

Elina Piirainen

**UUTTOLAITOKSEN COURIER ONLINE-ANALYSAATTORIN TIT-
RAATTORIN KÄYTTÖÖNOTTO**

Opinnäytetyö

CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikka

Marraskuu 2023



TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Centria-ammattikorkeakoulu	Aika Marraskuu 2023	Tekijä/tekijät Elina Piirainen
Koulutus Kemiantekniikka	<input checked="" type="checkbox"/> AMK <input type="checkbox"/> YAMK	
Työn nimi UUTTOLAITOKSEN COURIER ONLINE-ANALYSAATTORIN TITRAATTORIN KÄYTTÖNOTTO		
Työn ohjaaja Risto Puskala	Sivumäärä 25+3	
Työelämäohjaaja Jouni Pakarinen, Samuli Konttinen		
<p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli testata ioniselektiivisen ammoniumtitrauksen toimivuutta nikkeliuuton näytteiden analysoinnissa ja tutkia mahdollisuutta ottaa menetelmä käyttöön Terrafamen uuttolaitoksen Courier online-analysointilaitoksen titraattorilla ja parantaa laitoksen operointia ja säätää liittyen ammoniumin ja kaksoissuolan hallinnassa.</p> <p>Ioniselektiiviselle menetelmälle ei ollut aikaisempaa dataa vastaaville näytteille, joiden nikkeli- ja ammoniumpitoisuudet ovat hyvin vaihtelevia. Nikkeli-ionit myös häiritsevät ioniselektiivistä ammoniumtitrausta ja tämä tuo haastetta sopivan menetelmän ja titraustavan löytämistä. Menetelmälle haettiin myös määritellä mittausepävarmuus.</p> <p>Menetelmän testaus tapahtui analysoimalla prosessinäytteitä, joita tuli vuoron aikana laboratorioon. Mittaukset suoritettiin laboratoriossa olevalla vastaavanlaisella titraattorilla kuin Courierin online-analysointilaitoksen titraattori. Mittausepävarmuuden arviointi tehtiin mittaamalla tunnettua ammoniumliuosta kontrollinäytteenä prosessinäytteiden mittausten ohessa.</p> <p>Laajennettu mittausepävarmuus menetelmälle laboratorion titraattorilla oli $\pm 9,6$ % ja toistettavuus 4 % laskettuna keskiarvosta keskihajonnan avulla. Mittaustulosten perusteella voidaan todeta ioniselektiivisen ammoniummäärityksen olevan validi menetelmä Terrafamen uuttolaitoksen näytteiden ammoniumpitoisuuden mittaamisessa.</p>		

Asiasanat Ammoniumin määrittäminen, Courier, ISE, titraattori, uutto
--

ABSTRACT

Centria University of Applied Sciences	Date November 2023	Author Elina Piirainen
Degree programme Chemical engineering		
Name of thesis COMMISSIONING OF THE COURIER ONLINE ANALYZER TITRATOR OF THE EXTRACTION PLANT		
Centria supervisor Risto Puskala	Pages 25+3	
Instructor representing commissioning institution or company. Jouni Pakarinen, Samuli Konttinen		
<p>The objective of the thesis was to test the functionality of ion-selective electrode and titration method for ammonium detection from nickel extraction samples and taken into use in the Courier online analyzer titrator of the Terrafame's extraction plant for improving of ammonium ion and double salt control.</p> <p>There was no previous data for the ion-selective method for similar samples, where the nickel and ammonium concentrations are very variable. Nickel ions also interfere ion-selective ammonium titration, and this brings a challenge to find a suitable titration method.</p> <p>The method was tested by analyzing the routine process samples taken to the laboratory by the operating shift. The measurements were carried out using a titrator in the laboratory being similar to the titrator of the Courier online analyzer. The measurement uncertainty was assessed by measuring a known ammonium solution as a control sample alongside the measurements of the process samples.</p> <p>The extended measurement uncertainty for the method with the laboratory titrator was $\pm 9,6\%$ and repeatability 4% calculated from average using standard deviation. Based on the measurement result, it can be concluded that ion-selective ammonium determination is a valid method for measuring the ammonium content of samples from Terrafame's extraction plant.</p>		
Key words Ammonium detection, Courier, extraction, ISE, titrator		

KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

DMG

Dimetyyliglyoksiimi

EDTA

Etyleenidiamiinitetraetikkahappo ($C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2Na \cdot 2H_2O$), joka muodostaa kompleksiyhdisteitä eri metallien kanssa.

F

Faradayn vakio (96 485 As/mol).

ISA-LIUOS

Ionivahvuuden säädin, joka luo yhtenäisen taustan näytteisiin ja standardeihin käytettäessä ioniselektiivistä elektrodiä. Parantaa mittausten toistettavuutta.

ISE

Ioniselektiivinen elektrodi.

NH₄⁺

Ammoniumioni

PUSKURILIUOS

Liuos, jonka pH-arvo ei juurikaan muutu lisätessä pieniä määriä H_3O^+ - tai OH^- ioneja.

RELIABILITEETTI

Ilmaisee käytetyn mittauksen luotettavuutta ja toistettavuutta mitattaessa haluttua ilmiötä.

R

Kaasuvakio (8,31451 J/mol·K).

ROCHELLE-LIUOS

Kaliumnatriumtartraatti tetrahydraatista valmistettu liuos, joka poistaa sameutta näytteestä.

SMV

Sähkömotorinen voima.

T

Lämpötila Kelvineinä.

VALIDITEETTI

Ilmaisee kuinka hyvin käytetty mittaus- tai tutkimusmenetelmä mittaa tutkittavan ilmiön ominaisuutta.

RELIABILITEETTI

Ilmaisee käytetyn mittauksen luotettavuutta ja toistettavuutta mitattaessa haluttua ilmiötä.

