



VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Joni Mannila

RIKINPOISTOLAITOKSEN ANALYYSIT
JA METTLER TOLEDO T5 -
TITRAATTORIN KÄYTTÖÖNOTTO

Tekniikka
2017

TIIVISTELMÄ

Tekijä	Joni Mannila
Työn nimi	Rikinpoistolaitoksen analyysit ja Mettler Toledo T5 - titraattorin käyttöönotto
Vuosi	2017
Kieli	Suomi
Sivumäärä	29 + liitteet
Ohjaaja	Pekka Stén

Tämä opinnäytetyö tehtiin Vaskiluodon Voima Oy:lle rikinpoistolaitoksen laboratorioanalyysien laadun varmistamiseksi. Laboratorion vuodelta 1993 peräisin oleva Metrohmin analyysilaitteisto uusittiin kesällä 2016 ja uuden Mettler Toledo T5:n käyttöönotto valmistui elokuussa. Laboratorioanalyysien tarkoituksena on varmistaa rikinpoistolaitoksen prosessin toimivuus.

Opinnäytetyöhön sisältyy kolme vaihetta. Ensimmäisessä osassa keskitytään rikinpoistolaitoksen prosessiin. Toisessa vaiheessa keskitytään Mettler Toledo T5 –titraattorin käyttöönottoon ja analyysimenetelmiin. Kolmas osio koostuu vertailuanalyyseistä uuden ja vanhan analyysilaitteiston välillä, laitteen toiminnan varmistamiseksi.

Rikinpoistolaitoksen analyyseissä analysoidaan savukaasupesurin lietettä ja jätevesiä. Analyyseissä käytetään useita erilaisia titrausmenetelmiä: happoemästitrausta, jodometristä redox-titrausta, saostustitrausta, kompleksometrista titrausta ja lisäksi standardilisäysmetodilla suoritettavia analyysejä. Kaikki analyysimenetelmät havaittiin käyttöönoton jälkeen toimiviksi ja uuden laitteen helpokäyttöisyyden vuoksi analyysien luotettavuus parantui vanhaan Methrohmin laitteeseen verrattuna.

Avainsanat: Ilmansuojeluteknikka, rikinpoistolaitos, jätevesi, liete, titraattori
titraus

ABSTRACT

Author	Joni Mannila
Title	Laboratory Analysis Made on the Flue-gas Desulphurization Plant and the Introduction of the New Mettler Toledo T5 Titrator
Year	2017
Language	Finnish
Pages	29 + Appendices
Name of Supervisor	Pekka Stén

This thesis was made as a commission for Vaskiluodon Voima Oy to ensure the quality of laboratory analysis made on the flue-gas desulphurization plant. The original laboratory analysis equipment from 1993, made by Metrohm, was renewed in summer 2016 and the introduction of the new Mettler Toledo T5 titrator completed in August. The purpose of the laboratory analysis is to ensure the operability of the flue-gas desulphurization process.

The thesis includes three parts. The first part focuses on the process of the flue-gas desulphurization plant. The second part focuses on the introduction of the Mettler Toledo T5 titrator and analysis methods. The third part consist of reference analysis made between the old and new titrator to ensure the operability of the analysis.

The laboratory analysis of the flue-gas desulphurization process were made on process slurry and waste water. Several different titrimetric analysis types were used: acid-base titration, iodometric redox titration, precipitation titration, complexometric titration and standard addition methods.

After the introduction of the new Mettler Toledo T5 titrator, every method functioned, and the reliability of the analysis also improved because of the accessibility of the new titrator.

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

1	JOHDANTO.....	7
2	VASKILUODON VOIMAN RIKINPOISTOLAITOS	8
	2.1 Savukaasujen jäähtytys ja jälkilämmitys	9
	2.2 Pesuri.....	10
	2.3 Vedenerotus kipsilietteestä	12
3	JÄTEVESIEN KÄSITTELY.....	14
	3.1 Jäteveden saostaminen	15
	3.2 Jäteveden flokkaus	15
4	METTLER TOLEDO T5 -TITRAATTORI	16
	4.1 Titrausparametrien ohjelmointi.....	16
5	TITRAUSREAKTIOT	18
	5.1 Happo-emästitraus	18
	5.2 Jodometrinen Redox-titraus	20
	5.3 Saostustitraus	22
	5.4 Kompleksometrinen titraus.....	23
	5.5 Standardilisäysmenetelmät ioniselektiivisillä elektrodeilla.....	25
6	VERTAILUTULOKSET TITRAATTORIEN VÄLILLÄ	27
	LÄHTEET.....	29

LIITTEET

LIITELUETTELO

LIITE 1. Karbonaattimäärityksen analyysiohjeet

LIITE 2. Karbonaattimäärityksen titrausparametrit

LIITE 3. Sulfiittimäärityksen analyysiohjeet

LIITE 4. Sulfiittimäärityksen titrausparametrit

LIITE 5. Kloridimäärityksen analyysiohjeet

LIITE 6. Kloridimäärityksen titrausparametrit

LIITE 7. Kalsium määrityksen analyysiohjeet

LIITE 8. Kalsium määrityksen titrausparametrit

LIITE 9. Kalium määrityksen analyysiohjeet

LIITE 10. Kalium määrityksen titrausparametrit

TYÖSSÄ ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

GAVO = Rikinpoistolaitoksen savukaasun jälkilämmitin

PIX-105 = Kemiran valmistama ferrisulfaattiliuos, jota käytetään jätevesilaitoksella saostusaineena.

TMT 15 = Trimerkapto-triatsiini-trinatriumsuola, jota käytetään jätevesilaitoksella raskasmetallien saostamisessa.

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö toteutettiin Vaskiluodon Voima Oy:n toimeksiantona Vaasan voimalaitoksella. Vaskiluodon voima on Pohjolan Voima Oy:n ja EPV Energia Oy:n tasaosuuksin omistama energian ja kaukolämmön tuotantoon keskittynyt yhtiö. Vaasan voimalaitos tuottaa vuosittain 900 – 1700 GWh sähköä ja yhteistuotannolla tuotettu kaukolämpö kattaa yli 60 % Vaasan kaupungin tarpeesta. Polttoaineina voimalaitos käyttää puubiomassaa, energiaturvetta ja kivihiiltä.

Kivihiilen käyttäminen polttoaineena edellyttää tehokasta savukaasujen puhdistusta sen poltossa vapautuvan rikkidioksidin vuoksi. Rikkipäästöjen minimoimiseksi Vaskiluodon Voima investoi vuonna 1993 Mitsubishin savukaasupesuriin, jonka toiminta perustuu märkäpesutekniikkaan. Prosessialkalina rikinpoistolaitos käyttää kalkkikiveä ja prosessin sivutuotteena syntyy vuositasolla 5 000 – 10 000 tonnia kipsiä. Rikinpoistolaitoksen prosessin toimivuutta valvotaan automaattisten mittausten lisäksi laboratorioanalyysillä. Laboratorioanalyysit suoritetaan savukaasupesurin lietteestä ja jätevesistä.

Laboratorioanalyysissä käytettävä laitteisto (titraattori ja ionimittari) on hankittu rikinpoistolaitoksen valmistuttua ja analyysien luotettavuuden vuoksi yritys investoi kesällä 2016 uuteen Mettler Toledo T5 -titraattoriin. Uuden laitteen käyttöönotto vaati analyysimenetelmien ohjelmoinnin ja niiden toiminnan varmistamisen. Käyttöönottoprosessissa hyödynnettiin vanhojen laitteiden ohjausparametreja ja Mettlerin menetelmätietokantaa. Analyysimenetelmien toimivuutta tutkittiin vertailemalla vanhalla ja uudella laitteella saatuja tuloksia.

2 VASKILUODON VOIMAN RIKINPOISTOLAITOS

Vaskiluodon Voima Oy on EPV Energia Oy:n ja Pohjolan Voima Oy:n omistama yhtiö, jonka voimalaitokset sijaitsevat Vaasassa ja Seinäjoella. Voimalaitoksilla tuotetaan sähköä ja kaukolämpöä. Vaasan voimalaitoksessa tuotetaan sähköä 900–1700 GWh vuodessa ja polttoaineina käytetään kivihiihtä, energiaturvetta, puu-biomassaa ja kierrätyspuuta.

Vaasan voimalaitos on tehnyt mittavia ympäristöinvestointeja 1990-luvulla, jolloin rakennutettiin rikinpoistolaitos, joka poistaa yli 90 % savukaasujen rikkidioksidipäästöistä. Tämän lisäksi siirryttiin käyttämään modernia polttotekniikkaa sekä sähkösuotimia. Rikinpoistolaitoksen toiminta perustuu märkäpesutekniikkaan, jossa käytetään kalkkikiveä prosessialkalina. Rikinpoistoprosessissa syntyy lopputuotteena kipsiä 5 000–10 000 tonnia/a, josta 100 % menee hyötykäyttöön. /1/

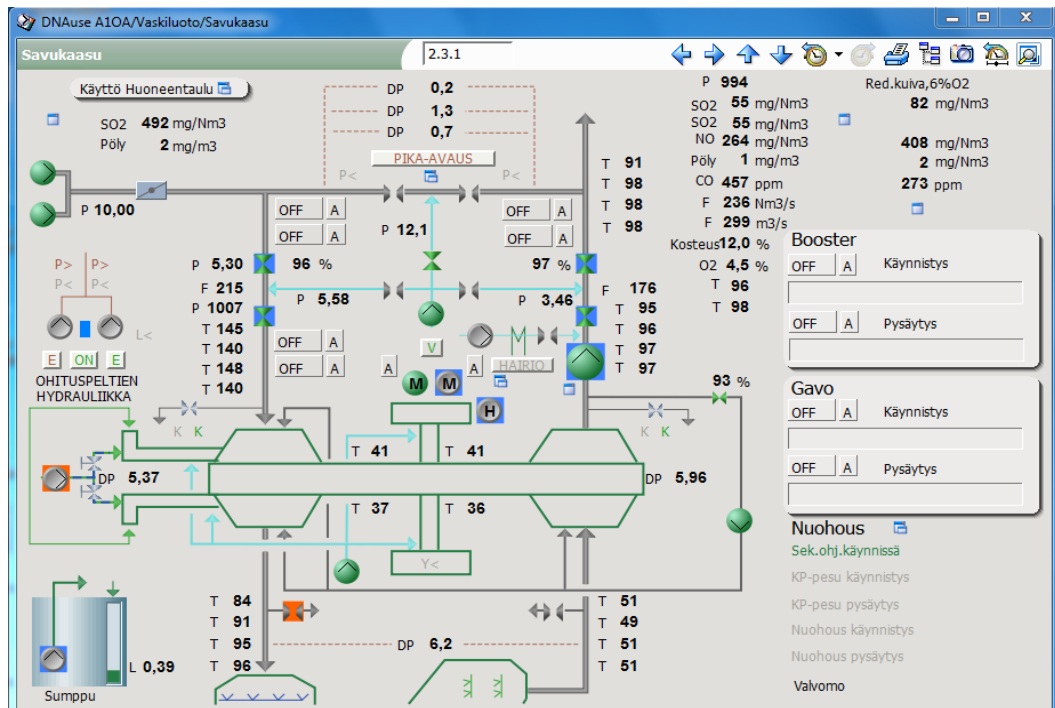
Vaskiluodon Voiman Vaasan voimalaitoksen vuonna 1993 valmistuneen rikinpoistolaitoksen (Kuva 1) on toimittanut FLS-Miljö ja sen on valmistanut japanilainen Mitsubishi. Rikinpoistolaitoksen toiminta perustuu märkäpesutekniikkaan ja se käyttää prosessialkalinaan kalkkikiveä. Sivutuotteena syntyy hyötykäyttöön soveltuvaa kipsiä. /1/



