### 6.2.1 Seulontaparametrien määrittäminen

Seulontakokeet aloitettiin määrittämällä ilmasuihkuseulontalaitteelle optimaaliset seulontaparametrit ioninvaihdimateriaalia seulottaessa. Parametreiksi valittiin vakuumi eli paine-ero, näytteen määrä sekä seulontaan kuluva aika. Standardi (SFS-EN 933-10) kiviainesten geometristen ominaisuuksien testaukselle määrittelee, että kiviainesta seulottaessa vakuumin tulisi olla 30 mbar, näytteen vähimmäismäärän 50 grammaa sekä seulonnan vähimmäisajan 3 minuuttia (51). Koska ioninvaihdimateriaali on paljon kiviainesta kevyempää, selvitettiin näytteen määrän pienentämisen vaikutusta seulonnan tulokseen ja onnistumiseen.

Seulonnat suoritettiin koejärjestelyn mukaisesti (ks. taulukko 8) siten, että muuttujina olivat vakuumi, näytteen määrä sekä seulontaan kuluva aika. Vakuumin suuruus oli 25 tai 35 mbar, näytteen määrä 10 tai 50 grammaa, sekä seulontaan kuluva aika 2 tai 4 minuuttia. Lisäksi tehtiin kokeiden toistettavuuden tutkimiseksi kolme toistokoetta keskipisteissä, jolloin vakuumi oli 30 mbar, näyte 30 grammaa ja aika 3 minuuttia.

Taulukko 8. Koesuunnitelma seulontaparametrien määrittämistä varten

Näyte nro	Vakuumi (mbar)	Määrä (g)	Aika (min)
1	25	10	2
2	25	10	4
3	25	50	2
4	25	50	4
5	35	10	2
6	35	10	4
7	35	50	2
8	35	50	4
9	30	30	3
10	30	30	3
11	30	30	3

Näytteet seulottiin satunnaisessa järjestyksessä. Seulonta suoritettiin 0,25 mm:n seullalla. Seulonnan jälkeen punnittiin seullalle jäänyt materiaali, jonka perusteella laskettiin seulonnan aikana seulan läpäisseen materiaalin prosenttiosuus. Seulonnat suoritettiin kahtena eri ajankohtana. Aluksi seulottiin koesarjat eristä 120907 ja 140717 (ks. erien tiedot taulukosta 5), sekä toistettiin sama koesarja erällä 120907. Lisäksi suoritettiin lisäkokeita keskipisteissä erän 140717 sisällä. Silloin näytteet otettiin eri purkeista, jotta voitaisiin nähdä mahdolliset eroavaisuudet erän sisällä (ks. liite 4, s. 1–3).

Erän 140717 suhteen ei tilastollisen analyysin (ks. liite 4, s. 2) perusteella löytynyt parametreista tekijää joka vaikuttaisi tulokseen eli poistumaan (materiaali, joka läpäisee seulan). Erän 120907 tulokset vaihtelivat koesarjojen välillä. Ensimmäisen koesarjan mukaan tuloksiin vaikuttaisi vakuumi sekä määrän ja ajan yhteisvaikutus (merkitty liitteen 4, s. 2 tuloksiin vihreällä). Toisen koesarjan mukaan tilastollisesti merkitsevä parametri olisi näytteen määrä. Lisäkokeiden tuloksissa oli nähtävissä pientä vaihtelevuutta poistumassa saman erän sisällä (ks. liite 4, s. 3).

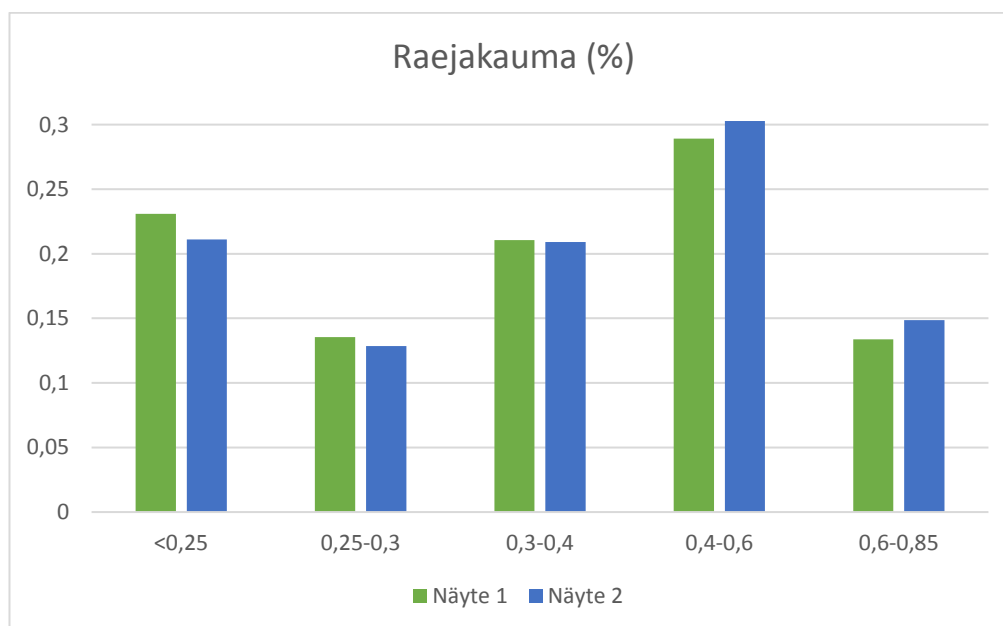
Tulokset vaihtelevat erien välillä, mutta pieniä eroja löytyi myös erän sisäisesti. Tulosten perusteella ei voi kuitenkaan varmasti sanoa, vaikuttaako jokin parametreista seulonnan

tuloksiin ja vaihteluihin erien välillä ratkaisevasti vai onko materiaalilla vaikutusta tuloksiin. Materiaalille on ilmoitettu minimiraekoko (0,25 mm), mutta ei ole varmaa, onko joukossa kuitenkin ilmoitettua pienempää rautaa, joka poistuu seulottaessa ja täten näkyy tuloksissa. Toisaalta on myös mahdollista, että seulan läpäisemä materiaali voi olla pelkästään materiaalin hajoamisesta johtuvaa poistumaa. Ajan ja vakuumin vaikutusta materiaalin mahdolliseen hajoamiseen tarkastellaan vielä lisäkokeilla luvussa 6.2.3.

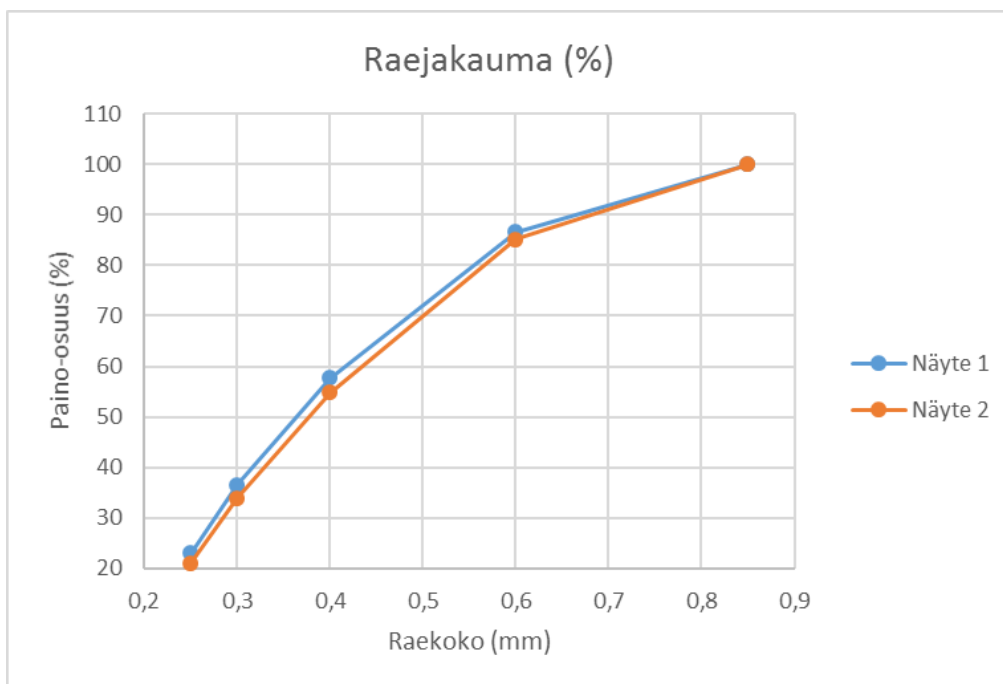
Tuloksiin voi myös vaikuttaa mm. se, että vakuumin pitäminen täysin vakiona seulonnan aikana oli hankalaa. Käytännön työssä kuitenkin havaittiin, että standardin mukainen määrä (50 g) näytteelle on ioninvaihdinmateriaalia seulottaessa liian suuri. Käytännön työn perusteella sopivaksi näytemääräksi valikoitui 30 g.