Sisällysluettelo

1 JOHDANTO	1
2 IONISELEKTIIVISYYS	2
3 POTENTIOMETRINEN MITTAUS	4
3.1 Standardilisäysmenetelmä eli tunnetun lisäyksen menetelmä	4
3.2 Suora potentiometrinen menetelmä	6
4 IONISELEKTIIVISEN MITTAUKSEN PERIAATE	7
4.1 Kaasuelektrodi	7
4.2 Nestekalvoelektrodi	8
4.3 Lasielektrodi	8
4.4 Kidekalvoelektrodi	9
4.5 Heterogeenikalvoelektrodi	10
5 METALLIKOMPLEKSIT	11
6 AMMONIUM	13
7 AMMONIUMIN MÄÄRITTÄMINEN	14
7.1 Kjeldahlin menetelmä	14
7.2 Nesslerin menetelmä	14
7.3 Ioniselektiivinen menetelmä	15
8 COURIER ONLINE ANALYSAATTORI	16
9 ANALYYSIN TARKKUUS	17
9.1 Tarkkuus	17
9.2 Toistettavuus	18
9.3 Mittausepävarmuus ja systemaattinen virhe	19
10 IONISELEKTIIVISEN MENETELMÄN TESTAUS NIKKELI UUTON NÄYTTEILLE 21	
10.1 Laitteet, välineet ja liuokset	21
10.2 Mittaukset	21
11 TULOKSET	23
12 JOHTOPÄÄTÖKSET	25
LÄHTEET	26
LIITTEET	

KUVAT

KUVA 1. Potentiaalierojen muodostuminen ioniselektiivisessä elektrodissa	2
KUVA 2. Mittausjärjestelmä	7
KUVA 3. Nestekalvoelektrodin rakenne	8
KUVA 4. Lasielektrodin rakenne	9
KUVA 5. Kidekalvoelektrodin rakenne.....	9
KUVA 6. $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ pH:n funktiona.....	13
KUVA 7. OTI-titraattorin kosketusnäyttö ja kaappi.....	16

TAULUKOT

TAULUKKO 1. Prosessinäytteiden keskihajonta, keskihajonta-% ja suhteellinen virhe-%	24
---	----

1 JOHDANTO

Opinnäytetyössä oli tarkoitus testata ja mahdollisesti käyttöönottaa Terrafamen uuttolaitoksen Courier online-analyysaattorin titraattorin ammoniumtitraus standardin lisäysmenetelmällä. Courier online-analyysaattorilla haluttaisiin määrittää nikkeliuuton näytteistä ammoniumpitoisuus ioniselektiivisellä menetelmällä, mutta titraattorille ei kuitenkaan ole vielä tehty kunnollista testausta analyysien luotettavuudesta prosessiajon aikana. Samalla voidaan arvioida menetelmän validiteetti ja reliabiliteetti. Näytteiden korkeat nikkelpitoisuudet ovat myös yksi häiritsevä tekijä ioniselektiivisessä määrittämisessä, ja titrattavien liuosten ammoniumpitoisuudet ovat hyvin vaihtelevat, mikä tuottaa haasteita menetelmän luomiseen.

Korkeat ammoniumpitoisuudet uutossa aiheuttavat ammoniumnikkelisulfaattikaksoissuolan muodostumista kiteytyksessä, mikä aiheuttaa haasteita prosessiajossa. Ammoniumpitoisuuksien online-analyysillä saadaan reagoitua nopeammin kohonneisiin ammoniumpitoisuuksiin, toimenpiteisiin voidaan ryhtyä nopeammin kuin pelkästään laboratorioanalyysien perusteella.

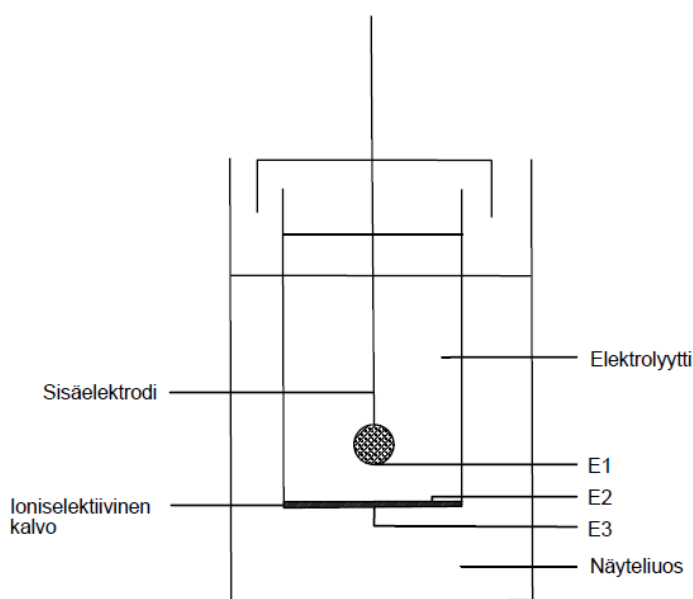
Työskentely alkoi tutustumalla Courier online-analyysaattoriin ja siihen liitettyllä Metrohmin prosessititraattorin koulutuksella, jonka jälkeen alettiin suunnittelemaan menetelmää ja käytettäviä liuoksia Metrohmin asiantuntijoiden avustuksella. Tarkoitus oli suorittaa testaukset online-analyysaattorilla, mutta päädyttiin tekemään testiajot Terrafamen laboratoriossa Metrohmin automaattititraattorilla.

2 IONISELEKTIIVISYYS

Elektrodin selektiivisyys tarkoittaa kykyä mitata primääri-ionin aktiivisuus liuoksessa, jossa esiintyy myös häiriöioneja. Selektiivisyyskerroin K_{ij} ilmoittaa häiriöionin j vaikutuksen kertoimen primääri-ionin i suhteen. Selektiivisyyskerroin ilmoittaa elektrodin suorituskyvyn primääri-ionille i häiriöionin j esiintyessä liuoksessa. (Härkönen, Lähteenmäki, Välimaa 1992, 98.)