Kuva 1. Vaasan voimalaitosalue, jossa rikinpoistolaitos vasemmalla oleva ruskea rakennus. /1/

2.1 Savukaasujen jäähditys ja jälkilämmitys

Tuotannossa syntyvä savukaasu johdetaan rikinpoistolaitokselle kattilarakennuksen savukaasupuhaltimien avulla. Kuuma savukaasu johdetaan GAVO:oon (Kuva 2), jossa kuuma savukaasu jäähdytetään ennen siirtymistä itse savukaasupesuriin. Savukaasu luovuttaa osan lämmöstään GAVO:n elementteihin, jotka lämmitettyään siirtyvät mekaanisesti GAVO:n vastakkaiselle puolelle, jossa ne lämmittävät pesurilta johdettavaa puhdistettua savukaasua. GAVO:n puhdas ja likainen puoli erotetaan toisistaan puhaltimen ja putkikanavien avulla. Puhdistettua ja lämmitettyä savukaasua johdetaan GAVO:n elementteihin, jolloin likaisen ja puhtaan puolen välille muodostuu eräänlainen kaasuseinämä. GAVO:n puhdistus hoidetaan paineilmanuohouksen tai tarvittaessa korkeapainevesipesun avulla. /2/



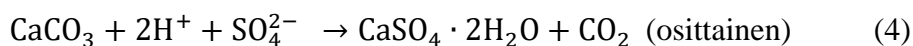
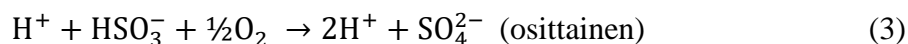
Kuva 2. Savukaasun jäähdytys ja jälkilämmitys GAVO:ssa.

2.2 Pesuri

Savukaasupesurin yläosassa on pesuritorni ja alaosassa reaktiosäiliö. Jäähdytetty savukaasu johdetaan GAVO:lta pesuritornin yläosaan, jossa se joutuu kosketuksiin kalkkilietteen kanssa. Kalkkiliete pumpataan tornin yläosaan kuormituksesta riippuen 2 – 6 kiertopumpun avulla. Pumppuja tulee olla käytössä vähintään kaksi, jolloin lietteen kierrätys on riittävää ja kalkkiliete leviää pesurin kennostoihin tasaisesti tehostaen pesuriprosessia. Rikinpoistolaitoksen prosessikaavio on esitetty kuvassa 3. /2/

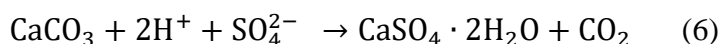
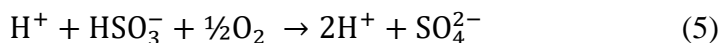
Pesuritornin alaosasta kaasu johdetaan pisaranerottimelle, jossa suurin osa kaasun sisältämästä kosteudesta ja kiintoaineesta poistuu ja palautuu pesurin säiliöön. Puhdistettu kaasu johdetaan takaisin GAVO:oon, jossa kaasu lämmitetään vähintään 80-asteiseksi ennen sen puhaltamista poistokanavien kautta piippuun. /2/

Pesuritornissa tapahtuvat seuraavat kemialliset reaktiot:



H_2O reagoi SO_2 :n kanssa, jolloin syntyy rikkihapoketta (1). Rikkihapoke protolysoituu vetysulfiitti-ioniksi ja vetyioniksi (2). Kun HSO_3^- hapettuu osittain kaasussa olevan hapen vaikutuksesta rikkihapoksi, laskee lietteen pH. Lietteessä reagoiva CaCO_3 neutraloi osan rikkihaposta (4), jolloin pH puolestaan nousee. Hapetuksen loppuunsaattamiseksi hapetussäiliöön puhalletaan ilmaa.

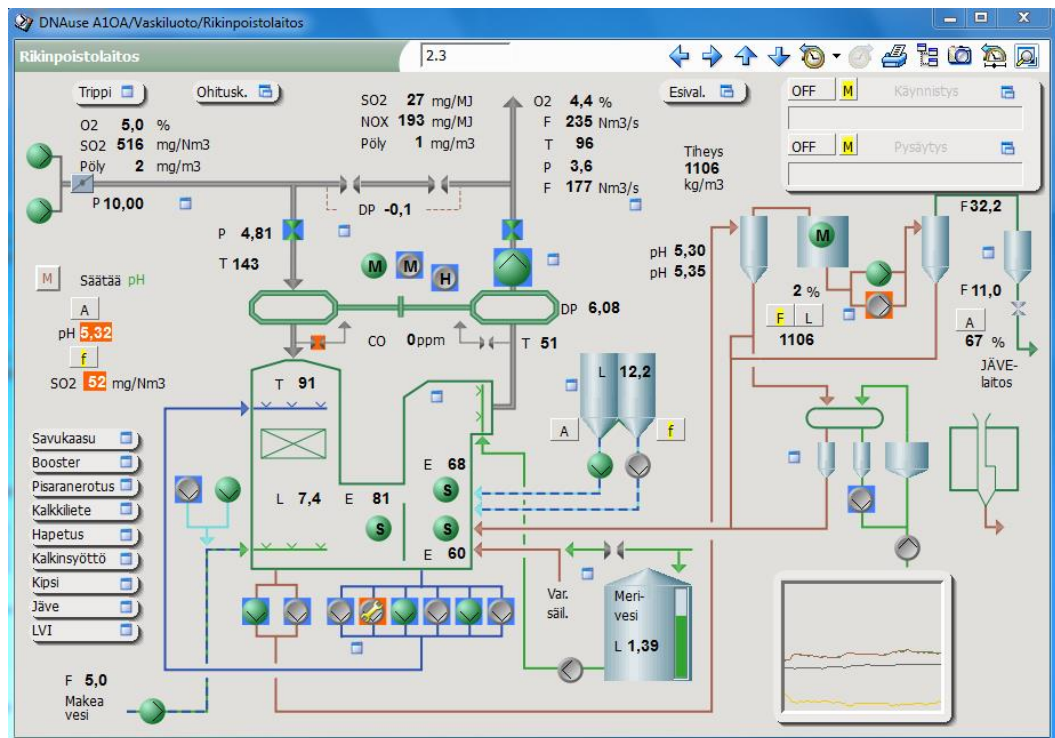
Pesurin säiliössä jatkuvat seuraavat reaktiot:



Lietteessä jäljellä oleva osa HSO_3^- :a hapettuu rikkihapoksi (5). CaCO_3 neutraloi rikkihapon, ja kalkkikivi johdetaan säiliön alaosan neutralointiosaan. Näin syntyy lähes täydellinen kalkkikivijauheen ja rikkidioksidin muuntuminen kipsiksi (6). Prosessiin syötettävän kalkkikiven määrä riippuu savukaasujen ja rikkidioksidin määrästä. Kalkkikiven syöttöä säädellään valvomosta rikinpoistolaitoksen ulostulon SO_2 -pitoisuuden ja kalkkilietteen pH:n perusteella. /2/

Kalkkilietteen ominaisuuksia valvotaan vähintään kerran viikossa tehtävillä rikinpoistolaitoksen laboratorioanalyysillä. Rikinpoistolaitoksen automaattitoimiset pH- ja tiheysmittarit kalibroidaan analyysien perusteella. Lisäksi laboratoriossa

tarkkaillaan pesuriprosessin toimivuutta analysoimalla lietteen rikkiatrioksidi- ja kalsiumyhdisteiden pitoisuuksia.

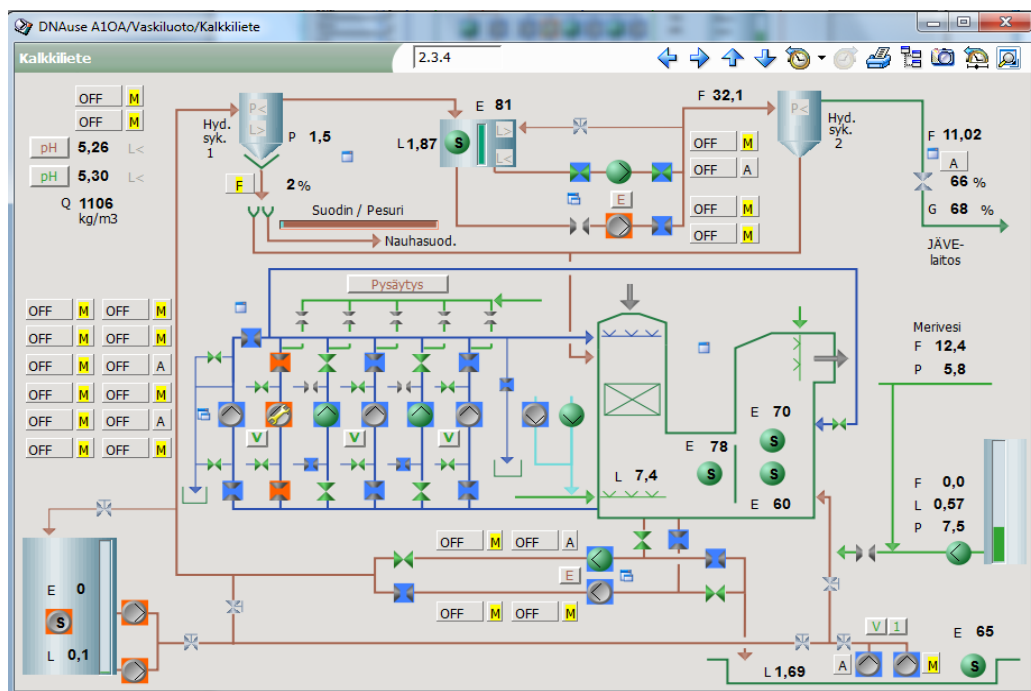


Kuva 3. Rikkipoistolaitoksen prosessikaavio.