## 6.2.2 Raekoon jakauman määrittäminen

Kokeita ioninvaihdinmateriaalin raekoon jakauman selvittämiseksi tehtiin saman erän (140717) sisällä kahdella rinnakkaisella näytteellä (näytteet 1 ja 2). Vakuumi oli säädetty kokeiden ajan 30 mbar:iin ja näytteiden koko oli 30 g. Kokeessa näytteet ajettiin 3 min:n ajan jokaisen seulan läpi. Seuloja oli viisi ja niiden seulakoot olivat 0,25 mm; 0,30 mm; 0,40 mm; 0,60 mm ja 0,85 mm. Tulokset löytyvät liitteestä 4 (s. 3). Kuvissa 28 ja 29 on näytteiden frekvenssijakauma sekä kumulatiivinen jakauma prosentteina.



Kuva 28. Ioninvaihtomateriaalin raekoon frekvenssijakauma kahdesta rinnakkaisesta näytteestä erästä 140717

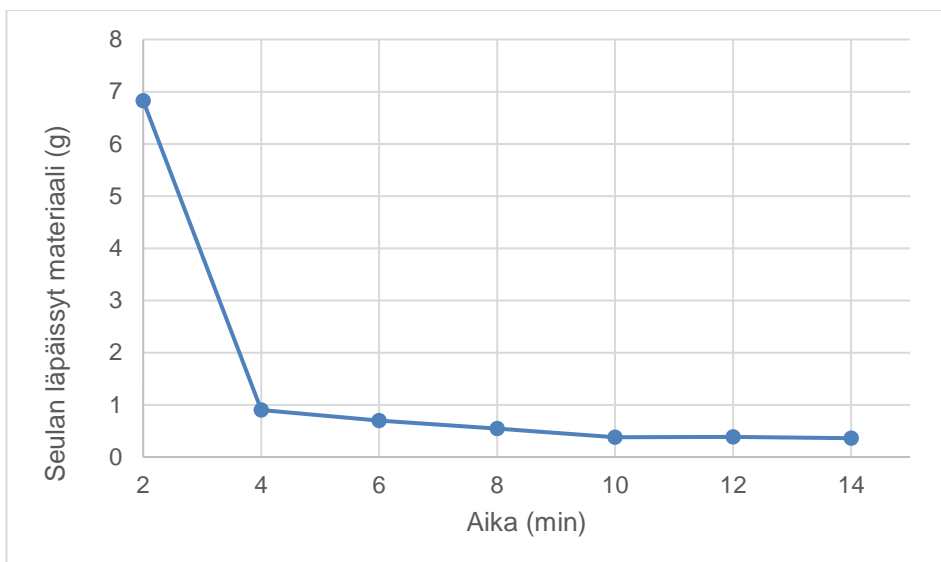


Kuva 29. Ioninvaihtomateriaalin kumulatiivinen raejakauma kahdesta rinnakkaisesta näytteestä erästä 140717

Jakaumassa ei ole suuria eroja näytteiden välillä. Kuvasta 29 voi nähdä, että materiaalista yli 50 prosenttia on raekooltaan 0,4 mm tai pienempää. Huomioitavaa on, että suhteutettuna näytteen kokonaismäärään, alle 0,25 mm:n raekoon määrä on suuri, vaikka materiaalin raekoon pitäisi olla vähintään 0,25 mm. Raekoko ei kuitenkaan ylitä ilmoitettua 0,85 mm:n kokoa.

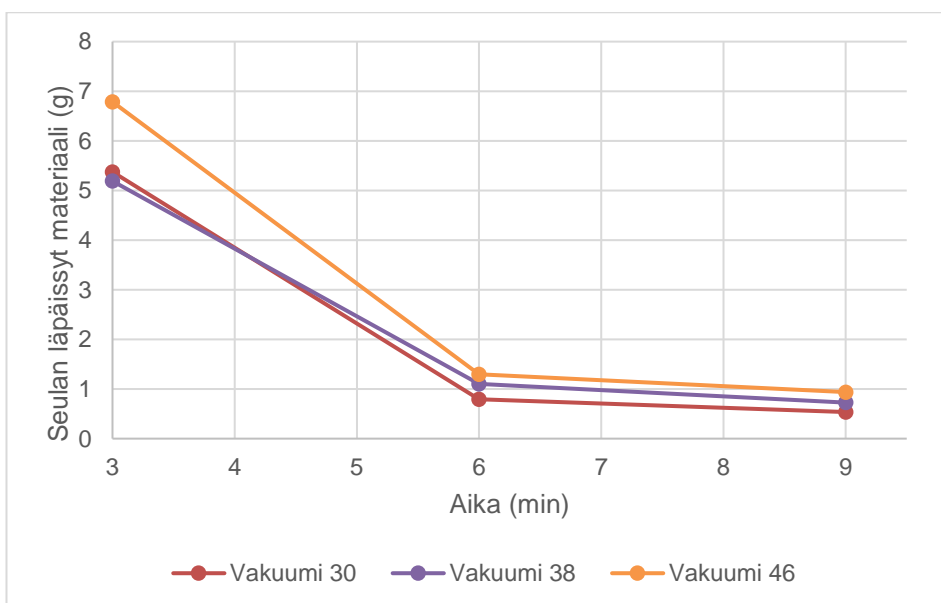
### 6.2.3 Materiaalin mekaanisen kestävyuden testaus

Seulontakokeilla testattiin lisäksi myös ioninvaihdinmateriaalin mekaanista kestävyyttä. Tavoitteena oli tarkastella, tapahtuuko seulottaessa materiaalin hajoamista, kun seulonta-aikaa lisätään tai vakuumi säädetään maksimiin. Seulonta-ajan vaikutusta materiaalin hajoamiseen testattiin siten, että 30 gramman näytettä seulottiin 0,25 mm:n seulalla 30 mbar:in paine-erolla niin kauan, että poistuma (seulan läpäisemä aine) oli enää noin 1-2 %:n, eli noin 0,3 g:n luokkaa (ks. kuva 30). Koe suoritettiin näytteellä, joka oli erästä 120907.



Kuva 30. 0,25 mm:n seulan läpäissyt materiaali ajan funktiona

Paine-eron vaikutusta materiaalin hajoamiseen testattiin seulomalla 0,25 mm:n seulalla 30 g:n näytettä erästä 120907 maksimipaine-erolla. Seulalle jäänyt materiaali punnittiin kolmen minuutin välein ja sen perusteella laskettiin seulan läpäisseen materiaalin määrä (ks. kuva 31). Maksimipaine-eroksi laitteella saatiin 46 mbar. Vertailun vuoksi seulonta tehtiin myös kahdella muulla 30 g:n näytteellä, jotka olivat samasta erästä. Seulonnan parametrit pysyivät muuten samana, mutta paine-ero säädettiin 30 ja 38 mbar:iin. Seulonnan tulokset löytyvät liitteestä 4 (s. 4).