Ioniselektiivinen elektrodi muodostaa sähköisen potentiaalin tietyn ionin aktiivisuuden funktiona. Elektrodia käytettäessä täytyy ottaa huomioon myös häiritsevät ionit, joita voi olla liuoksessa ja jotka vaikuttavat potentiaaliin ja jotka on otettava huomioon, jotta niiden vaikutus mittaustuloksiin olisi mahdollisimman pieni. (Härkönen ym. 1992, 98.)

Ioniselektiivisessä elektrodissa potentiaali muodostuu kolmen potentiaalieron summana E_1 , E_2 , E_3 (KUVA 1). E_1 on elektrolyytin ja sisäelektrodin välinen potentiaali ero, E_2 ioniselektiivisen kalvon sisäpinnan ja elektrolyytin välinen ero ja E_3 on näyteliuoksen ja ioniselektiivisen kalvon ulkopuolinen potentiaaliero eli ioniaktiivisuuden funktiona muuttuva potentiaaliero. E_1 ja E_2 ovat vakioita, jos lämpötila on vakio. (Härkönen ym. 1992, 99.)



Kuva 1. Potentiaalierojen muodostuminen ioniselektiivisessä elektrodissa

Pelkästään primääri-ionin läsnä ollessa potentiaaliero E_3 noudattaa Nernstin yhtälöä

$$E_3 = E_K^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \quad (1)$$

Jos liuoksessa esiintyy yksi häiritsevä ioni j primääri-ionin i ohessa potentiaaliero E_3 lasketaan yhtälöllä

$$E_3 = E_K^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + K_{ij} a_i^{\left| \frac{z_i}{z_j} \right|} \right) \quad (2)$$

Jos häiritseviä ioneja j on enemmän kuin yksi, potentiaaliero E_3 lasketaan yhtälöllä

$$E_3 = E_K^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + \sum_j K_{ij} a_i^{\left| \frac{z_i}{z_j} \right|} \right) \quad (3)$$

3 POTENTIOMETRINEN MITTAUS

Potentiometriä on mittausmenetelmä, jossa kennon SMV voidaan mitata kuormittamatta kennoa. Perustana on säädettävä jännitelähde, josta saadaan vastakkainen jännite mitattavalle kennolle. Vastajännite saadaan säädettyä tarkalleen kennojännitteen suuruiseksi. Sähkökemiallisen kennon voimaa mitattaessa tavallisella jännitemittarilla tapahtuu konsentraatiomuutoksia hapettumis-pelkistysreaktioon osallistuvissa yhdisteissä, mikä aiheuttaa virhettä SMV-arvoon. (Lehtonen 1998, 116.)

Sähkömotorinen voima kennossa voidaan mitata myös mittausvahvistimella, jossa operaatiovahvistin kytketään impedanssimuuntimeksi, eli jänniteseuraajaksi, jossa vahvistimen lähtöjännite seuraa tulojännitteen vaihteluita. Kytkennän sisäänmenoimpedanssi on suuri eli ei-invertoivan oton virta on pieni sekä antoimpedanssi on 0. Sisäänmenoimpedanssi kuvaa sitä kuinka paljon mittausvahvistin ottaa virtaa tietyllä jännitteellä mitattavasta piiristä. (Lehtonen 1998, 116.)

3.1 Standardilisäysmenetelmä eli tunnetun lisäyksen menetelmä

Lisäysmenetelmässä lisätään määritettävää ionia tutkittavaan liuokseen. Yleisimmin käytetty menetelmä on standardilisäysmenetelmä, jossa kennopotentiali E_1 voidaan esittää:

$$E_1 = E^\circ \pm S \cdot \log c \quad (4)$$

c = määritettävän ionin pitoisuus

$$S = 2,303 \cdot RT/F$$

Lisättäessä liuokseen kiinteää reagenssia, joka lisää liuetessaan määritettävän ionin pitoisuutta x määrän. Kennopotentiali E_2 voidaan esittää:

$$E_1 = E^\circ \pm S \cdot \log(c + x) \quad (5)$$

Vähennettäessä jälkimmäisestä edellinen, saadaan yhtälö

$$E_2 - E_1 = \pm S \cdot \log(c + x) \pm S \cdot \log\left[\left(c + \frac{x}{c}\right)\right] \quad (6)$$

joka saadaan muotoon

$$c = \frac{x}{\left\{\text{antilog}\left[\frac{E_2 - E_1}{\pm S}\right] - 1\right\}} \quad (7)$$

Kaikki yllä olevan yhtälön oikealla olevat tekijät pystytään laskemaan tai ovat mitattavissa, mistä konsentraatio pystytään määrittämään.

Jos lisättävä reagenssi on nesteenä ja näytetilavuus kasvaa enemmän kuin 10 % se täytyy ottaa huomioon.

Alkuperäisen näytteen pitoisuus ennen lisäystä

$$\frac{cV_1}{(V_1 + V_2)} \quad (8)$$

Standardin pitoisuus lisäyksen jälkeen

$$\frac{xV_2}{(V_1 + V_2)} \quad (9)$$

E_1 ja E_2 saadaan seuraavat lausekkeet

$$E_1 = E^\circ \pm S \cdot \log c \quad (10)$$

$$E_2 = E^\circ \pm S \cdot \log\left[\frac{cV_1 + xV_2}{V_1 - V_2}\right] \quad (11)$$

Vähentämällä yhtälöt toisistaan

$$c = \frac{xV_2}{\{(V_1 + V_2) \cdot \text{antilog}[E_2 - E_1] / \pm S\} - V_1} \quad (12)$$

Yhtälöä käyttäessä on tiettyjä rajoituksia, ja seuraavien oletusten pitää täytyä:

- Ionivahvuuden muutoksen pitää olla mahdollisimman pieni
- Vertailuelektrodin ja indikaattorielektrodin välillä ei saa olla nestepotentiaalia
- Lämpötilan on oltava vakio mittauksen aikana
- Lisättävässä standardiliuoksessa ei saa olla epäpuhtauksia

Tunnetun vähennyksen menetelmässä lisättävä reagenssi vähentää ionipitoisuutta kvantitatiivisesti tutkittavassa liuoksessa. Tässä menetelmässä voidaan käyttää samoja yhtälöitä kuin lisäysmenetelmässä, mutta miinusmerkki sijoitetaan Nernstin yhtälön konsentraatiotermiin. (Lehtonen 1998, 150.)