2.3 Vedenerotus kipsilietteestä

Kipsin erottamisen käynnistyessä kipsiliete pumpataan pesurista poistopumppujen avulla vedenerotusjärjestelmään (Kuva 4). Kipsilietteen kiintoainepitoisuus pyritään pitämään pesurissa 20 painoprosentissa, jolloin sen vesipitoisuus saadaan nauhasuodattimella 10 painoprosenttiin tai sen alle. Kipsiliete pumpataan aluksi ensimmäiseen hydrosykloniin, jossa liete jakaantuu paksuun ja ohueen lietteeseen. Paksu liete johdetaan suoraan nauhasuodattimelle, jossa se kuivataan ja pestään

kahteen kertaan. Hydrosyklonista ylivuotava ohut liete johdetaan syöttösäiliön kautta toiseen hydrosykloniin, jossa siitä erottuvat suuremmat aineosat keräytyvät pohjalle. Pohjalle kertyneet ainesosat johdetaan takaisin pesuriin. Ylivuotava ohut liete johdetaan jätevedenpuhdistukseen sen sisältämien hienojakoisten epäpuhtauksien kuten silikaattien ja lentotuhkan vuoksi. Kuivattu kipsi puretaan hihnakuljettimille, jotka siirtävät sen kipsisäiliöön. /2/

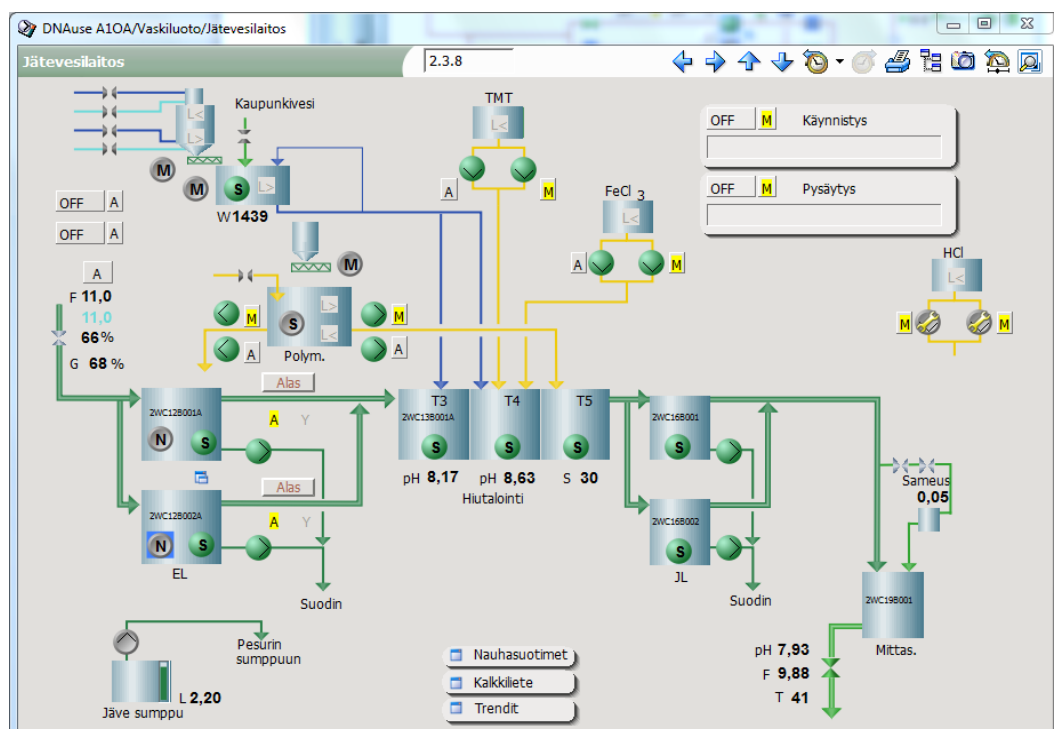


Kuva 4. Kalkkilietteen käsittely ja vedenerotus hydrosykloneilla.

3 JÄTEVESIEN KÄSITTELY

Jätevedenkäsittelylaitokselle (Kuva 5) tulevan jäteveden liukenemattomien kiintoaineiden määrä on noin 25 g/l, mikä koostuu pääasiassa kalsiumsulfaattista, kalsiumkarbonaatista, piin oksideista sekä lentotuhkasta. Jätevedenkäsittelylaitoksen ulostulolämpötila on alle 50 °C, pH noin 7 ja liukenemattomien kiintoaineiden määrä alle 30 mg/l. /2/

Rikinpoistolaitokselta tuleva jätevesi virtaa noin 8 m³/h siihen lisättävän polymeerin kanssa esilamellierottimille, joissa suurin osa liukenemattomista kiintoaineista poistuu flokkulaation myötä. Laskeutunut liete pumpataan nauhasuodattimille, joissa se kuivataan ja siirretään poistolavalle. Polymeeriliuos valmistetaan erillisessä sekoitussäiliössä. /2/



Kuva 5. Jätevesilaitoksen prosessikaavio.

3.1 Jäteveden saostaminen

Esilamellierottimista jätevesi virtaa neutralointisäiliöön pH-säätöön, jonka tarkoituksena on saada jätevesi saostamisen kannalta optimaaliselle pH-tasolle. Tällöin pH on noin 8–9. Kalsiumhydroksidi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on varastoituna siilossa ja siitä valmistetaan erillisessä sekoitussäiliössä $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pitoisuudeltaan 10 %:sta kalkkimaitoa neutralointisäiliöön. Kalsiumhydroksidin lisäämisen ansiosta sulfaattiylijäämä saostuu tehokkaammin ja raskasmetallipitoisuudet vähenevät merkittävästi. Kromi, nikkeli, mangaani, kupari ja sinkkipitoisuudet pienenevät jopa sadasosaan. /2/

Sulfidisaostus tapahtuu annostelemalla säiliöön TMT:tä, joka on raskasmetallien saostamiseen käytetty orgaaninen sulfidiyhdiste. Käyttövalmis liuos on pitoisuudeltaan 15 %. Saostukseen käytetään myös PIX-105-liuosta. Saostuksen avulla myös sulfidiylijäämä poistuu säiliöstä liukenemattomana ferrisulfidina. /2/

3.2 Jäteveden flokkaus

Flokkausaine PIX-105 ja polymeeri lisätään jätevedenkäsittelyyn, jotta kiintoaine olisi mahdollisimman helppo erotella jätevedestä. Raskasmetallisaostuksen jälkeen tuloksena on 1–2g kiintoainetta / l. Jäteveden suodatuksessa syntyvistä kiintoaineista 4–8 % on raskasmetalleja ja loput kipsiä. /2/

Saostettua raskasmetallilietettä sisältävä jätevesi johdetaan jälkilamellierottimille, joissa flokkulaatioissa syntynyt flokki laskeutuu altaiden pohjalle ilman ulkoista voimaa. Altaiden pohjalle kertynyt liete pumpataan nauhasuodattimeen, josta suodinkakku puretaan lavalle poistoa varten. Puhdistettu jätevesi virtaa laskeutusaltaaseen ja myöhemmin mereen. /2/

4 METTLER TOLEDO T5 -TITRAATTORI

Mettler Toledo T5 -titraattori kuuluu sveitsiläisen Mettlerin uuteen vuonna 2016 lanseerattuun Titration Excellence -tuotesarjaan. Titraattorin perusmalli koostuu titraattoriyksiköstä ja kosketusnäytöllä toimivasta ohjausmoduulista. Ohjausmoduulissa on laadukas värinäyttö ja erityisenä lisänä titrauksen edistymistä indikoiva merkkivalo. Standardimallin titrausyksikkö koostuu itse titraattorin lisäksi näytemoduulista, jossa on propellisekoitin. Titraattorissa on vaihtoehtona myös sisäänrakennettu magneettisekoitin. Näyteastioina titraattorissa käytetään Mettlerin omia 150 ml muovisia näyteastioita, jotka kiinnitetään näytemoduuliin painamalla. Erityisen helppoa analyysien suorittamisesta tekee laitteen tarjoama yhdellä napinpainalluksella toimiva titraus, jossa käynnistetään haluttu analyysimenetelmä ohjausmoduulin pikakuvakkeesta. Analyysimenetelmät ja niiden tulokset tallennetaan usb-tikulle niiden mahdollista myöhempää käyttöä varten.

Titraattorissa käytettävät byretit ja elektrodit toimivat Plug&Play-toimintaperiaatteella, joka eliminoi inhimillisten virheiden mahdollisuuden analyyseissä. Byretteihin ja elektrodeihin tallennetaan ohjelmoinnin yhteydessä tieto siitä, missä analyyseissä niitä käytetään. Titraattori tunnistaa tämän informaation perusteella kytketyt instrumentit ja antaa niistä ilmoituksen ohjausmoduuliin. Tämän vuoksi titrauksessa on mahdotonta käyttää esimerkiksi väärää titranttia.

Titraattoriin on saatavilla laaja valikoima erilaisia lisäinstrumentteja, kuten automaattitoimisia näytteenvaihtajia, tulostin ja erillisiä titrausyksiköitä. Lisäksi laite on mahdollista kytkeä tietokoneeseen erillisen LabX-sovelluksen avulla. Vaskiluodon Voiman vähäisempien näytemäärien vuoksi titraattorin perusmalli kattaa yrityksen tarpeet. /3–4/

4.1 Titrausparametrien ohjelmointi

Jokainen titraus vaatii toimiakseen oikeanlaiset ohjausparametrit laitteeseen. Näiden parametrien perusteella laite suorittaa esimerkiksi oikeansuuruiset titraus-

liuoksen lisäykset ja elektrodi tulkitsee muutoksia pH:ssa tai potentiaalissa oikealla tavalla. Titrausmenetelmien ohjelmoinnin perustana on Mettler Toledon verkkosivustolta löytyvä kattava menetelmätietokanta. Tietokannasta löytyy lähes kaikkiin käyttösovellutuksiin löytyvät valmiit menetelmät. Erilaisia käyttökohteita ovat esimerkiksi lääke-, kemian-, elintarvike- ja kaivosteollisuus sekä ympäristöanalytiikka. /4/

Lähes kaikki menetelmät vaativat kuitenkin muutoksia johtuen siitä, että menetelmät haluttiin pitää yksinkertaisuuden vuoksi samankaltaisina kuin vanhalla laitteella. Suurimpia muutoskohteita olivat laskukaavat, joihin syötettiin esimerkiksi näytteiden laimennukset valmiiksi. Menetelmiä kokeiltiin rinnan vanhalla ja uudella titraattorilla ja havaittiin niiden toimivan lopulta oikein. Apuna ohjelmoinnissa käytettiin vanhan laitteen ohjausparametreja ja keskusteltiin Mettlerin edustajan kanssa.

Tärkeimpiä parametreja titrauksissa ovat titrantin lisäämisnopeus, määritetty muutos pH:ssa ja odotusajat ennen titrauksen jatkumista. Titrantin lisäämistilavuus asetetaan laitteeseen minimi- ja maksimiarvoilla (ml) sekä määritetään, onko lisääminen monotonista eli tasaista vai dynaamista, jolloin voidaan määrittää titranttilisäys aluksi tilavuudeltaan isommaksi ja lähellä päätepistettä pienemmäksi. Määritetty muutos pH:ssa on titrauksen päätepisteen kriteeri, jonka mukaan laite päättää titrauksen. Odotusajat titranttilisäysten välillä määrittävät miten kauan mitatun potentiaalin tai pH:n tulee pysytellä tietyllä tasolla ennen titrauksen jatkumista. Muita parametreja ovat mm. näytteen sekoitusnopeus ja titrauksen päättämisen kriteeri, mikäli päätepistettä ei löydy. Titraus voidaan määrittää päätymään esimerkiksi tiettyyn tilavuuteen, jolloin titraus päättyy ennen kuin näyteastia täyttyy. /5/

5 TITRAUSREAKTIOT

Rikinpoistolaitoksen prosessin ja jätevesilaitoksen analyyseissä on käytössä monen tyyppisiä titrauksia. Näitä ovat happo-emästitraus, redoxtitraus, saostustitraus ja kompleksometrinen titraus. Lisäksi osa analyyseistä suoritetaan standardilisäysmenetelminä, joita seurataan ioniselektiivisillä elektrodeilla.