Kuva 31. 0,25 mm:n seulan läpäissyt materiaali ajan funktiona eri paine-eroilla seulottaessa

Seulonnassa 0,25 mm:n seulan läpäissyt materiaalin määrä on suurinta alussa, jonka jälkeen määrä pienenee ja tasaantuu. Kuten jo luvussa 6.2.1 todettiin, on hankalaa arvioida, onko tämä poistuma ioninvaihdimateriaalissa jo valmiiksi olevaa hienoainesta vai johtuuko poistuvan materiaalin määrä siitä, että se hajoaa seulottaessa.

## 7 Yhteenveto

Insinööriyön tavoitteena oli tutkia radioaktiivisen cesiumin poistossa käytettävän ioninvaihdimateriaalin, CsTreatin, kemiallista rakennetta ja mekaanista kestävyyttä. Lisäksi tavoitteena oli selvittää kirjallisuudesta, mitkä asiat mahdollisesti vaikuttavat materiaalin stabiilisuuteen sekä selvittää analyysimenetelmiä ioninvaihdimateriaalin lähtöaineen, syanidin, määrittämiseen vedestä. Syanidilla viitataan tässä syanidi-ioniin ( $\text{CN}^-$ ).

Insinööriyössä saatiin kirjallisuusselvityksen kautta tietoa syanidin muodostamista komplekseista ja niiden kemiallisesta käyttäytymisestä. Syanidi on erittäin reaktiivinen ja muodostaa helposti erilaisia yhdisteitä eri aineiden kanssa. Näiden yhdisteiden stabiilisuus ja kemiallinen käyttäytyminen riippuvat siitä, minkä aineiden kanssa yhdiste on muodostunut. Myös vallitsevat olosuhteet, kuten esimerkiksi pH, lämpö ja valo, vaikuttavat siihen, miten syanidikompleksi käyttäytyy.

Lisäksi saatiin kooste syanidin analytiikasta, mahdollisista analyysimenetelmistä, niiden häiriötekijöistä ja määrittämissä rajoista. Koska syanidi on erittäin reaktiivinen ja muodostaa erilaisia yhdisteitä, liittyy sen analytiikkaan monia huomioon otettavia asioita. Määrittämissä valittaessa on syytä huomioida etenkin määrittävä syanidilaji. Esimerkiksi kokonaissyanidia määrittäessä on näyte esikäsiteltävä mahdollisten syanidin metallikompleksien rikkomiseksi, kun taas vapaan syanidin analytiikassa on varottava, ettei metallikomplekseihin sitoutunut syanidi vapaudu ja siten vaikuta tuloksiin.

Ioninvaihtomateriaalin kemiallisesta rakenteesta saatiin paljon tietoa eri analyysimenetelmin. XPS- ja XRF-menetelmillä saatiin tietoa materiaalin alkuainejakaumasta sekä kahden eri tuotantoerän kemiallisen koostumuksen eroista. Molempien menetelmien tulosten mukaan raudan ja koboltin suhteen eri tuotantoerät olivat pitoisuuksiltaan hyvin lähellä toisiaan. XPS-mittausten perusteella kuitenkin esimerkiksi kaliumin pitoisuudet vaihtelivat erien välillä ja lisäksi toisesta erästä löytyi pieniä määriä alkuaineita, joita toinen erä ei mittausten mukaan sisältänyt lainkaan. Työn tavoitteena oli löytää syitä, miksi



materiaalin stabiilius vaihtelee ja onko aineen kemiallisella rakenteella siihen vaikutusta. Tätä tavoitetta ei vielä kuitenkaan täysin saavutettu, mutta tähänastisten tutkimustulosten avulla on helppoa miettiä toimenpiteitä mahdollista jatkotutkimusta varten.

Seulontakokeiden myötä suoritettiin uuden ilmasuihkuseulontalaitteen käyttöönotto ja määritettiin optimaaliset seulontaparametrit ioninvaihdinmateriaalin seulontaan. Ioninvaihdinmateriaalin mekaanista kestävyyttä mitattiin eri parametreja muuttelemalla. Lisäksi saatiin tietoa materiaalin raekoon jakaumasta. Jo tähänastisista kokeista saatiin paljon arvokasta tietoa, mutta tavoitteena on kuitenkin vielä tehdä lisää seulontakokeita, tarkoituksena on mm. määrittää raekoon jakaumaa muillekin ioninvaihdinmateriaalin tuotantoerille. Lisäksi uudelle laitteelle on tarkoitus tehdä käyttöohjeet.

## Lähteet

- 1 Levander, Kirsti. 27.5.2015. Puhdistavat rakeet. Verkkodokumentti. TEK verkkolehti. <<https://lehti.tek.fi/tekniikka/puhdistavat-rakeet>> Luettu 10.6.2016.
- 2 NURES® -tuotteet auttavat Fukushimaa puhdistamisessa. 2013. Verkkodokumentti. Fortum. <<http://www.fortum.com/fi/media/ajankohtaista3/artikkelit/pages/nures-tuotteet-auttavat-fukushiman-puhdistamisessa.aspx>> Luettu 7.6.2016.
- 3 Harjula, Risto. 2006. Selektiivisiä ioniseuloja radioaktiivisten jätehuostojen puhdistukseen. Verkkodokumentti. Helsingin yliopisto. <<http://www.helsinki.fi/kemdata/kemiaa-kumpulassa/ioniseuloja.pdf>> Luettu 12.9.2016.
- 4 Tusa, Esko. 2012. NURES - Kun vähempi on parempi. Verkkodokumentti. ATS Ydintekniikka. Suomen atomiteknillinen seura. <[http://www.ats-fns.fi/images/files/ydintekniikka/atsyt\\_2012\\_2.pdf](http://www.ats-fns.fi/images/files/ydintekniikka/atsyt_2012_2.pdf)> Luettu 7.6.2016.
- 5 Cyanide Facts. 2015. Verkkodokumentti. International Cyanide Management Institute. <[www.cyanidecode.org/cyanide-facts](http://www.cyanidecode.org/cyanide-facts)> Luettu 10.6.2016.
- 6 Dzombak, David A., Ghosh, Rajat S. & Wong-Chong, George M. 2005. Cyanide in Water and Soil: Chemistry, Risk, and Management. Boca Raton, FL, USA: CRC Press
- 7 Kansainväliset kemikaalikortit: syaanivety. 2012. Verkkodokumentti. Työterveyslaitos. <<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0492.htm>> Luettu 10.6.2016.
- 8 Cyanide and Metal Cyanide. 2016. Verkkodokumentti. Thermo Fisher. <<http://www.dionex.com/en-us/markets/environmental/water-analysis/ground-surface/cyanide-metal-cyanide/lp-79750.html>> Luettu 2.9.2016.
- 9 Antila, Karppinen, Leskelä, Mölsä & Pohjakallio. 2008. Tekniikan kemia. Helsinki: Edita Prima Oy.
- 10 OVA-ohje: Kaliumsyaniidi ja syaanivety. 2015. Verkkodokumentti. Työterveyslaitos. <<http://www.ttl.fi/ova/kaliumsy.html>> Luettu 10.6.2016.
- 11 Toxicological Profile for Cyanide. 2006. Verkkodokumentti. U.S. Department of Health and Human Services. <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp8.pdf>> Luettu 10.6.2016.
- 12 Lehtonen, Pekka & Sihvonen, Marja-Liisa. 2009. Laboratorioalan analyttinen kemia. Opetushallitus.