Standardilisäysmenetelmässä voidaan käyttää myös niin sanottua Granin menetelmää, jossa standardilisäyksiä tehdään useita peräkkäin, jolloin saadaan useita potentiaalilukuja ja tarkkuus paranee. Menetelmää käytetään varsinkin niissä tapauksissa, kun liuoksessa on paljon häiritseviä ioneja, jolloin lisäys mahdollistaa häiriöttömän mittauksen häiriöionien konsentraation pysyessä vakiona. (Lehtonen 1998, 150.)

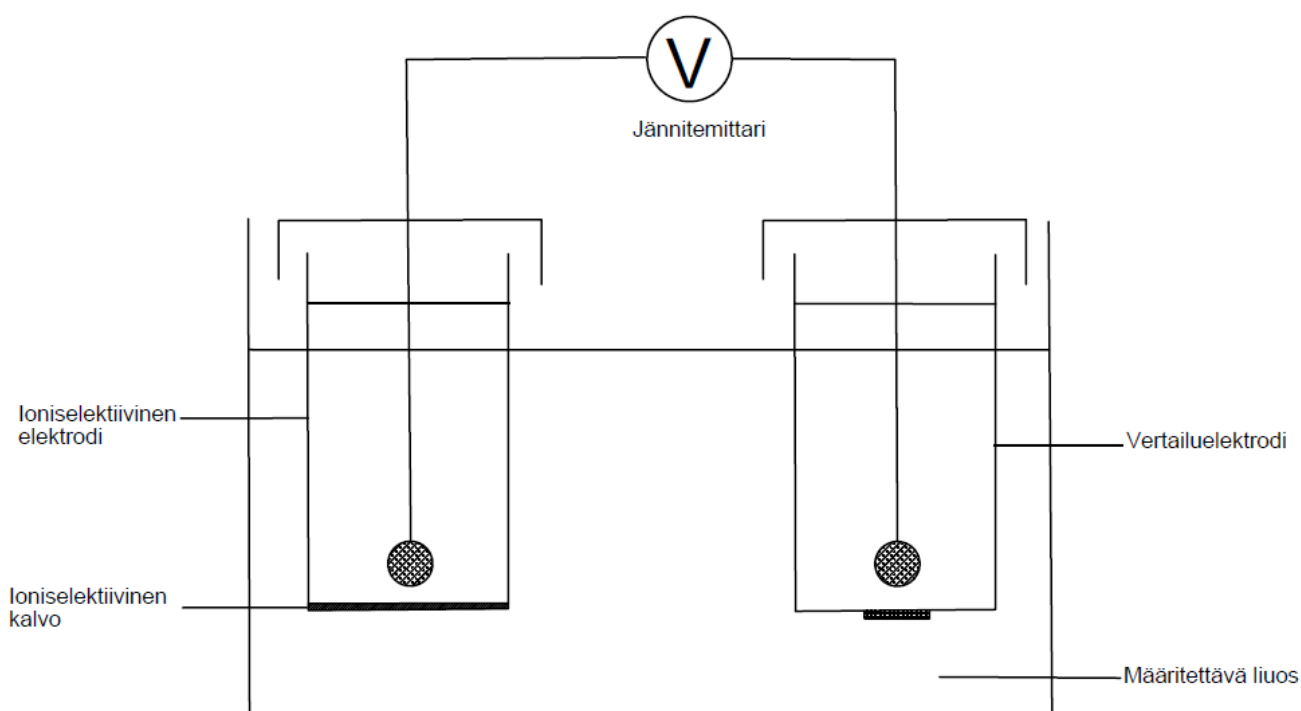
3.2 Suora potentiometrinen menetelmä

Potentiometrisessä menetelmässä käytetään standardiliuoksia, jotka ovat joko aktiivisuus- tai konsentraatiostandardeja. Määritettävän liuoksen konsentraatio saadaan potentiaaliarvon avulla standardisuoralta. Standardien potentiaalit ovat joko aktiivisuuden tai konsentraation logaritmin funktioita. (Lehtonen 1998, 148.)

Menetelmä on nopea ja tarkka edellyttäen, että elektrodin vasteaika on varsin lyhyt ja häiriöionien määrä pieni. Huolellisella näytteenkäsittelyllä ja liuosten sekoituksella on mahdollista päästä jopa ± 1 % tarkkuuteen. Lisäksi näytteiden ja standardien lämpötilan on oltava sama yhden asteen tarkkuudella. Yhden arvoisille ioneille on käytännössä saavutettavissa ± 2 %:n tarkkuus ja kahden arvoisille ± 4 %:n tarkkuus. (Lehtonen 1998, 148.)

4 IONISELEKTIIVISEN MITTAUKSEN PERIAATE

Ioniselektiivistä elektrodiä käytetään ioniaktiivisuuden mittaukseen määritettävästä liuksesta. Elektrodiin ioniselektiivisen kalvon ja tutkittavan lioksen välille muodostuu potentiaaliero, joka on määritettävän ionin aktiivisuuden funktio. Ioniselektiivisen elektrodin lisäksi tarvitaan vertailu- eli referensielektrodi, jonka potentiaali ei muutu mittauksen aikana. Ioniselektiivisen elektrodin kalvon materiaali määrittää potentiaalieron läsnä oleville ioneille. (Härkönen ym. 1992, 96.)