5.1 Happo-emästitraus

Rikinpoistolaitoksen lietteestä ja kipsistä suoritettava jäännöskarbonaattimääritys (Liite 1) on esimerkki happo-emästitrauksesta, jossa vahva emäs (0,1N NaOH) neutraloi vahvan hapon (0,1N HCl). Kyseinen titraus on päätepidetitraus, jossa käytetään dynaamista titrausliuoksen lisäystä (titrausparametrit liitteessä 2). Tällaisessa tapauksessa titrauksen teoreettinen päätepidete on pH 7:ssä. pH muuttuu titrauksen alkaessa hitaasti, mutta päätepideten lähestyessä se nousee nopeasti (Kuva 7). Jäännöskarbonaattimääritys perustuu siihen, että näytteen sisältämä jäännöskarbonaatti neutraloi osan näytteeseen lisättävästä (50 ml) 0,1N suolahaposta (Kaava 7). Jäljelle jäänyt suolahappo titrataan 0,1N natriumhydroksidilla. Näytteessä oleva hiilidioksidi poistetaan keittämällä näytettä happolisäyksen jälkeen. Titrauksessa käytettävä pH-elektrodi kalibroidaan ennen määrittystä alueelle pH 4-7 laitteelle ohjelmoidulla menetelmällä. /6-7/



Titraattori laskee jäännöskarbonaattipitoisuuden kaavalla 8.

$$\frac{(50-VEQ)*0,5005}{m} * 10 \quad (8)$$

missä 50 on HCl:n lisäys (ml)

VEQ on NaOH-kulutus titrauksessa (ml)

m on näytetilavuus (10 ml)

10 on kerroin, jolla tulos oikeaan muotoon (0,1% on 1g karbonaattia)

0,5005 on kerroin, joka on johdettu kaavasta 9

$$\frac{0,1 \cdot 100,09 \cdot 100}{1000 \cdot 2} \quad (9)$$

missä 0,1 on NaOH:n konsentraatio (mol/l)

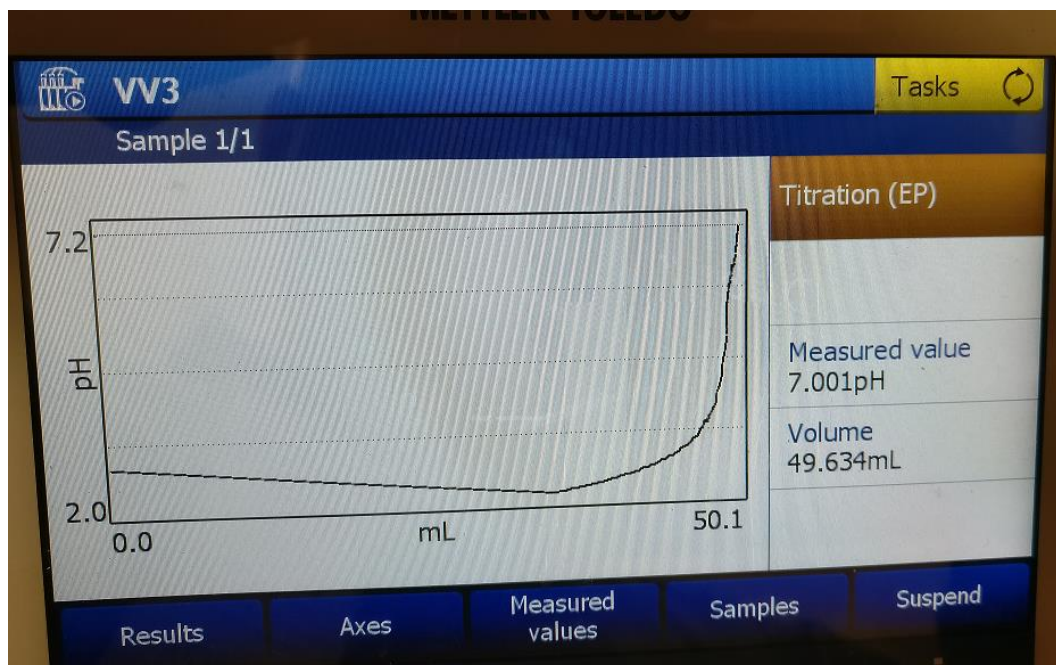
100,09 on CaCO₃:n moolimassa (g/mol)

100 on kerroin (100%)

1000 on muutoskerroin (ml)

2 on CaCO₃:n hapetusluku

/7/

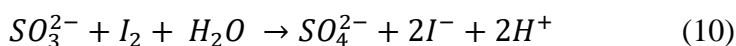


Kuva 6. Jäännöskarbonaattimäärityksen happo-emästitrauksen titrauskäyrä.

5.2 Jodometrinen Redox-titraus

Jodometrinen titraus on eräänlainen hapetus-pelkistytitraus, joka perustuu jodin ja pelkistimen (natriumtiosulfaatti) väliseen reaktioon. Vaskiluodon voimalaitoksella jodometrinen titraus on käytössä rikinpoistolaitoksen sulfiittimäärityksessä (Liite 3) Sulfiittipitoisuus kertoo, miten paljon sulfiitista on jäänyt hapettumatta sulfaatiksi (Kaava 10).

0,1N jodiliuos valmistetaan liuottamalla 25g kaliumjodidia 40 ml tislattua vettä, jonka jälkeen lisätään 12,7g jodia. Jodin liuettua täysin laimennetaan liuos litraksi. Pelkistimenä ja tässä tapauksessa titrausliuoksena käytetään 0,1N natriumtiosulfaattia. Jodi-jodidi -liuoksen pelkistymispotentiaali riippuu pH:sta. Mikäli liuoksen pH on yli 8, reagoi jodi hydroksidi-ionien kanssa muodostaen jodidia ja erittäin epävakaa hypojodihapoketta. Tämän vuoksi sulfiittimäärityksessä näytteeseen lisätään 5N suolahappoa. Ennen varsinaista titrausta jodi- ja tiosulfaattiliuoksen vahvuudet tarkistetaan titraattorin tarkistusmenetelmällä. Huomiona on myös suorittaa titraukset heti jodiliuoksen lisäämisen jälkeen, jotta näyte ei reagoi hapen kanssa. /6/



Jodiliuoksen pitoisuus määritetään titer-määrityksellä. Määrityksessä otetaan 30 ml tislattua vettä, lisätään 10 ml 5N suolahappoa, jonka jälkeen näytteeseen lisätään 10 ml jodililiuosta ja titrataan natriumtiosulfaatilla. Natriumtiosulfaatin pitoisuus oletetaan 0,1N:ksi. Laite tallentaa tiosulfaattikulutuksen auxiliary value -kenttään, josta se ottaa tiedon itse sulfiittimääritykseen (titrausparametrit liitteessä 4). Sulfiittimäärityksen titrauskäyrä on esitetty kuvassa 8.

Sulfiittipitoisuuden laite laskee kaavalla 11

$$\frac{(H-VEQ)*4001}{m} \quad (11)$$

missä H on auxiliary value (tiosulfaattiliuoksen kulutus titer-määrittämissä ml)

VEQ on tiosulfaattiliuoksen kulutus sulfiittimäärittämissä (ml)

m on näytetilavuus (ml)

4001 on kerroin, joka on johdettu kaavasta 12

$$\frac{0,1*126,037*0,635*1000}{2} \quad (12)$$

missä 0,1 on Tiosulfaattiliuoksen konsentraatio (mol/l)

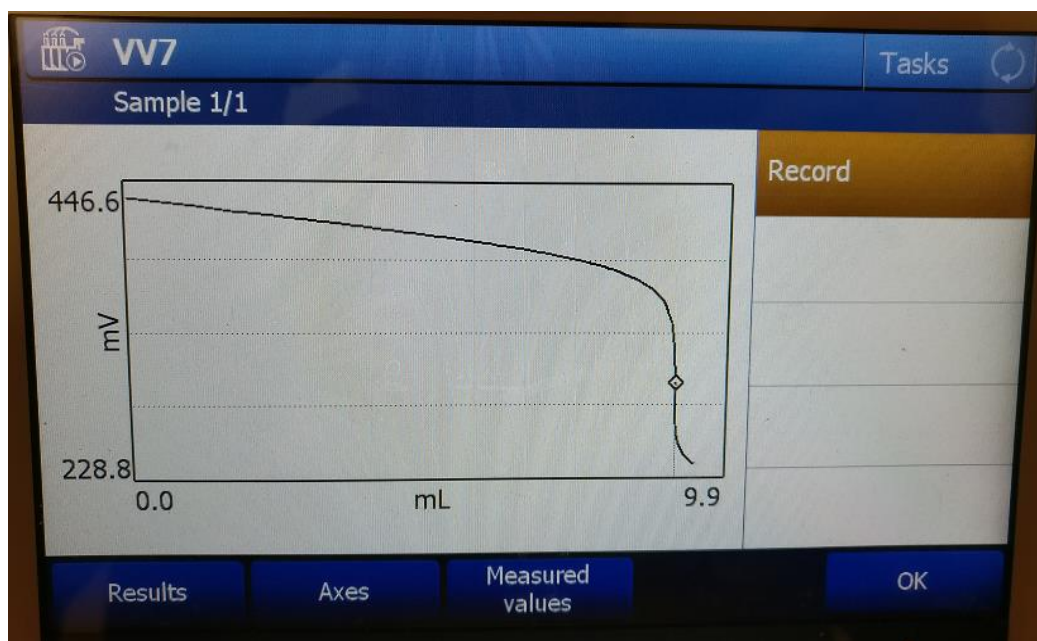
126,037 on Natriumsulfiitin moolimassa (g/mol)

0,635 on muutoskerroin Na₂SO₃:sta SO₃:ksi

1000 on laatumuunnoksen kerroin (ml)

2 on Natriumsulfiitin hapetusluku

/8/

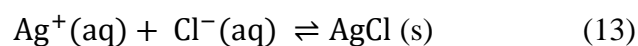


Kuva 7. Sulfiittimäärittämissen redox-titrauksen titrauskäyrä.

5.3 Saostustitraus

Saostustitraus on titrausmenetelmä, joka perustuu ioniyhdisteiden erilaisiin vesiliukoisuuksiin. Vaskiluodon laboratoriossa menetelmää käytetään kloridimäärittämisessä, joka tehdään rikinpoistolaitoksen lietteestä, jätevesistä ja sivutuotteena syntyvästä kipsistä (Liite 5). Kloridipitoisuus on peräisin hiilestä ja merivedestä. Kipsin kloridipitoisuutta pyritään pienentämään pesemällä sitä vesijohtovedellä. Lietteen kloridipitoisuuden tulee olla alle 25 g/l ja kipsin alle 100 mg/l.