- 13 Meeussen, Keizer & de Haan. 1992. Chemical Stability and Decomposition Rate of Iron Cyanide Complexes in Soil Solutions. Verkkodokumentti. ACS Publications. <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00027a010>> Luettu 2.9.2016.
- 14 Thomas, David & Rohrer, Jeff. 2014. Direct Determination of Metal Cyanides by Ion Chromatography with UV Absorbance Detection. Verkkodokumentti. Thermo Fisher. <<http://www.dionex.com/en-us/webdocs/6760-AU-147-IC-Metal-Cyanides-AU71360-EN.pdf>> Luettu 2.9.2016.
- 15 Critical survey of stability constants of cyano complexes. 1987. Verkkodokumentti. IUPAC. <<https://www.iupac.org/publications/pac-2007/1987/pdf/5912x1703.pdf>> Luettu 3.10.2016.
- 16 Patnaik, Pradyot. 2010. Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Solid Wastes. Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- 17 Patnaik, Pradyot. 2002. Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill Professional.
- 18 Structure and Dynamics of Ferro- and Ferri-Cyanide Anions in Water and Heavy Water: An Insight by MD Simulations and 2D IR Spectroscopy. 2014. Verkkodokumentti. <[https://www.researchgate.net/publication/268791159\\_Structure\\_and\\_Dynamics\\_of\\_Ferro-\\_and\\_Ferri-Cyanide\\_Anions\\_in\\_Water\\_and\\_Heavy\\_Water\\_an\\_Insight\\_by\\_MD\\_Simulations\\_and\\_2D\\_IR\\_Spectroscopy](https://www.researchgate.net/publication/268791159_Structure_and_Dynamics_of_Ferro-_and_Ferri-Cyanide_Anions_in_Water_and_Heavy_Water_an_Insight_by_MD_Simulations_and_2D_IR_Spectroscopy)> Luettu 18.11.2016.
- 19 Kolthoff, I. M. & Pearson, E. A. Stability of Potassium Ferrocyanide Solutions. 1931. Verkkodokumentti. ACS Publications. <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac50076a022>> Luettu 10.6.2016.
- 20 Haynes, W. M. 97th Edition (Internet Version 2017). Physical Constants of Inorganic Compounds, CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton, FL, USA: CRC Press/Taylor & Francis
- 21 Cyanide Analysis Guide. Verkkodokumentti. OI Analytical. <<http://www.oico.com/documentlibrary/2968broc.pdf>> Luettu 10.6.2016.
- 22 SFS 5747. Veden kokonaissyänidin määrittäminen. Fotometrinen tai titrimetrinen menetelmä. 1992. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 23 Method 9010C: Total and amenable cyanide: distillation. 2004. Verkkodokumentti. EPA (US Environmental Protection Agency). <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9010c.pdf>> Luettu 12.9.2016.
- 24 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edita.

- 25 Toivonen, Jukka. 2012. Analyyttinen kemia. Opetusmateriaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 26 Luukkonen, Ville. 2011. Vesistön tilan seurannassa käytettävät analyysimenetelmät. Verkkodokumentti. <<https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/72465/nbnfi-fe201111075802.pdf?sequence=3>> Luettu 18.11.2016.
- 27 Practical Ion Chromatography, An Introduction, 2nd edition, Metrohm Monograph. 2007. Verkkodokumentti. Metrohm. Luettu 18.11.2016.
- 28 Method 9015: Metal cyanide complexes in waters and waste extracts using anion exchange chromatography and UV detection. 2014. Verkkodokumentti. EPA (US Environmental Protection Agency). <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9015.pdf>> Luettu 5.10.2016.
- 29 Riekkola, Marja-Liisa & Hyötyläinen, Tuulia. 2002. Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat. Helsinki: Yliopistopaino.
- 30 Christison, De Borbra & Rohrer. 2008. Determination of Total Cyanide in Municipal Wastewater and Drinking Water Using Ion-Exclusion Chromatography with Pulsed Amperometric Detection (ICE-PAD). Verkkodokumentti. Thermo Fisher. <<https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN-227-Cyanide-Municipal-Wastewater-Drinking-Water-ICE-PAD-AN70902-EN.pdf>> Luettu 2.9.2016.
- 31 Ion Exclusion Chromatography. Verkkodokumentti. <<http://quimica.udea.edu.co/~carlopez/cromatoion/ion3.html>> Luettu 21.11.2016.
- 32 Settle, Frank A. 1997. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. New Jersey: Prentice Hall.
- 33 Micro Dist -esite. Lachat Instruments. Verkkodokumentti. Hyxo Oy. <<http://hyxo.fi/products/documents/559534a2bafd8/MicroDist.pdf>> Luettu 21.11.2016.
- 34 Li, Yuncong & Migliaccio, Kati. 2011. Water Quality Concepts, Sampling, and Analyses. Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- 35 SFS-EN ISO 14403, osat 1 ja 2. Water quality. Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA). 2012. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 36 Yebra-Biurrun, M.C. 2009. Flow Injection Analysis of Marine Samples. New York, USA: Nova Science Publishers.

- 37 Analyzing Cyanide in Wastewater Samples Generated During Fluid Catalytic Cracking and Hydrocracking Operations. 2016. Verkkodokumentti. AZO Materials. <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12820>> Luettu 21.11.2016.
- 38 William Lipps. 2009. Flow Injection Analysis or Segmented Flow Analysis – which method to use for your application. Verkkodokumentti. <<http://www.sli-deshare.net/wlipps/microsoft-powerpoint-flow-analysis-webinar-april-2009>> Luettu 18.11.2016.
- 39 Method 9213: Potentiometric determination of cyanide in aqueous samples and distillates with ion-selective electrode. 1996. Verkkodokumentti. EPA (US Environmental Protection Agency). <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9213.pdf>> Luettu 12.9.2016.
- 40 Potentiometric Methods. Verkkodokumentti. Chemistry, LibreTexts. <[http://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/Analytical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Map%3A\\_Analytical\\_Chemistry\\_2.0\\_%28Harvey%29/11\\_Electrochemical\\_Methods/11.2%3A\\_Potentiometric\\_Methods](http://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Analytical_Chemistry_2.0_%28Harvey%29/11_Electrochemical_Methods/11.2%3A_Potentiometric_Methods)> Luettu 21.11.2016.
- 41 A Guide to Spectroscopy for Used Oil Analysis. 2016. Verkkodokumentti. AZO Materials. <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12874>> Luettu 22.11.2016.
- 42 Rosentreter & Skogerboe. 1991. Trace Determination and Speciation of Cyanide Ion by Atomic Absorption Spectroscopy. Verkkodokumentti. ACS Publications. <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00007a007>> Luettu 3.10.2016.
- 43 Diskreetti analysaattori, tuotekuvasto. Oico. Verkkodokumentti. <<http://www.aimanalytical.com/Manuals/2740%20%20DA%203500%20Discrete%20Analyzer%20Chemistry%20Specifications.pdf>> Luettu 24.10.2016.
- 44 Selection Criteria for a Discrete Analyser. 2016. Verkkodokumentti. Australia: Analytical Solutions. <<http://www.analyticalsolns.com.au/choosing-a-discrete-analyser.html>> Luettu 18.11.2016.
- 45 Mäkinen, Raija. 2016. Myyntipäällikkö, Hyxo Oy. Sähköpostikeskustelu. 27.10.2016
- 46 User Manual. Delta Family: Handheld XRF Analyzers. 2010. Verkkodokumentti. <<https://usenvironmental.com/download/manuals/Olympus%20-%20Delta%20User%20Manual.pdf>> Luettu 3.10.2016.
- 47 Röntgenfotoelektronispektroskopia (XPS). Turun yliopisto. Verkkodokumentti. <<http://www.utu.fi/fi/yksikot/sci/yksikot/fysiikka/laboratoriot/materiaali/materiaali-tiede/tutkimusmenetelmat/xps/Sivut/home.aspx>> Luettu 26.10.2016.