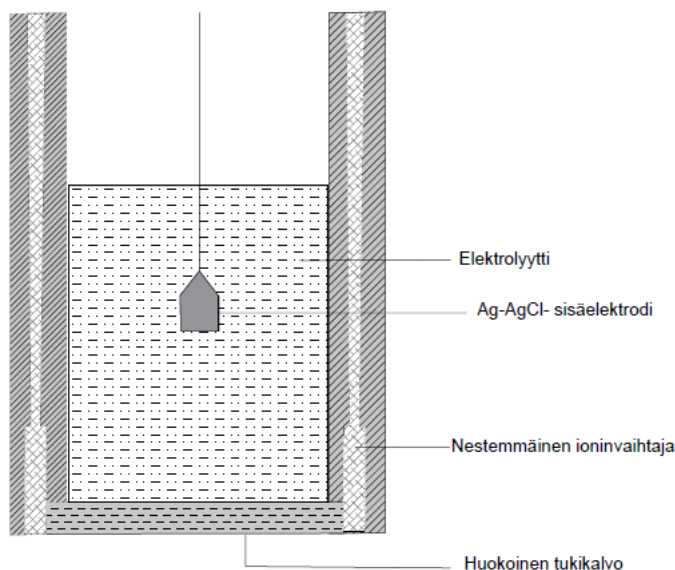
Kuva 2. Mittausjärjestelmä. (Mukaellen Härkönen ym. 1992, 96)

4.1 Kaasuelektrodi

Kaasuelektrodissa kenno on suljettu membraanilla, josta diffundoituvat läpi vain tietyt kaasut. Ioniselektiivisellä elektrodilla mitataan kaasun aiheuttamaa muutosta kennossa olevaan liukseen. Elektrodilla pystytään mittaamaan esimerkiksi NH_3 , CO_2 , Cl_2 -kaasuja. (Lehtonen 1998, 106.)

4.2 Nestekalvoelektrodi

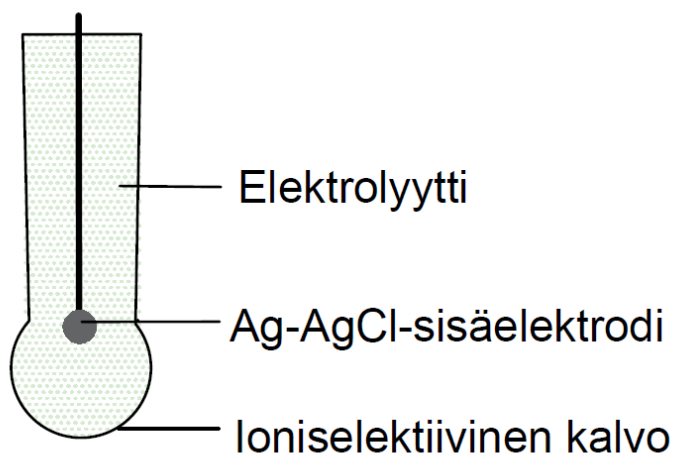
Nestekalvoelektrodi muodostuu yleensä Ag-AgCl-sisäelektrodista, joka on upotettu elektrolyyttiin sekä elektrodin kärjessä on kemiallisesti passiivinen huokoinen tukikalvo, johon imeytetään niukka-liukoinen nestemäinen ioninvaihdin. Nestemäiselle ioninvaihtimelle on elektrodissa oma täytettävä säiliö, josta se imeytyy tukikalvoon ja tihkuu hitaasti näytteen joukkoon. Nestekalvoelektrodi soveltuu esimerkiksi Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , NO_3^- ja ClO_4^- -ionien aktiivisuuden määrittämiseen. (Härkönen ym. 1992, 98.)



Kuva 3. Nestekalvoelektrodin rakenne. (Mukaellen Härkönen ym. 1992, 98)

4.3 Lasielektrodi

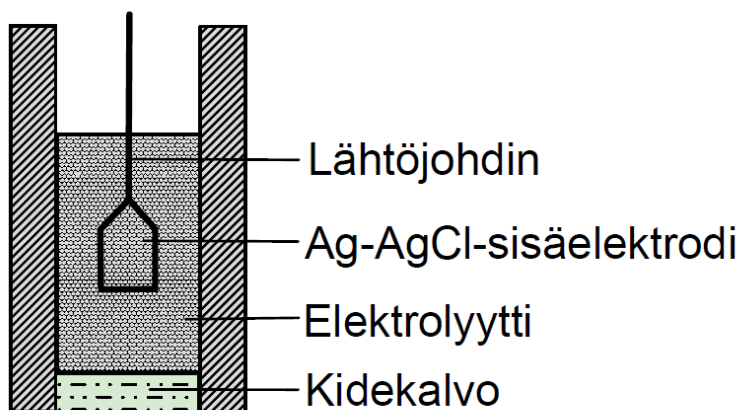
Lasielektrodi on rakenteeltaan samankaltainen kuin pH-mittaukseen käytettävät elektrodit, mutta elektrodin kärjessä on ioniselektiivinen erikoislasikalvo. Lasikalvoihin on kehitetty useita erilaisia lasilautuja, joilla on mahdollista saada elektrodi herkäksi halutuille ioneille. Elektrodin ioniherkän kalvon pinnalle muodostuu hydrolysoituneita kerroksia. Elektrodin ulkopinnalla tapahtuu ioninvaihto näyteliuoksen ja kalvon pinnalle muodostuneen kalvon välillä, joka synnyttää ionin aktiivisuudesta riippuvan potentiaalieron. Elektrolyytinä voidaan käyttää puskuriliuosta, joka sisältää Cl^- -ioneja sekä Ag-AgCl- sisäelektrodi. Käyttämällä elektrolyytinä NaCl-liuosta muuttuu elektrodi herkäksi Na^+ -ioneille. Lasielektrodi soveltuu muun muassa Ag^+ , H_3O^+ , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ sekä K^+ -ioniaktiivisuuden määrittämisiin. (Härkönen ym. 1992, 96.)