Hopeanitraatti lienee yleisin saostustitrauksessa käytettävä titrausliuos. Hopeanitraatti muodostaa kloridi-ionin kanssa hopeakloridia (Kaava 13), joka ilmenee valkoisena sakkana. Emäksisyyden vuoksi laboratorion kloridimäärittämisissä käytetään myös kloridivapaata typpihappoa, jotta pH saadaan sopivalle alueelle. Titrausliuksena käytettävä hopeanitraatti on 0,1N:sta ja typpihappo 2N:sta. Kipsin kloridimäärittämisessä näytteeseen lisätään myös 10 tippaa 30 % vetyperoksidia häiritsevän sulfiitin hapettamiseksi. Kloridimäärittäystä seurataan hopeaselektiivisellä elektrodilla (titrausparametrit liitteessä 6). Kloridimäärittäksen titrauskäyrä on esitetty kuvassa 9. /6, 9/



Laite laskee kloridipitoisuuden kaavalla 14

$$\frac{\text{VEQ} \cdot 0,1 \cdot 35,45 \cdot 1000}{m} \quad (14)$$

missä VEQ on hopeanitraatin kulutus (ml)

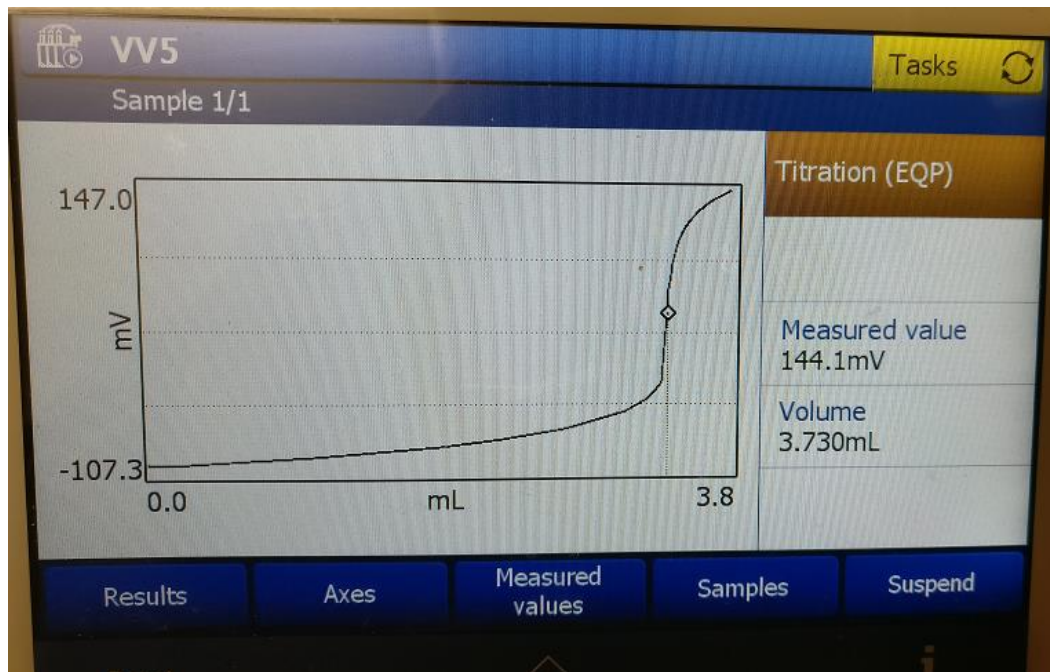
0,1 on hopeanitraatin konsentraatio (mol/l)

35,45 on kloridin moolimassa (g/mol)

1000 on laatumuunnos (ml)

m on näytetilavuus (ml)

/9/



Kuva 8. Kloridimäärityksen saostustitrauksen titrauskäyrä.

5.4 Kompleksometrinen titraus

Esimerkki kompleksometrisestä titrauksesta on rikinpoistolaitoksen lietteestä suoritettavat liuennep- ja kokonaiskalsiumin määritykset (Liite 7). Kalsiumia on sitoutunut lietteessä olevaan karbonaattiin ja sulfaattiin. Liuennep kalsiumin määrittäminen suoritetaan suoraan suodatetusta lietteestä, mutta kokonaiskalsiumin määrittämisessä liettä keitetään 1:1 suolahapossa, johon lisätään myös 1:1 vetyperoksidia häiritsevän sulfiitin poistamiseksi. Ennen määrittäystä keitetty liete suodatetaan ja laimennetaan 25ml mittapulloon suodatuksesta jäänyttä sakkaa pesten. Näytteisiin lisätään myös puskuriliuosta, joka on valmistettu 0,1N asetylasetonista ja 0,2N TRISHydroksidimetylaminometaanista ja säädetty pH-arvoon 8,5. Titrauksessa on käytössä kalsiumselektiivinen elektrodi.

Kompleksometrisissä titrauksissa titrantina toimii yleensä EDTA eli etyleenidiaminitetraetikkahappo. Vaskiluodon laboratoriossa käytössä on 0,1N EDTA

Titriplex 3. EDTA:n toiminta perustuu sen kykyyn muodostaa komplekseja tutkitavan kationin (Ca^{2+}) kanssa. Titraattori laskee kalsiumpitoisuuden EDTA:n kulutuksen perusteella havaittuaan titrauksen käännepisteen (titrausparametrit liitteessä 8). Kalsium määrityksen titrauskäyrä on esitetty kuvassa 10. /6, 9, 10/

Laite laskee kalsiumpitoisuuden kaavalla 15.

$$\frac{Q \cdot C}{m \cdot d} \quad (15)$$

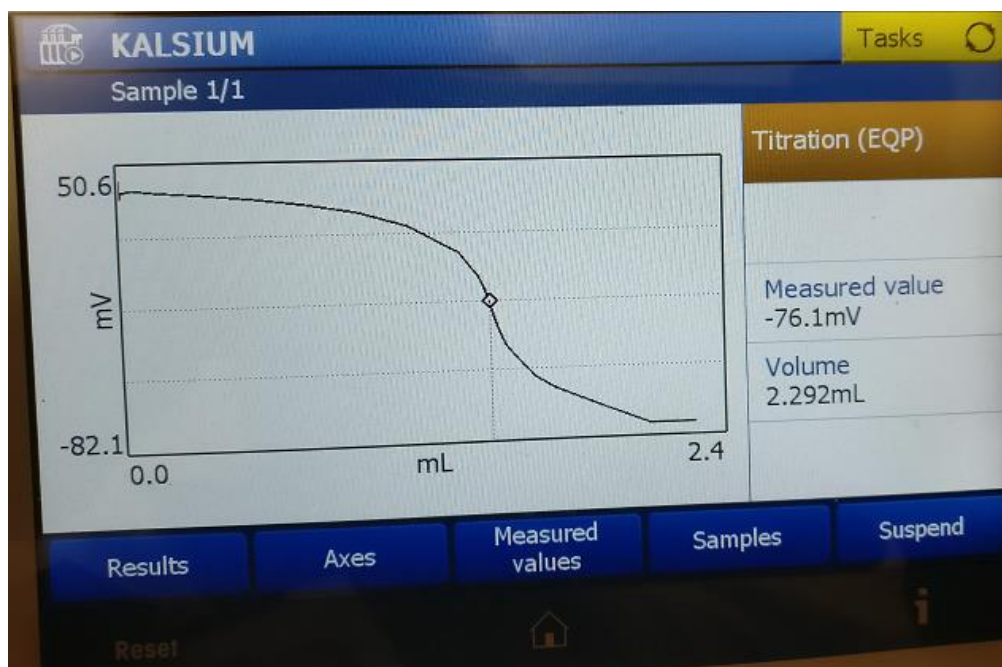
missä Q on EDTA:n kulutus (ml)

C on EDTA:n konsentraatio (mol/l)

m on nätetilavuus (ml)

d = näytteen tiheys (1 g/ml)

/9/



Kuva 9. Kalsiumin määrityksen kompleksometrisen titrauksen titrauskäyrä.

5.5 Standardilisäysmenetelmät ioniselektiivisillä elektrodeilla

Rikinpoistolaitoksen jätevesistä tehtävissä natrium, fluoridi ja kalium määrittämisessä käytetään standardilisäysmenetelmää, jota seurataan ioniselektiivisellä elektrodilla (Liite 9). Ioniselektiivisen elektrodin lisäksi määrittämisessä käytetään vertailuelektrodeja. Standardilisäysmenetelmässä näytteeseen lisätään pieniä ja tunnettuja määriä titranttina toimivaa määritettävän ionin standardiliuosta, ja laite mittaa lisäyksen aiheuttaman potentiaalimuutoksen kaavan 16 avulla. Kalium määrittämisen suora on esitetty kuvassa 11. /6, 12, 13/

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (16)$$

Missä E on potentiaali (mV)

E^0 on normaalipotentiaali (mV)

R on yleinen kaasuvakio (J/(mol*K))

T on lämpötila (K)

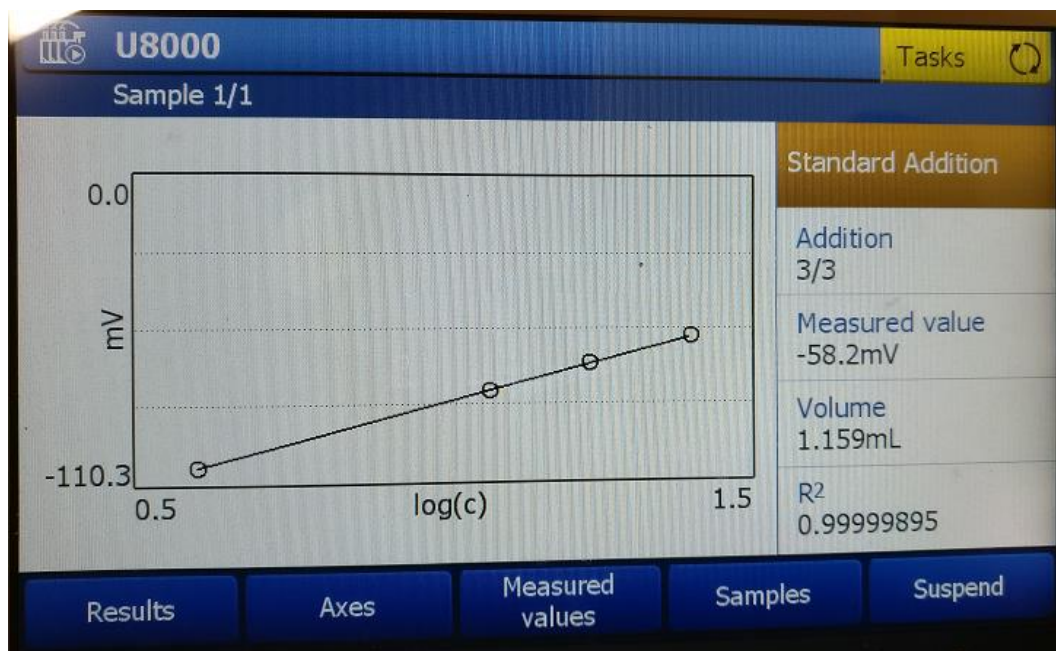
n on ainemäärä (mol)

F on Faradayn vakio (C/mol)

Q on reaktion tasapaino

/6/

Vaskiluodossa suoritettavissa määrittämisissä lisäyksiä tehdään kuhunkin näytteeseen kolme kappaletta, joiden perusteella laite laskee näytteen ionikonsentraation. Laite ottaa laskuissa huomioon elektrodille kalibroinnin yhteydessä määritettävän kulmakertoimen. Titrausparametrit esitetty liitteessä 10.