- 48 Instruments: X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2016. Verkkodokumentti. Aalto University. <<http://nmc.aalto.fi/en/instruments/xps/>> Luettu 26.10.2016.
- 49 Valla, Annaleena. 2012. Huokoisen komposiitin biohajoavuuden alkuvaiheiden elektronispektroskooppinen tutkimus. Diplomityö. Verkkodokumentti. Tampere: Teknillinen yliopisto. <<https://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/21333/Valla.pdf?sequence=3>> Luettu 1.11.2016.
- 50 Methods of Sieving. 2016. Verkkodokumentti. Civil Engineering Handbook, Powder Metallurgy. <<http://www.civilengineeringhandbook.tk/powder-metallurgy/methods-of-sieving.html>> Luettu 31.10.2016.
- 51 SFS-EN 933-10. 2010. Kiviainesten geometrinen ominaisuuksien testaus. Osa 10: Hienoainesten määrittäminen. Fillerin rakeisuus (ilmasuihkuseulonta). Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 52 Kemian metrologian opas. 2005. Mittatekniikan keskus. Verkkodokumentti. <<http://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>> Luettu 24.10.2016.

## Analysimenetelmät syanidin määrittämiseen vesinäytteistä

Analysimenetelmät syanidin määrittämiseen vesinäytteistä			
Menetelmä	MDL	Huomioitavaa	Häiriötekijät
<b>Kokonaissyanidi</b>			
Fotometrinen	0,01 mg/l	SFS 5747	Sameus, väri, rasvahapot,
		Ei kallilla laitehankintoja, paljon esikäsitteilyä	Monet eri aineet (ks. SFS 5747 liite A)
Titrimetrinen	0,2 mg/l	SFS 5747	Monet eri aineet (ks. SFS 5747 liite A)
		Jos liuoksessa ei HS <sup>-</sup> → potentionetrinen titraus	
<b>Ionikromatografia</b>			
Ionikromatografi UV-detektorilla	0,06-1,48 mg/l	(METHOD 9015)	UV-valo, karbonaatti, eluutin epäpuhtaudet
ICE-PAD	0,27 µg/l		
<b>RIA</b>		ISO 14403-1:2012	Hapettimet, kuten Cl, sulfidit, sulfuaatit, nitraatit,
Spektrofotometri	3 µg/l		karbonyyliyhdisteet, tiosyanaatti
Amperometri	0,5 µg/l		Liuoksessa olevat partikkelit (tukki laitteen)
<b>CFA</b>		ISO 14403-2:2012	Hapettimet, kuten Cl, sulfidit, sulfuaatit, nitraatit,
Spektrofotometri	10 µg/l		karbonyyliyhdisteet, tiosyanaatti
Amperometri	3 µg/l		Liuoksessa olevat partikkelit (tukki laitteen)
<b>AAS</b>			
	2 µg/l (liekki)		
	0,06 µg/l (graftiittiiumi)		
<b>ISE</b>		Method 9213 + Method 9010C (tislaus)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> .
	0,05 mg/l	Ei kallilla laitehankintoja	
<b>Diskreetti analysaattori</b>	0,01 mg/l	Esikäsitteily vaaditaan (tislaus)	rikin yhdisteet, aldehydit, nitriitit, nitraatit, hapettimet
<b>Pikatestit</b>	Mittausalue 0,002-0,240 mg/l	Pikatestit + fotometri + tislaus	Cl, metallit, hapettimet
<b>Vapaa syanidi</b>		ISO 14403-1:2012	
RIA			Hapettimet, kuten Cl, sulfidit, sulfuaatit, nitraatit,
Spektrofotometri	3 µg/l		karbonyyliyhdisteet, tiosyanaatti
Amperometri	0,5 µg/l		Liuoksessa olevat partikkelit (tukki laitteen)
<b>CFA</b>		ISO 14403-2:2012	Hapettimet, kuten Cl, sulfidit, sulfuaatit, nitraatit,
Spektrofotometri	10 µg/l		karbonyyliyhdisteet, tiosyanaatti
Amperometri	3 µg/l		Liuoksessa olevat partikkelit (tukki laitteen)
<b>ISE</b>		Method 9213	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> .
	0,05 mg/l	Ei kallilla laitehankintoja	Syanidin metallikompleksit
<b>AAS</b>			UV-valo
	2 µg/l (liekki)		
	0,06 µg/l (graftiittiiumi)		
<b>Diskreetti analysaattori</b>			rikin yhdisteet, aldehydit, nitriitit, nitraatit, hapettimet
<b>Pikatestit</b>	Mittausalue 0,01-0,6 mg/l	Pikatestit + fotometri	Cl, metallit, hapettimet

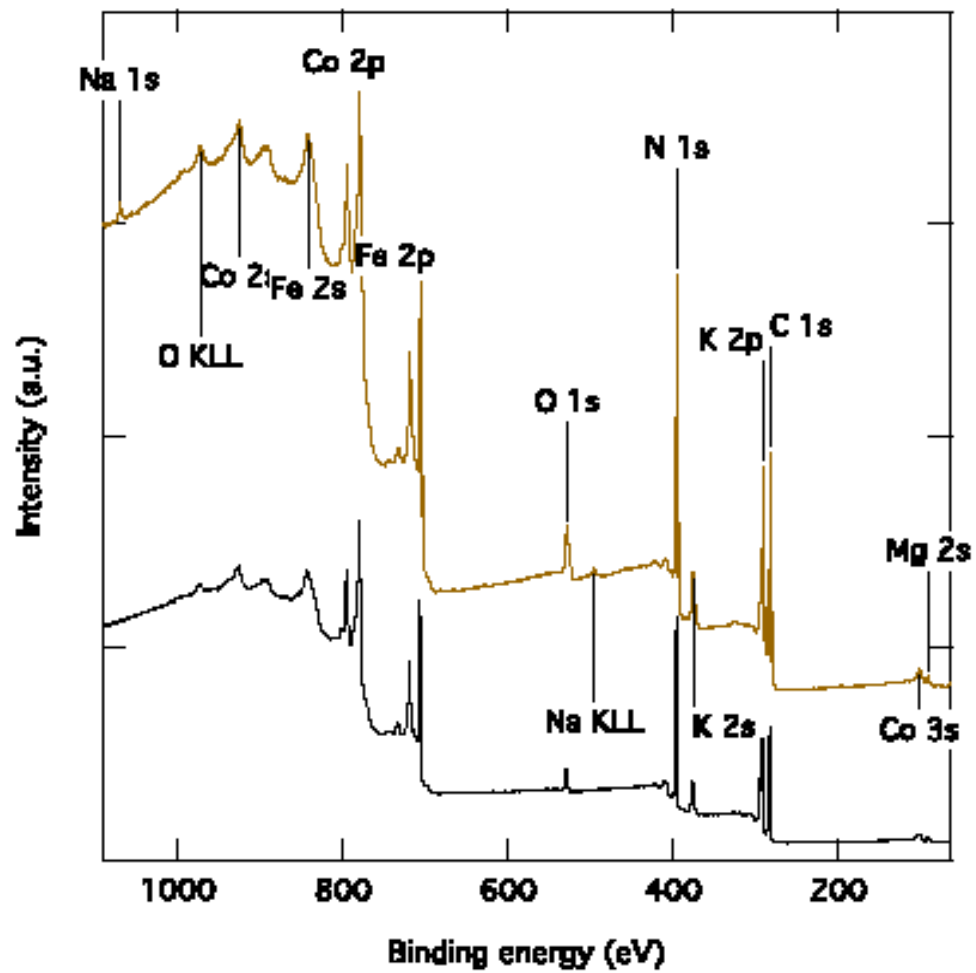
MDL = Method Detection Limit = Menetelmän toistamisraja  
Toistamisraja on ääritettävän komponentin pienin pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi (52, s. 29-30).