Kuva 4. Lasielektrodin rakenne. (Mukaellen Härkönen ym. 1992, 97)

4.4 Kidekalvoelektrodi

Kidekalvoelektrodissa on tabletti, joka on puristettu monikiteisestä materiaalista tai yksi suuri kide, jotka toimivat ioniselektiivisenä kalvona. Elektrodi muodostuu yleensä muovisesta rungosta, johon kidekalvo kiinnitetään sekä sisäelektrodista ja elektrolyytistä. Selektiivisyys perustuu siihen, että sähkö kulkeutuu kidekalvoon ja hilavirhemekanismi aiheuttaa kolon, johon vain tietyt ionit voivat sijoittua ja siirtyä kolosta toiseen. Sopimattomat ionit eivät pysty tunkeutumaan sille sopimattomaan kidehilaan. Kidekalvon materiaalin edellytyksiä ovat riittävän hyvä sähkönjohtokyky, kemiallinen ja mekaaninen kestävyys ja niukkaliukoisuus. Kidekalvoelektrodi soveltuu muun muassa Ag^+ , Br^- , Cl^- , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} sekä Pb^{2+} -ioneiden aktiivisuuden määrittämiseen. (Härkönen ym. 1992, 97.)



Kuva 5. Kidekalvoelektrodin rakenne. (Mukaellen Härkönen ym. 1992, 97)

4.5 Heterogeenikalvoelektrodi

Heterogeenikalvoelektrodin toimintaperiaate ja rakenne ovat samankaltaiset kuin kidekalvoelektrodilla. Kalvona toimii mekaanisesti vahva ja joustava kalvo, jossa aktiivinen aine on seostettu usein silikonikumiin, joka kemiallisesti passiiviseen sideaine, mutta on monia muitakin tähän sopivia materiaaleja. Sideaineeseen seostetaan aktiivinen aine, jotka ovat yleensä niukkaliukoisia suoloja. Heterogeenikalvoelektrodi soveltuu esimerkiksi Ag^+ , Br^- , Cl^- , I^- , CN^- , S^{2-} , SCN^- -ionien aktiivisuuden määrittämiseen. (Härkönen ym. 1992, 97–98.)

5 METALLIKOMPLEKSIT

Kompleksiyhdiste tai kompleksi-ioni tarkoittaa ryhmitelmää, jossa metallikationiin on sitoutuneena molekyyliä, useita anioneja tai molempia. Yleisimmin keskuskationina on siirtymämetalli-ioni, ja niihin sitoutuneita molekyyliä tai anioneja kutsutaan ligandeiksi ja pystyäkseen sitoutumaan keskusioniin ligandilla täytyy olla vapaa elektrodipari, eli ligandit kykenevät toimivat Lewis-emäksinä luovuttaessaan vapaan elektrodiparinsa metallikationille kompleksien muodostuksessa. (Mortimer 2001, 236.)

Metalli-ionit ovat Lewisin happoja, jotka voivat vastaanottaa elektrodipareja luovuttavista ligandeista. Useimmat siirtymämetalli-ionit voivat sitoa kuusi ligandiatomia, joten niitä kutsutaan monihampaisiksi ligandeiksi tai kelatoiviksi ligandeiksi. Monihampaisten ligandien muodostamat kompleksit ovat stabiilimpia verrattuna yksihampaisten ligandien muodostamiin komplekseihin. (Harris 2010, 237.)

Komplekseissa muodostuvat sidokset ovat voivat olla lähellä ionisidoksia tai kovalenttisia sidoksia. Ligandien sidoksenmuodostuksen mukaan niiden sanotaan olevan keskuskationin ympärille koordinoituneita, jolloin suoraan sitoutuneiden atomien lukumäärä keskuskationiin on ligandin koordinaatioluku. Kelaateiksi kutsutaan kompleksia, jossa ligandilla on useampi vapaa elektrodipari ja sen sitoutuessa keskusmetalli-ioniin muodostuu ligandin ja keskusionin välille rengas. (Mortimer 2001, 237.)

EDTA on kelaatin muodostaja, joka muodostaa vahvoja komplekseja useimpien metalli-ionien kanssa, koska sillä on käytössä sidoksenmuodostukseen keskusmetalli-ionin kanssa kuusi vapaata elektrodiparia. EDTA:ta käytetään kompleksien muodostukseen varsinkin niissä tapauksissa, joissa ioneilla on vähäinen taipumus muodostaa komplekseja. EDTA-liuosta hyödynnetään kompleksimetrisessä titrauksessa, jossa se sitoutuu 1:1 moolisuhteessa metalli-ioneihin niin kauan kun metalli-ioneja on vapaana. (Mortimer 2001, 237.)

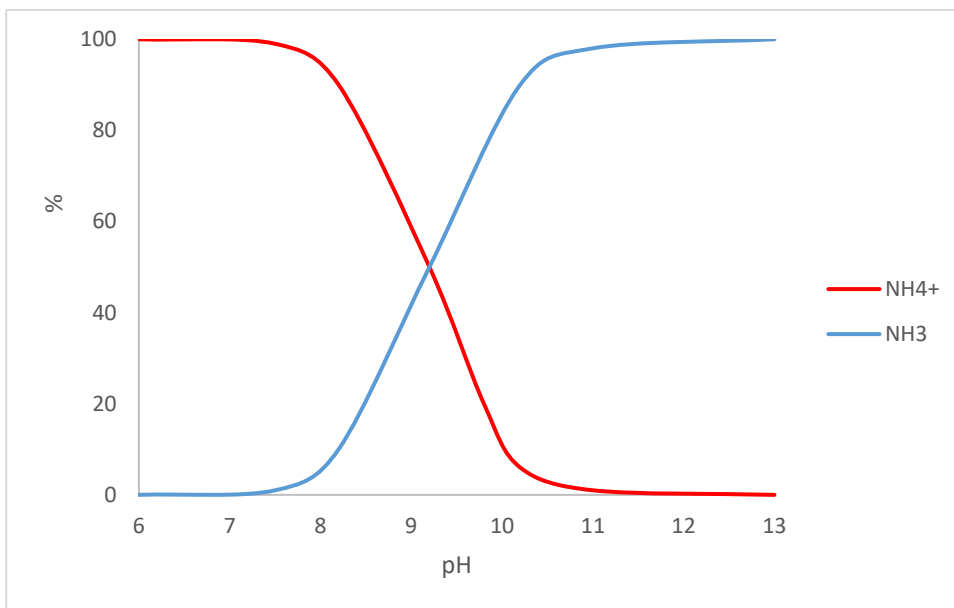
Ammoniakilla on taipumusta muodostaa komplekseja. Ammoniakkimolekyylin ottaessa vastaan vesimolekyyliltä vetyionin muodostuu näiden kompleksi-ionina ammoniumioni. Kompleksi-ionit ja kompleksiyhdisteet merkitään hakasulkeisiin. (Antikainen 1973, 148.)