Kuva 10. Kaliumin standardilisäysmenetelmän suora.

6 VERTAILUTULOKSET TITRAATTORIEN VÄLILLÄ

Käyttöönoton yhteydessä suoritettiin vertailuanalyysjä vanhan Metrohmin laitteen ja uuden Mettlerin välillä. Vertailuanalyysit pystyttiin suorittamaan rinnakkain kloridi-, jäännöskarbonaatti- ja kalsiumanalyysistä. Näistä rinnakkaisia analyysejä on tehty 20 ja laskettu niiden keskiarvo. Muiden analyysien vertailutulokset perustuvat laitteilla suoritettujen analyysien vuosikeskiarvoon. Kaikkia analyysejä ei voitu rinnakkain vertailla, sillä vanha Metrohmin standardilisäysmenetelmiin käytetty yksikkö hajosi samaan aikaan, kun uusi laite tilattiin. Lisäksi sulfiittimäärityksen vertailut ovat vuosikeskiarvona, sillä laitetoimittaja lähetti aluksi menetelmään sopimattoman elektrodin. Vertailuanalyysien tulokset esitetään taulukoissa 1 ja 2.

Taulukko 1. Käyttöönoton yhteydessä tehdyt vertailuanalyysit.

Analyysi	Metrohm	Mettler
Kloridi kipsi (mg/l)	8,66	8,35
Kloridi likainen jätevesi (mg/l)	3332	3575
Kloridi puhdistettu jätevesi (mg/l)	3350	3330
Jäännöskarbonaatti kipsi (%)	0,25	0,25
Jäännöskarbonaatti liete (g/l)	1,5	1,6
Liennut kalsium (mg/l)	630	614
Kokonaiskalsium (g/l)	26,8	26,1

Taulukko 2. Vertailua vuosittaisien keskiarvojen avulla.

Analyysi	Metrohm (2016)	Mettler (2017)
Fluoridi liete (mg/l)	16	15,5
Fluoridi likainen jätevesi (mg/l)	19,13	16,6
Fluoridi puhdistettu jätevesi (mg/l)	13,6	15,2
Sulfiitti liete (mg/l)	28,5	17,31
Natrium likainen jätevesi (mg/l)	2803	5526,4
Natrium puhdistettu jätevesi (mg/l)	2531	5093,2
Kalium likainen jätevesi (mg/l)	-	464
Kalium puhdistettu jätevesi (mg/l)	-	275

Tuloksia tarkkailtaessa ensimmäinen havainto on se, että analyysitulokset ovat rinnakkain lähellä toisiaan. Isoimmat erot ovat sulfiitissa ja natriumissa. Sulfiittipitoisuus vaihtelee viikoittain hyvin paljon johtuen prosessin vaihtelusta. Ajoittain sulfiittia ei löydy analyyseissä ollenkaan, kun taas ajoittain sitä on jopa yli 100 mg/l. Pitoisuuden vaihtelu riippuu muun muassa energian ja kaukolämmön tuotannossa käytettävän kivihiilen rikki- ja natriumpitoisuudesta ja käytettävän kivihiilen määrästä. Natriumpitoisuuksien ero on selitettävissä Metrohmin elektrodin pitkällä käyttöiällä.

Analyysitulosten ja vajaan vuoden käyttökokemuksen perusteella Mettleriin ohjelmoidut analyysimenetelmät on todettu toimiviksi ja analyysien luotettavuus on hyvä. Uusi titraattori on helpottanut laboratoriotyöskentelyä merkittävästi sen yksinkertaisen käyttöliittymän ja luotettavuuden ansiosta.

LÄHTEET

/1/ Vaskiluodon Voiman verkkosivusto. Viitattu 12.1.2017. <http://www.vv.fi/>

/2/ FLS-Miljön Vaskiluodon Voiman Rikinpoistolaitoksen käyttö- ja huolto-ohje (1993)

/3/ Mettlerin verkkosivusto <http://www.mt.com/us/en/home.html>

/4/ G. W. Berg. Kemiallinen analytiikka. Excellence-t-sarjan titraattorit. Viitattu 20.3.2017. <http://www.gwb.fi/tuotteet/laboratorioon/kemiallinen-analytiikka/titraattorit/excellence-t-sarja/>

/5/ G.W Berg. Titraattorin käytön peruskurssin kurssikirja. 8.6.2016

/6/ Mendham, J., Denney, R. C., Barnes, J. D., Thomas, M. J. K V 2000. Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis. Kuudes painos. Lontoo. Pearson education.

/7/ Metrohm application bulletin. No 17/2e. Potentiometric routine determination of the CaCO₃ content in raw meal from the cement industry.

/8/ Metrohm application bulletin. No 182/1e. Potentiometric analysis of photographic baths.

/9/ Opetushallitus. Ympäristöanalyysit. Veden kalsiumin ja magnesiumin summan määrittäminen. Viitattu 2.4.2017. http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_veden_kalsiumin_ja_magnesiumin_summa.html

/10/ Metrohm application bulletin. No 130/1e. Chloride titrations with potentiometric end-point indication.

/11/ Mettler. Ca and Mg content of tap water. M 406

/12/ Mettler. Potassium in apple juice. M 712

/13/ Lehtonen, P. O. 1998. pH- ja ISE-mittaukset. Helsinki. Oy Edita Ab.

LIITTEET

LIITE 1. (1/2) Karbonaattimäärityksen analyysiohjeet

	ANALYYSIOHJE
---	--------------

KOKONAISKARBONAATTIMÄÄRITYS METTLER TOLEDO T5:LLA

Yleistä

Kokonaiskarbonaattipitoisuus ($-\text{CO}_2$) määritetään absorberin lietteestä ja kipsistä. Lieteanalyysi kertoo vapaan karbonaatin määrän lietteessä. Määritys on happo-emästitraus, joten laite on puskuroitava ennen titrausta.

Elektrodi

DGi115-SC on yhdistelmä-pH-elektrodi, jota säilytetään 3 M KCl-liuoksessa. Elektronin päässä oleva kumitulppa on avattava mittauksen ajaksi.

Liuokset

- 0,1 N HCl (suolahappo)
- 0,1 N NaOH (natriumhydroksidi) titrausliuoksena

Kalibrointi

Valitse näytöltä pH-Kalibrointi. Aseta pH 7 puskuriliuos laitteeseen ja paina Start. Tee sama pH 4 puskuriliuoksella. Laite laskee kertoimen automaattisesti.

Tiedonkriini		Nimi/tyyppi				
Karbonaatti		Kokonaiskarbonaattimääritys Mettler Toledo T5:lla				
Tarkasti	Hyväksyi	Korvaa	Taas	Ohje nro	Sivu	Versio
Teki	Päivä	Vuoden 2015 ohjeen	C	Arkistokoodi	1 / 2	
AMV / JMA	09.11.2016	Korvatti				

LIITE 1. (2/2) Karbonaattimäärityksen analyysiohjeet

	ANALYYSIOHJE
---	--------------

Määritys

LIETE: Ota näyte 10 ml:n isoaukkoisella mittapipetillä 250 ml:n dekanteriin ja huuhto pipetti tislattulla vedellä näytteeseen. Lisää 50 ml 0,1 N suolahappoa ja keitä 3 minuutin ajan. Tarkista että koko näyte on liennut. Jäähdytä ja lisää tislattua vettä niin että elektrodin pää peittyy.

KIPSI: Punnitse 0,1 mg:n tarkkuudella noin 2,5 g näytettä. Jatka kuten lieteanalyysissä.

Titraus:

Aseta näyte titraattoriin ja valitse joko Karb liete tai Karb kipsi. Paina start, jonka jälkeen laite titraa automaattisesti pH-arvoon 7. pH nousee alussa hitaasti, mutta lähellä päätepistettä nopeammin.

Tiedostonimi Karbonaatti		Nimi Kokonaiskarbonaattimääritys Mettler Toledo T5:lla				
Tarkasti	Hyväksyi	Korvaa	Taso	Ohje nro	Sivu	Versio
		Vuoden 2015 ohjeen				
Tekijä	Päivä	Korvattiin		Arkistokoodi		
AMV / JMA	09.11.2016		C		2 / 2	

LIITE 2. (1/2) Karbonaattimäärityksen titrausparametrit

METTLER TOLEDO T5 * Version 5.1.0 * Serial No 1234 * Titrator ID Excellence Titrator

001 Title	
Type	General titration
Compatible with	T5 / T7 / T9
ID	VV3
Title	KARBONAATTI LIETE
Author	Administrator
Date / Time	07/21/2016 07:33:41 am
Modified on	07/21/2016 10:15:31 am
Modified by	Administrator
Protect	No
SOP	None
002 Sample	
Number of IDs	1
ID 1	KARB LIETE
Entry type	Volume
Lower limit	9.9 mL
Upper limit	10.1 mL
Density	1.0 g/mL
Number of sample factors	0
Correction factor	1.0
Temperature	25.0 °C
Entry	Before
Titrator reader	None
003 Titration stand (Manual stand)	
Type	Manual stand
Titration stand	Manual stand 1
004 Stir	
Speed	30 %
Duration	0 s
005 Titration (EP) [1]	
Titrant	
Titrant	NaOH
Concentration	0.1 mol/L
Sensor	
Type	pH
Sensor	DG115-SC
Unit	pH
Temperature acquisition	
Temperature acquisition	No
Stir	
Speed	30 %
Predispense	
Mode	Volume
Volume	35 mL
Wait time	0 s

LIITE 2. (2/2) Karbonaattimäärityksen titrausparametrit

METTLER TOLEDO T5 * Version 5.1.0 * Serial No 1234 * Titrator ID Excellence Titrator

Control

End point type	Absolute
Tendency	Positive
End point value	7.0 pH
Control band	2.0 pH
Dosing rate (max)	10 mL/min
Dosing rate (min)	10 µL/min

Termination

At EP	Yes
Termination delay	0 s
At Vmax	50 mL
Max. time	∞ s

006 Calculation R1

Result	Content
Result unit	g/L
Formula	$R1 = ((50 - VEQ) * 0.5005 / m) * 10$
Constant C=	1
M	M[None]
z	z[None]
Decimal places	2
Result limits	No
Record statistics	No
Extra statistical functions	No
Send to buffer	No
Write to Smart Tag	None

007 Calculation R2

Result	Consumption
Result unit	mL
Formula	$R2 = VEQ$
Constant C=	1
M	M[None]
z	z[None]
Decimal places	3
Result limits	No
Record statistics	No
Extra statistical functions	No
Send to buffer	No
Write to Smart Tag	None

008 End of sample

009 Record

Summary	Yes
Results	No
Raw results	No
Resource data	No
Calibration curve	No
Method	No
Series data	No

LIITE 3. (1/2) Sulfiittimäärityksen analyysiohjeet

	ANALYYSIOHJE
---	--------------

SULFIITIMÄÄRITYS METTLER TOLEDO T5:LLA**Yleistä**

Sulfiittipitoisuus ($-SO_3$) määritetään rikinpoistolaitoksen absorberin lietteestä ja kipsisistä. Sulfiittipitoisuus kertoo kuinka paljon sulfiitista on jäänyt hapettumatta sulfatiksi.