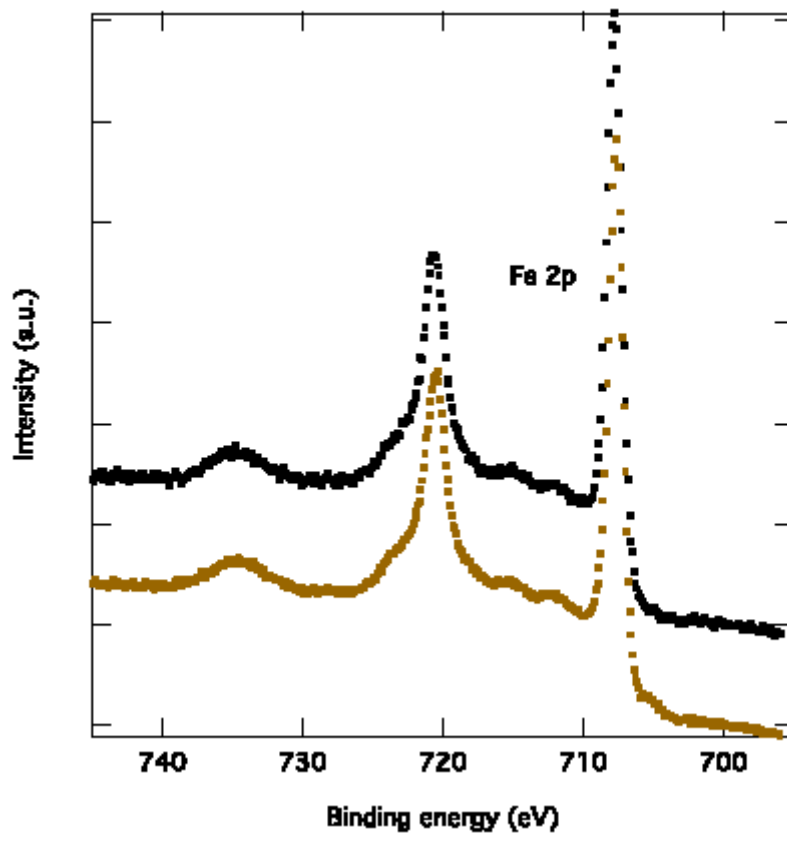
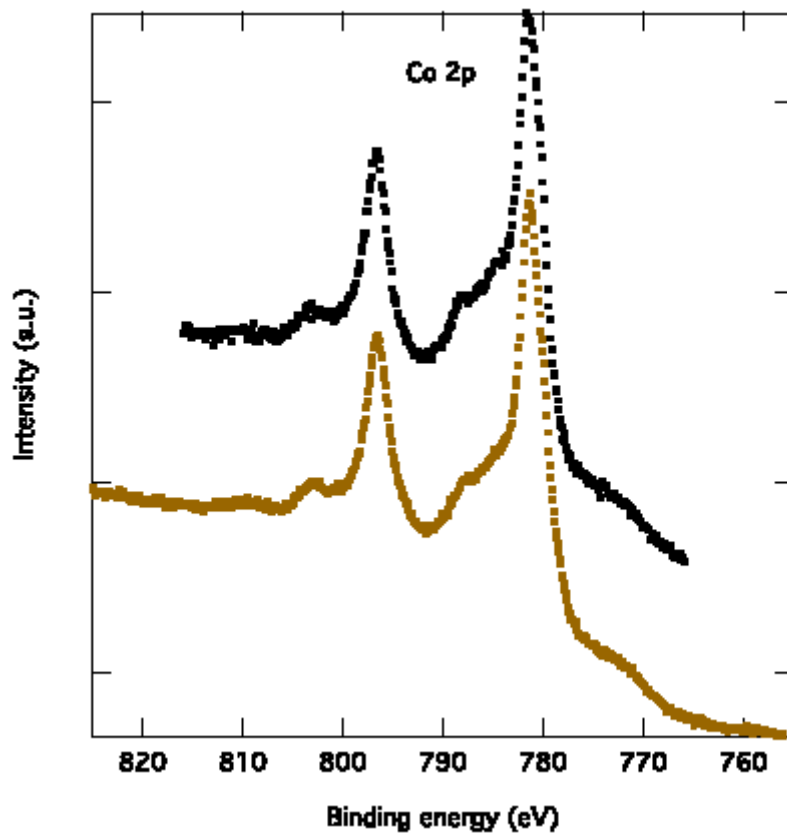
**XRF-mittauksen tulokset**

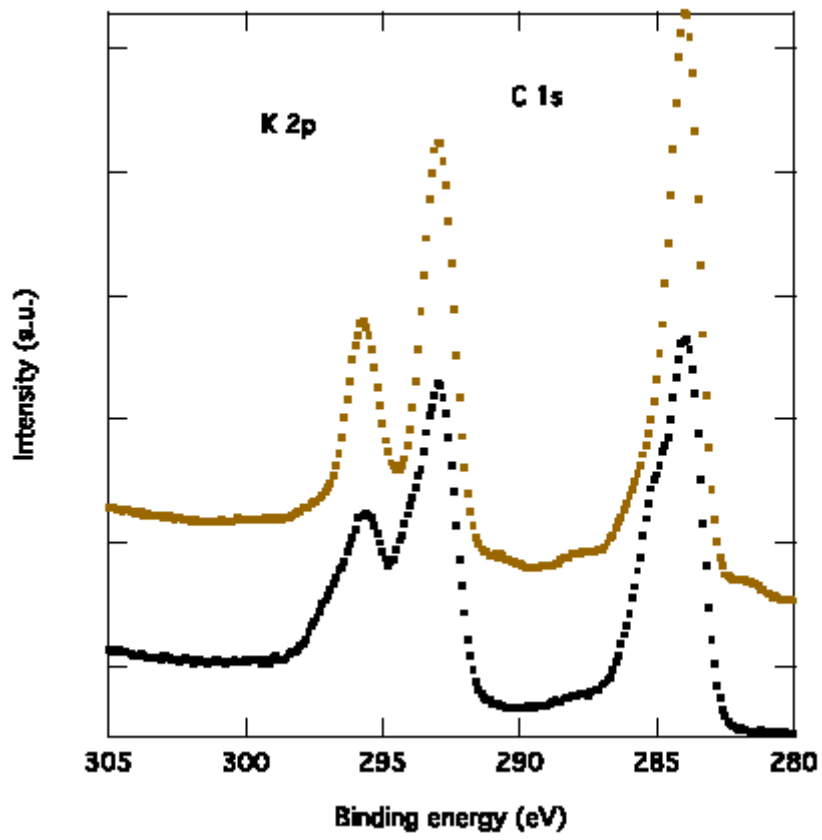
Erä	Näyte	Si	Si +/-	P	P +/-	S	S +/-	Fe	Fe +/-	Co	Co +/-	Ni	Ni +/-
120907	#1-1	0,2122	0,0294	0,6806	0,0152	0,1534	0,0106	38,6	0,09	58,67	0,09	1,68	0,05
	#1-2	0,2255	0,0298	0,7006	0,0154	0,1488	0,0106	38,71	0,09	58,52	0,09	1,69	0,05
	#1-3	0,2871	0,0305	0,6644	0,0151	0,1599	0,0107	38,49	0,09	58,66	0,09	1,74	0,05
	#2-1	0,2186	0,0289	0,7063	0,0151	0,1275	0,0101	38,62	0,09	58,7	0,09	1,64	0,05
	#2-2	0,2437	0,0295	0,7016	0,0152	0,156	0,0105	38,69	0,09	58,55	0,09	1,66	0,05
	#2-3	0,2848	0,0299	0,7039	0,0151	0,153	0,0104	38,58	0,09	58,6	0,09	1,68	0,05
	#3-1	0,2461	0,0296	0,6767	0,015	0,1529	0,0105	38,6	0,09	58,73	0,09	1,6	0,05
	#3-2	0,2584	0,0296	0,697	0,0151	0,1519	0,0104	38,55	0,09	58,77	0,09	1,5733	0,0499
	#3-3	0,2841	0,0302	0,6909	0,0152	0,148	0,0105	38,53	0,09	58,79	0,09	1,56	0,05
Keskiarvo		0,2512		0,6913		0,1502		38,5967		58,6656		1,6470	
Keskiahajonta		0,0276		0,0136		0,0087		0,0670		0,0886		0,0559	
140717	#4-1	0,331	0,0353	0,7531	0,0169	0,2443	0,0124	39,5	0,09	57,35	0,1	1,82	0,05
	#4-2	0,3128	0,0351	0,742	0,0169	0,2239	0,0123	39,39	0,09	57,53	0,1	1,8	0,05
	#4-3	0,2862	0,0348	0,7493	0,0169	0,2116	0,0122	39,53	0,09	57,42	0,1	1,8	0,05
	#5-1	0,2754	0,034	0,7546	0,0167	0,2243	0,012	39,61	0,09	57,33	0,1	1,81	0,05
	#5-2	0,3123	0,0346	0,7237	0,0165	0,2393	0,0122	39,68	0,09	57,29	0,1	1,76	0,05
	#5-3	0,2928	0,0343	0,7431	0,0166	0,2226	0,012	39,46	0,09	57,51	0,1	1,77	0,05
	#6-1	0,2845	0,0337	0,789	0,0168	0,1978	0,0117	39,47	0,09	57,46	0,1	1,81	0,05
	#6-2	0,3161	0,0342	0,7901	0,0168	0,2092	0,0118	39,47	0,09	57,41	0,1	1,8	0,05
	#6-3	0,1956	0,0333	0,7708	0,0169	0,217	0,0121	39,58	0,09	57,59	0,1	1,65	0,05
Keskiarvo		0,2896		0,7573		0,2211		39,5211		57,4322		1,7800	
Keskiahajonta		0,0373		0,0209		0,0137		0,0839		0,0939		0,0494	