6 AMMONIUM

Ammoniakkikaasun liueteessa veteen muodostuu ammoniumioneja, joka on ammoniakkin kompleksioni. Ammoniumioni NH_4^+ on kationi, eli positiivisesti varautunut moniatominen ioni ja myös heikko Brønsted happo. Ammoniumia muodostuu, kun ammoniakki reagoi protoninmuodostajien kanssa. Brønsted–Lowryn happoemästeorian mukaan ammoniakkin ja veden välisessä reaktiossa ammoniakki toimii emäksenä ja vesi happona, joka luovuttaa protonin ammoniakille, muodostaen positiivisesti varautuneita ammoniumioneja ja negatiivisesti varautuneita hydroksyyli-ioneja. Ammoniakin reagoissa happojen kanssa muodostuu ammoniumsuloja, joita käytetään monesti lannoitteena tai teollisuudessa. (Hänninen, Karppinen, Leskelä & Pohjakallio 2018, 111.)

Ammoniakin ja ammoniumionien suhteellinen määrä vedessä riippuu liuoksen pH:sta. Liuoksen pH:n noustessa yli 9,4 alkaa ammoniumionit muuttumaan ammoniakkikaasuksi ja pH:n ollessa yli 12 kaikki ammoniumionit ovat muuttuneet ammoniakiksi. (Wahyu, Hao & Yun 2022.)



Kuva 6. $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ pH:n funktiona

7 AMMONIUMIN MÄÄRITTÄMINEN

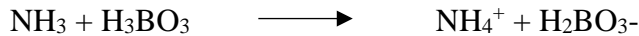
7.1 Kjeldahlin menetelmä

Kjeldahlin menetelmällä voidaan määrittää orgaanisesti sitoutuneen ja kokonaistypen lisäksi yksittäisinä komponentteina ammonium, nitriitti ja nitraatti. Menetelmä jaetaan kolmeen työvaiheeseen: Näytteen pilkkominen rikkihapolla, tislauksen höyryllä ja titraus. (Gerhardt.)

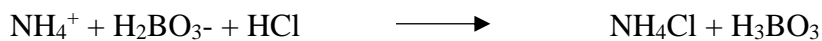
1. Hajotus rikkihapolla



2. Tislauksen

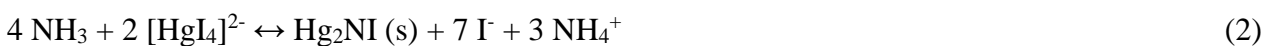


3. Titraus



7.2 Nesslerin menetelmä

Nesslerin menetelmässä valmistetaan Nesslerin reagenssi lisäämällä kaliumjodidi-liuosta elohopea (II)-liuokseen kunnes muodostunut saostuma liukenee ja liuos tehdään emäksiseksi. Reagenssi muodostaa ammoniakkin kanssa kellertävän saostuman, josta pitoisuus voidaan määrittää fotometrisesti. (Antila, Koskentalo, Toivonen & Yliruokanen 1993, 107.)



Menetelmää käytetään paljon vesien analysointiin, mutta jos analysoitavassa näytteessä on runsaasti häiritseviä ioneja Mg^+ , Fe^{2+} , Cl^- tai Cl_2 menetelmä on epätarkka. Tällöin voidaan käyttää muunneltua menetelmää, jossa tarkkuutta voi parantaa lisäämällä dispergointiaineena polyvinyylialkoholi reagenssia häiriöiden poistamiseksi. Sulfidi- ja alkali-ionit myös voivat aiheuttaa näytteessä sameutta, jolloin näytteeseen on lisättävä EDTA:ta tai Rochelle-liuosta. EDTA:ta käyttäessä Nesslerin reagenssia on lisättävä ylimäärin, jolla varmistetaan reaktio. (Heonsang, Jongtaek & Hyunook, 2013.)

7.3 Ioniselektiivinen menetelmä

Ioniselektiivinen ammonium määrittäminen on nopeampi vaihtoehto verrattuna esimerkiksi Kjeldahl-menetelmää tai Nesslerin menetelmään ja näin ollen sopii paremmin online-analysointimenetelmäksi. Menetelmä perustuu siihen, että natriumhydroksidia lisätään ylimäärin näytteeseen, jolloin ammoniumioni vapautuu ammoniakki-kaasuna. Titrauksessa käytettävä elektrodi koostuu lasielektrodista, jolla mitataan liuoksen pH sekä ulkokalvosta, josta ammoniakki diffundoituu läpi. (Metrohm AG.)



8 COURIER ONLINE ANALYSAATTORI

Metso Courier on automaattinen näytteenotto- ja analysointisysteemi, jolla mahdollistetaan reaaliaikainen prosessin seuranta. Courieriin voi yhdistää liuosanalyysointilaitteen tai XRF:n hydrometallurgisten prosessien seurantaan. XRF:llä suoritetaan alkuaineanalyysejä sekä titraattorilla on mahdollista määrittää ioni- ja happopitoisuuksia. Laite koostuu analysointilaitteen anturista, anturin ohjaussarjasta, näytteenotto-laitteistosta ja analysointilaitteen tietokoneesta. (Metso 2023.)

2060 TI prosessianalysointilaitteisto soveltuu vesien, jätevesien ja muiden nestemäisten prosessinäytteiden analysointiin titraus-, pH-, ISE-, johtavuus-, kulometri- tai fotometrisillä menetelmillä. Laite koostuu kosketusnäytöstä ja erilaisista moduuleista, jolla laitetta voi muokata tarvittavien analyysien määrittämiseen. (Metrohm 2023.)