Elektrodi


DM140-SC on yhdistelmäelektrodi, jonka sisällä oleva liuos ja säilytysliuos ovat 3 M KCl-liuosta.

Liuokset

- 5 N HCl (suolahappo), valmistus: 207 ml väkevää suolahappoa laimennetaan 500 ml:ksi
- 0,1 N $Na_2S_2O_3$ (VWR 31553.294) titrausliuoksena
- 0,1 N jodiliuos, valmistus: 25 g KJ:a (kaliumjodidi) liuotetaan 40 ml:aan tislattua vettä litran mittapullossa ja lisätään 12,7 g J:a (jodi). Kun jodi on liuenut täysin, täytetään pullo tislatulla vedellä litraksi. Liuosta säilytetään ruskeassa pullossa kaapissa.

Tiedoston nimi Sulfiitti		Nimi Sulfiittimääritys Mettler Toledo T5:lla				
Tarkasti	Hylkyyli	Korvaa	Taso	Ohje nro	Sivu	Versio
		Vuoden 2015 ohjeen				
Tekijä	Päivä	Korvattu		Artikkelin koodi		
AMV / JMA	09.11.2016		C		1 / 2	

LIITE 3. (2/2) Sulfiittimäärityksen analyysiohjeet

	ANALYYSIOHJE
---	--------------

Määrittäminen

Ennen varsinaista määrittämistä tarkista jodi- ja natriumtiosulfaattiliuokset siten, että otetaan **titraattorin näytepurkkiin** 30 ml tislattua vettä, 10 ml 5 N HCl:a ja 10 ml jodiliuosta. Sen jälkeen titrataan 0,1 N natriumtiosulfaattiliuoksella. Aseta näytepurkki paikoilleen ja käynnistä tarkistusmetodi. Laite tallentaa kulutuksen automaattisesti. (Luku noin 10).

LIETE: Ota 10 ml näytettä isoaukkoisella mittapipetillä 250 ml dekanteriin ja laimenna se noin 100 ml:ksi. Huuhtelee pipetti mukaan näytteeseen tislattulla vedellä. Lisää 10 ml suolahappoa ja tasan 10 ml jodiliuosta. **Titraa sulfiitti heti!** Aseta dekanteri titraattoriin ja käynnistä sulfiitti liete -metodi. Laite titraa automaattisesti ylimääräjäjodin ja laskee sulfiittipitoisuuden.

KIPSI: Punnitse 0,1 mg:n tarkkuudella noin 1,5 g näytettä, laimenna se noin 100 ml:ksi ja jatka kuten lietenäytteen sulfiitin määrityksessä. Metodina laitteella on sulfiitti kipsi.

Tiedostonimi Sulfiitti		Nimi Sulfiittimääritys Mettler Toledo T5:lla				
Tarkasti	Hytäkäyt	Korvaa Vuoden 2015 ohjeen	Tavo	Ohje nro	Sivu	Versio
Tekijä AMV / JMA	Päivä 09.11.2016	Korvattu	C	Arkinumero	2 / 2	

LIITE 4. (1/2) Sulfiittimäärityksen titrausparametrit

METTLER TOLEDO T5 * Version 5.1.0 * Serial No 1234 * Titrator ID Excellence Titrator


001 Title	
Type	General titration
Compatible with	T5 / T7 / T9
ID	VV7
Title	SULFIITTI LIETE
Author	Administrator
Date / Time	07/21/2016 02:53:15 pm
Modified on	08/17/2016 03:02:46 pm
Modified by	Administrator
Protect	No
SOP	None
002 Sample	
Number of IDs	1
ID 1	SULFIITTI LIETE
Entry type	Fixed volume
Volume	10 mL
Density	1 g/mL
Number of sample factors	0
Correction factor	1.0
Temperature	25.0 °C
Titrator reader	None
003 Titration stand (Manual stand)	
Type	Manual stand
Titration stand	Manual stand 1
004 Stir	
Speed	40 %
Duration	5 s
005 Titration (EQP) [1]	
Titrant	
Titrant	Na ₂ S ₂ O ₃
Concentration	0.1 mol/L
Sensor	
Type	mV
Sensor	DM405-SC
Unit	mV
Temperature acquisition	
Temperature acquisition	No
Stir	
Speed	40 %
Predispense	
Mode	Volume
Volume	2 mL
Wait time	10 s
Control	

LIITE 4. (2/2) Sulfiittimäärityksen titrausparametrit

METTLER TOLEDO T5 * Version 5.1.0 * Serial No 1234 * Titrator ID Excellence Titrator

Control	User
Titrant addition	Dynamic
dE(set value)	9.0 mV
dV(min)	0.008 mL
dV(max)	0.05 mL
Meas. val. acquisition	Equilibrium controlled
dE	0.5 mV
dt	2 s
t(min)	3 s
t(max)	30 s
Evaluation and Recognition	
Procedure	Standard
Threshold	50 mV/mL
Tendency	Negative
Ranges	0
Add. EQP criteria	No
Termination	
At Vmax	15 mL
At potential	No
At slope	No
After number of recognized EQPs	Yes
Number of EQPs	1
Combined termination criteria	No
006 Calculation R1	
Result	Titer
Result unit	mL
Formula	$R1=VEQ$
Constant C=	1
M	M[None]
z	z[None]
Decimal places	3
Result limits	No
Record statistics	Yes
Extra statistical functions	No
Send to buffer	No
Write to Smart Tag	None
007 Calculation R2	
Result	Content
Result unit	mg/L
Formula	$R2=((H[JODIN TARKISTUS]-VEQ)*4001)/m$
Constant C=	1
M	M[None]
z	z[None]
Decimal places	3
Result limits	No
Record statistics	Yes
Extra statistical functions	No
Send to buffer	No
Write to Smart Tag	None
008 End of sample	

LIITE 5. (1/2) Kloridimäärityksen analyysiohjeet.

	ANALYYSIOHJE
---	--------------

KLORIDIMÄÄRITYS METTLER TOLEDO T5:LLA**Yleistä:**

Kloridi määritetään rikinpoistolaitoksella absorberin lietteestä, kipsistä ja jätevedestä. Kloridipitoisuus lietteeseen tulee hiilestä ja merivedestä. Kloridipitoisuuden maksimiraja on lietteessä 25 g/l ja kipsissä 100 mg/l. Kipsin kloridipitoisuutta pienennetään pesemällä sitä vesijohtovedellä.

Elektrodi:


DMi141-SC on yhdistelmäelektrodi, joka täytetään 1 M KNO₃-liuoksella ja myös säilytetään samassa liuoksessa. Elektrodin päässä oleva kumitulppa on avattava mitauksen ajaksi.

Liuokset:

- 0,1 N AgNO₃ (VWR 30472.297) titrausliuoksena
- 2 N HNO₃ valmistus: 35 ml väkevää typpihappoa laimennetaan 250 ml:ksi
- 30 % H₂O₂ (vetyperoksidi)

Tilastointi		Näyttö				
Kloridi		Kloridimääritys Mettler Toledo T5:lla				
Tarkasti	Hyväksyi	Korvaa	Tuu	Ohje nro	Sivu	Versio
		Vuoden 2015 ohjeen				
Teki	Päivä	Korvattiin		Arkistokoodi		
AMV / JMA	09.11.2016		C		1 / 2	

LIITE 5. (2/2) Kloridimäärityksen analyysiohjeet.

	ANALYYSIOHJE
---	--------------

Määrittäminen:

Liete: Ota suodoksesta (samasta kuin liuennon kalsiumin määrityksessä) tasan 3 ml näytettä titraattorin omaan näytepurkkiin ja lisää 50 ml tislattua vettä. Ennen titrausta, lisää noin 5 ml typpihappoa.

Kipsi: Punnitse 0,1 mg:n tarkkuudella noin 25 (-30)g ja liuota se noin 50 ml:aan tislattua vettä. Anna näytteen seistä noin 10 minuuttia. Suodata mustanauhasuodatinpaperin läpi **150 ml muovidekantteriin** ja huuhtelee huolellisesti tislattulla vedellä. Lisää näytteeseen noin 10 tippaa vetyperoksidia ja anna seistä 5 minuuttia. Lisää 8 ml typpihappoa ja titraa.

Jätevedet: Näytteet analysoidaan suoraan. Näytteitä otetaan titraattorin näytepurkkeihin tasan 3 ml, jonka jälkeen niihin lisätään noin 50 ml tislattua vettä, sekä 5 ml typpihappoa.

Titraus:

Kiinnitä näytepurkki titraattoriin. Valitse näytöltä metodi ja aloita titraus. Laite titraa automaattisesti ja ilmoittaa kloridipitoisuuden ppm = mg/l.

Metodit laitteella Kloridi ja Cl kipsi

Elektrodi tulee herätellä 50 ml vesijohtonäytteellä, johon lisätään ennen titrausta 2,5 ml typpihappoa. Näytemääräksi 50 ml.

Tiedotusaine Kloridi		Näytteen Kloridimääritys Mettler Toledo T5:lla				
Tarkastaja	Hytäkkyt	Korvas Vuoden 2015 ohjeen	Työ	Ohje nro	Sivu	Versio
Tekijä AMV / JMA	Pvm 09.11.2016	Korvattu	C	Arkistokoodi	2 / 2	

LIITE 6. (1/2) Kloridimäärityksen titrausparametrit

001 Title	
Type	General titration
Compatible with	T5 / T7 / T9
ID	W5
Title	KLORIDI
Author	Administrator
Date / Time	07/21/2016 10:54:48 am
Modified on	07/21/2016 01:32:47 pm
Modified by	Administrator
Protect	No
SOP	None
002 Sample	
Number of IDs	1
ID 1	KLORIDI
Entry type	Volume
Lower limit	2.9 mL
Upper limit	100 mL
Density	1 g/mL
Number of sample factors	0
Correction factor	1.0
Temperature	25.0 °C
Entry	Before
Titrator reader	None
003 Titration stand (Manual stand)	
Type	Manual stand
Titration stand	Manual stand 1
004 Stir	
Speed	30 %
Duration	0 s
005 Titration (EQP) [1]	
Titrant	
Titrant	AgNO ₃
Concentration	0.1 mol/L
Sensor	
Type	mV
Sensor	DM141-SC
Unit	mV
Temperature acquisition	
Temperature acquisition	No
Stir	
Speed	30 %
Predispense	
Mode	Volume
Volume	0 mL
Wait time	5 s

LIITE 6. (2/2) Kloridimäärityksen titrausparametrit

METTLER TOLEDO T5 * Version 5.1.0 * Serial No 1234 * Titrator ID Excellence Titrator

Control

Control	User
Titrant addition	Dynamic
dE(set value)	9.0 mV
dV(min)	0.01 mL
dV(max)	0.4 mL
Meas. val. acquisition	Equilibrium controlled
dE	0.5 mV
dt	1 s
t(min)	3 s
t(max)	30 s

Evaluation and Recognition

Procedure	Standard
Threshold	250 mV/mL
Tendency	None
Ranges	0
Add. EQP criteria	No

Termination

At Vmax	10 mL
At potential	No
At slope	No
After number of recognized EQPs	Yes
Number of EQPs	1
Combined termination criteria	No

006 Calculation R1

Result	Content
Result unit	mg/L
Formula	$R1=(VEQ*0.1*35.45*1000)/m$
Constant C=	1
M	M[None]
z	z[None]
Decimal places	3
Result limits	No
Record statistics	Yes
Extra statistical functions	No
Send to buffer	No
Write to Smart Tag	None

007 Calculation R2

Result	Consumption
Result unit	mL
Formula	$R2=VEQ$
Constant C=	1
M	M[None]
z	z[None]
Decimal places	3
Result limits	No
Record statistics	Yes
Extra statistical functions	No
Send to buffer	No
Write to Smart Tag	None

LIITE 7. (1/2) Kalsium määrittämisen analyysiohjeet

	ANALYYSIOHJE
---	--------------

KALSIUM-MÄÄRITYS METTLER TOLEDO T5:LLA**Yleistä:**

Kalsium määritetään lietteestä, jossa sitä on sekä neste- että kiinteässä osassa. Neste-faasissa on vapaa liuennut kalsium ja lietenäytteestä määritetään happoon liuottamalla kokonaiskalsium. Kalsiumia on sitoutunut sulfaattiin ja karbonaattiin.