### XPS-mittauksen tulokset







## Ilmasuihkuseulonnan tulokset

Ilmasuihkuseulonta

30.8.2016

Erä: 120907

Näyte nro	Vakuumi (mbar)	Määrä (g)	Aika (min)	Ennen seulontaa:		Seulonnan jälkeen:		Läpimennyt osuus:	
				Näyte (g)	Näyte (g)	Näyte (g)	Näyte (g)	Erotus (g)	Erotus (%)
1	25	10	2	10,002	8,691	1,311	13,11		
2	25	10	4	10,015	9,139	0,876	8,75		
3	25	50	2	50,011	45,017	4,994	9,99		
4	25	50	4	50,008	43,044	6,964	13,93		
5	35	10	2	10,013	8,177	1,836	18,34		
6	35	10	4	10	8,752	1,248	12,48		
7	35	50	2	50,004	43,484	6,52	13,04		
8	35	50	4	50,007	42,141	7,866	15,73		
9	30	30	3	30,001	25,532	4,469	14,90		
10	30	30	3	30	25,955	4,045	13,48		
11	30	30	3	30,01	25,273	4,737	15,78		

Erä: 140717

Näyte nro	Vakuumi (mbar)	Määrä (g)	Aika (min)	Ennen seulontaa:		Seulonnan jälkeen:		Läpimennyt osuus:	
				Näyte (g)	Näyte (g)	Näyte (g)	Näyte (g)	Erotus (g)	Erotus (%)
1	25	10	2	10,005	8,503	1,502	15,01		
2	25	10	4	10,03	8,383	1,647	16,42		
3	25	50	2	50,027	41,509	8,518	17,03		
4	25	50	4	50,008	42,957	7,051	14,10		
5	35	10	2	10,01	8,058	1,952	19,50		
6	35	10	4	10	8,377	1,623	16,23		
7	35	50	2	50,003	43,72	6,283	12,57		
8	35	50	4	50,006	41,053	8,953	17,90		
9	30	30	3	30,008	25,364	4,644	15,48		
10	30	30	3	30,018	25,808	4,21	14,02		
11	30	30	3	30,03	25,534	4,496	14,97		

6.9.2016

Erä: 120907

Näyte nro	Vakuumi (mbar)	Määrä (g)	Aika (min)	Ennen seulontaa:		Seulonnan jälkeen:		Läpimennyt osuus:	
				Näyte (g)	Näyte (g)	Näyte (g)	Näyte (g)	Erotus (g)	Erotus (%)
1	25	10	2	10,019	6,863	3,156	31,50		
2	25	10	4	10,055	6,948	3,107	30,90		
3	25	50	2	50,004	40,859	9,145	18,29		
4	25	50	4	50,037	39,618	10,419	20,82		
5	35	10	2	10,057	7,411	2,646	26,31		
6	35	10	4	10,012	6,628	3,384	33,80		
7	35	50	2	50,005	39,632	10,373	20,74		
8	35	50	4	50,03	38,333	11,697	23,38		
9	30	30	3	30,013	22,051	7,962	26,53		
10	30	30	3	30,056	22,759	7,297	24,28		
11	30	30	3	30,018	22,009	8,009	26,68		