Elektrodit:

- DX240 – Ca^{2+} on ioniselektiivinen elektroni, jota säilytetään kuivana tutti päällä.
- DX200 on vertailuelektrodi, jossa sisä-ulkoelektrolyyttinä on 3 M KCl. Elektrodin säilytetään 3 M KCl:ssa.

Liuokset:

- 0,1 N EDTA Titriplex 3-liuos (Merck 1.08431.1000) titrausliuoksena
- Puskuriliuos: 0,1 N asetylasetonin ja 0,2 N TRIShydroksidimetilaminometaanin valmistus: asetylasetonin 10,3 ml ja TRIS-suolaa 24,228 g liuotetaan tislattuun veteen 1000 ml:ksi ja pH säädetään esimerkiksi 1 N HCl:llä noin 8,5:ksi
- 1:1 HCl (suolahappo)
- 1:1 H_2O_2 (vetyperoksidi)

Tutkimusaine		Nimitys				
Kalsium		Kalsium-määrittäminen Mettler Toledo T5:lla				
Tarkasti	Hyväksytty	Kerros	Taso	Ohje nro	Sivu	Versio
		Vuoden 2015 ohjeen				
Tekijä	Päivä	Kerros		Arkistokoodi		
AMV / JMA	16.11.2016		C		1 / 2	

LIITE 7. (2/2) Kalsium määrittämisen analyysiohjeet

	ANALYYSIOHJE
---	--------------

Määrittäminen:

Liuenneet kalsium: Suodata hyvin sekoitettua liettä valkonauhasuodatinpaperin läpi. Ota suodosta tasan 3 ml, laimenna se noin 50 ml:ksi titraattorin näytepurkkiin ja lisää 15 ml puskuriliuosta. Aseta näyte laitteeseen ja valitse menetelmäksi kalsium. Syötä näytemääräksi (Sample size) **3ml** ja paina start. Laite titraa automaattisesti liuenneen kalsiumin.

Kokonaiskalsium: Ota hyvin sekoitettua liettä isoaukkoisella 10 ml:n mittapipetillä 100 ml:n dekanteriin. Huuhtelee pipetti tislatulla vedellä näytteeseen. Lisää vettä niin, että tilavuus on noin 50 ml. Lisää 5 ml vetyperoksidia näytteeseen ja kuumenna sitä 5 minuuttia. Lisää hitaasti 10 ml suolahappoa ja keitä 5 minuuttia. Jäähdytä ja suodata valkonauhasuodatinpaperilla. Sakka pestään tislatulla vedellä. Laimenna pesuvedet mukaan ottaen 250 ml:ksi. Ota näytettä 3 ml ja jatka kuten liuenneen kalsiumin määrittämisessä. **Näytemääräksi merkitään 0,12 ml**, niin kone laskee kokonaiskalsiumpitoisuuden.

Tiedoston nimi		Nimi				
Kalsium		Kalsium-määrittäminen Mettler Toledo T5:lla				
Tarkasti	Hytöily	Keräys	Tuot	Ohje nro	Sivu	Versio
		Vuoden 2015 ohjeen				
Tekijä	Päivä	Keräys		Arkistokoodi		
AMV / JMA	16.11.2016		C		2 / 2	

LIITE 8. (1/2) Kalsium määrittämisen titrausparametrit

001 Title	
Type	General titration
Compatible with	T5 / T7 / T9
ID	KALSIUM
Title	KALSIUM
Author	Administrator
Date / Time	07/22/2016 12:49:33 pm
Modified on	07/22/2016 01:45:40 pm
Modified by	Administrator
Protect	No
SOP	None
002 Sample	
Number of IDs	1
ID 1	KALSIUM
Entry type	Volume
Lower limit	0.0 mL
Upper limit	5.0 mL
Density	1.0 g/mL
Number of sample factors	0
Correction factor	1.0
Temperature	25.0 °C
Entry	Before
Titration reader	None
003 Titration stand (Manual stand)	
Type	Manual stand
Titration stand	Manual stand 1
004 Stir	
Speed	30 %
Duration	0 s
005 Titration (EQP) [1]	
Titration	
Titration	EDTA
Concentration	0.1 mol/L
Sensor	
Type	ISE
Sensor	DX240-Ca ²⁺
Unit	mV
Ion charge	2
Temperature acquisition	
Temperature acquisition	No
Stir	
Speed	30 %
Predispense	
Mode	None
Wait time	0 s

LIITE 8. (2/2) Kalsium määrittämisen titrausparametrit

METTLER TOLEDO T5 * Version 5.1.0 * Serial No 1234 * Titrator ID Excellence Titrator

Control

Control	User
Titrant addition	Dynamic
dE(set value)	8.0 mV
dV(min)	0.005 mL
dV(max)	0.2 mL
Meas. val. acquisition	Equilibrium controlled
dE	1.0 mV
dt	1 s
t(min)	5 s
t(max)	30 s

Evaluation and Recognition

Procedure	Standard
Threshold	100 mV/mL
Tendency	Negative
Ranges	0
Add. EQP criteria	No

Termination

At Vmax	20 mL
At potential	No
At slope	No
After number of recognized EQPs	Yes
Number of EQPs	1
Combined termination criteria	No

006 Calculation R1


Result	Ca Content
Result unit	ppm Ca ²⁺
Formula	$R1=Q*C/(m*d)$
Constant C=	$M*1000/z$
M	M[Calcium]
z	z[Calcium]
Decimal places	3
Result limits	No
Record statistics	Yes
Extra statistical functions	No
Send to buffer	No
Write to Smart Tag	None

007 End of sample

008 Record

Summary	Yes
Results	Yes
Raw results	No
Resource data	No
Calibration curve	No
Method	No
Series data	No

LIITE 9. (1/1) Kalium määrityksen analyysiohjeet

	ANALYYSIOHJE
---	--------------

KALIUM-MÄÄRITYS METTLER TOLEDO T5:LLA**Elektrodit:**

- DX239 - K^+ on ioniselektiivinen elektrodi, joka säilytetään kuivana.
- DX200 on vertailuelektrodi, jossa on sisäelektrolyyttinä 3 M KCl ja ulkoelektrolyyttinä 0,1 M NaCl. Säilytetään 0,1 M NaCl:ssa

Liuokset:

- K-Standardiliuos 1000 mg/l titrausliuksena.
- ISA-liuos, 5 M NaCl, valmistetaan lisäämällä 35,1 g natriumkloridia 100ml:aan tislattua vettä.

Määritys:

Rikinpoistolaitoksen jätevesistä, jotka laimennetaan 1:100.

- 10 ml näytettä 1000 ml mittapulloon → täyttö ja sekoitus.
- Määrityksessä ota titraattorin näytepurkkiin 50 ml näytettä, lisää 1 ml ISA-liuosta ja aloita titraus.

Metodi laitteella on Kalium

Tiedonantaja Natrium		Nimitys Kalium-määritys Mettler Toledo T5:lla				
Tarkasti	Hytökäyt	Korvaa	Taso	Ohje nro	Sivu	Versio
		Vuoden 2015 ohjeen				
Tekijä	Pvm	Korvota		Arkiolosot		
SWI / JMA	09.11.2016		C		1 / 1	

LIITE 10. (1/2) Kalium määrittämisen titrausparametrit

001 Title	
Type	General titration
Compatible with	T5 / T7 / T9
ID	U8000
Title	KALIUM
Author	Administrator
Date / Time	08/09/2016 08:17:19 am
Modified on	08/16/2016 01:02:39 pm
Modified by	Administrator
Protect	No
SOP	None
002 Sample (Standard Addition)	
Number of IDs	1
ID 1	Apple juice
Analysis type	Direct
Sample type	Liquid
Entry type	Fixed volume
Volume	50 mL
Density	1.0 g/mL
Number of sample factors	0
Correction factor	1.0
Temperature	25.0 °C
Sampling	Direct
Water volume	0 mL
ISA volume	1 mL
Titration reader	None
003 Titration stand (Manual stand)	
Type	Manual stand
Titration stand	Manual stand 1
004 Stir	
Speed	30 %
Duration	180 s
005 Standard Addition [1]	
Titration	
Titration standard	Potassium standard
Concentration	1000 mg/L
Sensor	
Type	ISE
Sensor	DX239-K+
Unit	mV
Ion charge	1
Temperature acquisition	
Temperature acquisition	No
Stir	
Speed	30 %

LIITE 10 (2/2) Kalium määrittämisen titrausparametrit.

METTLER TOLEDO T5 * Version 5.1.0 * Serial No 1234 * Titrator ID Excellence Titrator

Control	
Control	User
dE (Potential difference)	10 mV
Number of additions	3
Meas. val. acquisition	Equilibrium controlled
dE	0.03 mV
dt	10 s
t(min)	30 s
t(max)	120 s
Show parameters for first addition	Yes
Titrant addition	Incremental
dV	0.4 mL
Meas. val. acquisition	Equilibrium controlled
dE	0.5 mV
dt	5 s
t(min)	5 s
t(max)	20 s
Termination	
At Vmax	30 mL
006 Calculation R1	
Result type	Predefined
Result	Concentration
Result unit	mg/L
Formula	$R1=cRawStd$
Constant C=	1
M	M[None]
z	z[None]
Decimal places	3
Result limits	No
Record statistics	Yes
Extra statistical functions	No
Send to buffer	No
Write to Smart Tag	None
007 Calculation R2	
Result type	User defined
Result	Content
Result unit	ppm
Formula	$R2=(cRawStd*VTOT/m)*100$
Constant C=	1
M	M[None]
z	z[None]
Decimal places	3
Result limits	No
Record statistics	Yes
Extra statistical functions	No
Send to buffer	No
Write to Smart Tag	None
008 End of sample	
009 Record	
Summary	Yes
Results	Yes