Muuttuja								
X1	Vakuumi (mbar)							
X2	Määrä (g)							
X3	Aika (min)							
X1X2	Vakuumin ja määrän yhteisvaikutus							
X1X3	Vakuumin ja ajan yhteisvaikutus							
X2X3	Määrän ja ajan yhteisvaikutus							
<b>YHTIENVETO TULOSTUS</b>		<b>Erä: 120907</b>	<b>30.8.2016</b>					
<i>Regressiotunnusluvut</i>								
Kerroyn R	0,943070069							
Korrelaatiokerroin	0,889381155							
Tarkistettu korrelaatio	0,723452887							
Keskivirhe	1,410749409							
Havainnot	11							
<b>ANOVA</b>								
	<i>va</i>	<i>NS</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>F:n tarkkuus</i>			
Regressio	6	64,005685	10,66761412	5,360034	0,06303965			
Jäännös	4	7,9608556	1,990213896					
Yhteensä	10	71,96654						
	<i>Kertoimet</i>	<i>Keskivirhe</i>	<i>t Tunnusluvut</i>	<i>P-arvo</i>	<i>Alin 95%</i>	<i>Ylin 95%</i>	<i>Alin 95,0%</i>	<i>Ylin 95,0%</i>
Leikkauspiste	13,59227207	0,425357	31,95497812	5,717E-06	12,4112918	14,7732523	12,41129185	14,773252
X1	1,727385562	0,4987752	3,463254456	0,0257413	0,3425635	3,112207627	0,342563497	3,1122076
X2	0,001238565	0,4987752	0,002483212	0,9981376	-1,3835835	1,38606063	-1,3835835	1,3860606
X3	-0,448231517	0,4987752	-0,898664335	0,4196377	-1,8330536	0,936590548	-1,833053582	0,9365905
X1X2	-0,513090634	0,4987752	-1,028701098	0,361755	-1,8979127	0,871731431	-1,897912699	0,8717314
X1X3	-0,343098994	0,4987752	-0,687882975	0,5293398	-1,7279211	1,041723071	-1,727921059	1,0417231
X2X3	2,105933941	0,4987752	4,222210297	0,0134537	0,72111188	3,490756006	0,721111876	3,490756
<b>YHTIENVETO TULOSTUS</b>		<b>Erä: 140717</b>	<b>30.8.2016</b>					
<i>Regressiotunnusluvut</i>								
Kerroyn R	0,573587829							
Korrelaatiokerroin	0,329002997							
Tarkistettu korrelaatio	-0,677492507							
Keskivirhe	2,52751223							
Havainnot	11							
<b>ANOVA</b>								
	<i>va</i>	<i>NS</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>F:n tarkkuus</i>			
Regressio	6	12,529271	2,088211806	0,3268797	0,89270057			
Jäännös	4	25,553272	6,388318073					
Yhteensä	10	38,082543						
	<i>Kertoimet</i>	<i>Keskivirhe</i>	<i>t Tunnusluvut</i>	<i>P-arvo</i>	<i>Alin 95%</i>	<i>Ylin 95%</i>	<i>Alin 95,0%</i>	<i>Ylin 95,0%</i>
Leikkauspiste	15,74835133	0,7620736	20,66513144	3,239E-05	13,6324958	17,86420688	13,63249579	17,864207
X1	0,454977002	0,8936105	0,509144636	0,6374519	-2,0260835	2,936037553	-2,026083548	2,9360376
X2	-0,696010481	0,8936105	-0,77887454	0,4795592	-3,177071	1,785050069	-3,177071032	1,7850501
X3	0,068661063	0,8936105	0,076835558	0,9424441	-2,4123995	2,549721613	-2,412399488	2,5497216
X1X2	-0,619339988	0,8936105	-0,693075982	0,5264007	-3,1004005	1,861720563	-3,100400539	1,8617206
X1X3	0,448365425	0,8936105	0,501745913	0,6422053	-2,0326951	2,929425976	-2,032695125	2,929426
X2X3	0,534224929	0,8936105	0,597827486	0,5821557	-1,9468356	3,01528548	-1,946835621	3,0152855
<b>YHTIENVETO TULOSTUS</b>		<b>Erä: 120907</b>	<b>6.9.2016</b>					
<i>Regressiotunnusluvut</i>								
Kerroyn R	0,975379207							
Korrelaatiokerroin	0,951364598							
Tarkistettu korrelaatio	0,878411495							
Keskivirhe	1,704560357							
Havainnot	11							
<b>ANOVA</b>								
	<i>va</i>	<i>NS</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>F:n tarkkuus</i>			
Regressio	6	227,34177	37,89029481	13,040769	0,01328886			
Jäännös	4	11,622104	2,90552601					
Yhteensä	10	238,96387						
	<i>Kertoimet</i>	<i>Keskivirhe</i>	<i>t Tunnusluvut</i>	<i>P-arvo</i>	<i>Alin 95%</i>	<i>Ylin 95%</i>	<i>Alin 95,0%</i>	<i>Ylin 95,0%</i>
Leikkauspiste	25,74835234	0,5139443	50,09950122	9,499E-07	24,3214142	27,17529043	24,32141424	27,17529
X1	0,340255433	0,6026531	0,564595846	0,6025063	-1,3329778	2,013488665	-1,332977799	2,0134887
X2	-4,909330888	0,6026531	-8,146197107	0,0012357	-6,5825641	-3,23609766	-6,58256412	-3,236098
X3	1,50742608	0,6026531	2,501316423	0,0666727	-0,1658072	3,180659312	-0,165807151	3,1806593
X1X2	0,912936923	0,6026531	1,514863082	0,2043797	-0,7602963	2,586170155	-0,760296309	2,5861702
X1X3	1,023937486	0,6026531	1,699049581	0,1645381	-0,6492957	2,697170718	-0,649295745	2,6971707
X2X3	-0,214900887	0,6026531	-0,356591361	0,7394127	-1,8881341	1,458332345	-1,888134119	1,4583323

Erä nro:	140717						
Purkki:	1						
<b>Näyte nro</b>	<b>Vakuumi (mbar)</b>	<b>Määrä (g)</b>	<b>Aika (min)</b>	<b>Näyte (g)</b>	<b>Näyte (g)</b>	<b>Erotus (g)</b>	<b>Erotus (%)</b>
1	30	30	3	30,021	23,666	6,355	21,17
2	30	30	3	30,009	23,747	6,262	20,87
3	30	30	3	30,021	23,973	6,048	20,15
Erä nro:	140717						
Purkki:	2						
<b>Näyte nro</b>	<b>Vakuumi (mbar)</b>	<b>Määrä (g)</b>	<b>Aika (min)</b>	<b>Näyte (g)</b>	<b>Näyte (g)</b>	<b>Erotus (g)</b>	<b>Erotus (%)</b>
4	30	30	3	30,020	24,218	5,802	19,33
5	30	30	3	30,007	24,408	5,599	18,66
6	30	30	3	30,010	24,710	5,300	17,66
Erä nro:	140717						
Purkki:	3						
<b>Näyte nro</b>	<b>Vakuumi (mbar)</b>	<b>Määrä (g)</b>	<b>Aika (min)</b>	<b>Näyte (g)</b>	<b>Näyte (g)</b>	<b>Erotus (g)</b>	<b>Erotus (%)</b>
9	30	30	3	30,008	25,364	4,644	15,48
10	30	30	3	30,018	25,808	4,210	14,02
11	30	30	3	30,030	25,534	4,496	14,97

<b>Ilmasuihkuseulonta, raekoon jakauman määrittäminen</b>							
Seulan koko ja paljonko sille jäi näytettä:							
<b>Näyte 1</b>	<b>Näyte alussa (g):</b>	<b>0,25</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	<b>0,85</b>	
	<b>30,022</b>	23,089	19,024	12,699	4,018	0	
	<b>Läpimennyt osuus:</b>	6,933	4,065	6,325	8,681	4,018	
Seulan koko ja paljonko sille jäi näytettä:							
<b>Näyte 2</b>	<b>Näyte alussa (g):</b>	<b>0,25</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	<b>0,85</b>	
	<b>30,023</b>	23,685	19,826	13,552	4,462	0	
	<b>Läpimennyt osuus:</b>	6,338	3,859	6,274	9,09	4,462	
<b>Raejakauma %</b>							
	<b>Näyte 1</b>	<b>Näyte 2</b>					
<b>&lt;0,25</b>	23,1 %	21,1 %					
<b>0,25-0,3</b>	13,5 %	12,9 %					
<b>0,3-0,4</b>	21,1 %	20,9 %					
<b>0,4-0,6</b>	28,9 %	30,3 %					
<b>0,6-0,85</b>	13,4 %	14,9 %					
	100,0 %	100,0 %					

Ajan vaikutus			
Pvm:	29.9.2016		
Erä:	120907		
Seula:	0,25		
Näyte 30 g, vakuumi 30 mbar, punnitukset 2 minuutin välein.			
<i>Poistuma % suhteutettu näytteen määrään alussa</i>			
Aika (min)	Näyte (g)	Poistuma (g)	Poistuma (%)
0	30,013		
2	23,186	6,827	22,75
4	22,285	0,901	3,00
6	21,587	0,698	2,33
8	21,043	0,544	1,81
10	20,662	0,381	1,27
12	20,274	0,388	1,29
14	19,913	0,361	1,20

Vakuumin vaikutus			
Pvm:	29.9.2016		
Erä:	120907		
Seula:	0,25		
Aika (min)	Näyte (g)	Poistuma (g)	Poistuma (%)
0	30,001		
3	24,626	5,375	17,92
6	23,834	0,792	2,64
9	23,298	0,536	1,79
<i>Yhteensä:</i>		<i>6,703</i>	<i>22,34</i>
Vakuumi 38			
Aika (min)	Näyte (g)	Poistuma (g)	Poistuma (%)
0	30,021		
3	24,831	5,19	17,29
6	23,73	1,101	3,67
9	23,004	0,726	2,42
<i>Yhteensä:</i>		<i>7,017</i>	<i>23,37</i>
Vakuumi 46			
Aika (min)	Näyte (g)	Poistuma (g)	Poistuma (%)
0	30,023		
3	23,237	6,786	22,60
6	21,942	1,295	4,31
9	21,004	0,938	3,12
<i>Yhteensä:</i>		<i>9,019</i>	<i>30,04</i>