Kuva 7. OTI-titraattorin kosketusnäyttö ja kaappi

9 ANALYYSIN TARKKUUS

Analyysitulosten toivotaan olevan mahdollisimman tarkkoja, joten systemaattisen virheen ja satunnaisvirheen tulisi olla mahdollisimman pieni. Kokonaisvirheellä tarkoitetaan systemaattisen virheen ja satunnaisvirheen summaa. Analyysimenetelmän tarkkuutta ja toistettavuutta voidaan arvioida vertaamalla keskenään eri laboratorioiden tekemiä analyysituloksia samoista näytteistä. (Mäkinen, Suortti, Saares, Niemi & Marjanen 1996, 33)

Menetelmän ja analyysien validiteetilla eli pätevyydellä ilmaistaan kuinka hyvin menetelmä mittaa haluttua ilmiötä ja menetelmä voidaan todeta käyttökelpoiseksi. (Hiltunen 2009.)

9.1 Tarkkuus

Tarkkuus voidaan määrittää, kun tiedetään analysoitavan näytteen todellinen pitoisuus. Tarkkuus ilmoitetaan usein prosentteina, joka lasketaan poikkeamana todellisesta tai oletetusta arvosta. (Mäkinen ym. 1996, 33)

$$Tarkkuus - \% = \frac{100(X-\mu)}{\mu} \quad (13)$$

missä

X=määrittämällä saatu arvo

μ = todellinen arvo

Keskihajonta s

$$\sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (14)$$

Tarkkuutta voidaan arvioida käyttämällä t-testiä verrattaessa toisella menetelmällä saatuihin tuloksiin. (Mäkinen ym. 1996, 34)

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \quad (15)$$

missä

\bar{x} = tulosten keskiarvo

μ = vertailumateriaalille ilmoitettu arvo

s = tulosten keskihajonta

9.2 Toistettavuus

Toistettavuus tarkoittaa mittaustulosten yhdenpitävyyttä silloin kun mittauksia suoritetaan samassa laboratoriossa samalla menetelmällä saman tai eri henkilön toimesta lyhyellä aikavälillä. Toistettavuutta voidaan määrittää ilman rinnakkaismäärittystä analysoimalla erityyppisiä näytteitä useana päivänä. Monivaiheisissa ja vaativissa analyyseissä ei ole mahdollista suorittaa rinnakkaismäärittäyksiä, jolloin toistettavuutta arvioidaan keskihajonnan avulla useimmiten ilmoitettuna prosentteina keskiarvosta. (Mäkinen ym. 1996, 40.)

Toistettavuusmittausien teko tietylle menetelmälle sarjassa antaa yleensä paremman toistettavuuden kuin mittausten teko pidemmässä ajanjaksossa ja toistettavuuden määrittäminen yhden sarjan perusteella antaa liian optimistisen kuvan toistettavuudesta. Toistettavuusmittaukset suositellaan tehtävän useassa näytesarjassa useampana päivänä, mikäli on mahdollista. (Mäkinen ym. 1996, 41.)

Mittaustulosten reliabiliteetti eli luotettavuus määritellään mittaustulosten toistettavuuden perusteella. Reliabiliteetilla ilmaistaan kuinka toistettavasti ja luotettavasti menetelmä pystyy mittaamaan haluttua ilmiötä. Menetelmä voi olla reliaabeli, vaikka se ei olisikaan validi. (Hiltunen 2009.)

Pelkästään standardien toistettavuuden määrittäminen ei pelkästään riitä toistettavuuden määrittämiseen, koska todellisissa näytteissä toistettavuus voi olla hyvinkin erilainen standardiin verrattuna, joten testauksiin olisi hyvä ottaa näytteitä eri pitoisuusalueita. (Mäkinen ym. 1996, 42.)

9.3 Mittausepävarmuus ja systemaattinen virhe

Mittausepävarmuus ilmoittaa testaustulokseen liittyvän arvion minkä välillä todellisen arvon katsotaan olevan ja tällä saadaan myös käsitys tulosten laadusta. Mittausepävarmuus voidaan määrittellä varmennettujen vertailumateriaalien avulla tai kontrollinäytteillä, joista voidaan laskea systemaattinen virhe. Satunnaisvirhe arvioidaan rinnakkaismääritysten hajonnasta. (Mäkinen ym. 1996, 53–54.)

Kokonaisepävarmuus on yhdistetty mittausepävarmuus, joka saadaan, kun eri vaiheiden mittausepävarmuustekijät yhdistetään, eli mittausepävarmuus muodostuu epävarmuustekijöistä u_i . (Mäkinen ym. 1996, 54.)

$$u_c = \sum u_i^2 \quad (16)$$

Laajennettu epävarmuus U voidaan laskea kokonaisepävarmuudesta kertomalla se kertoimella k . 95 % luotettavuusväliä vastaa kerroin 2. (Mäkinen ym. 1996, 54.)

$$U = k \cdot u_c \quad (17)$$

Systemaattisen virheen osuus $S_{dr}(\%)$ saadaan kaavasta. (Mäkinen ym. 1996, 57.)

$$S_{dr}(\%) = \sqrt{\frac{\sum [d_r(\%) - \bar{d}_r(\%)]^2}{n_2 - 1}} \quad (18)$$

$d_r(\%)$ = määritysten ja teoreettisen arvon suhteellinen erotus $[(x_i - T) \cdot 100 \% / T]$

x_i = määritysten tulos

$x_i - T$ = määritysten tulos - teoreettinen arvo

Systemaattisen virheen merkitsevyyttä voidaan arvioida normaalijakautuneille tuloksille. (Mäkinen ym. 1996, 57.)

$$t = \frac{|\bar{d}_r(\%) - 0|}{S_{dr}(\%)} \cdot \sqrt{n_2} \quad (19)$$

Suhteellinen virhe-%

(20)

$$E = \frac{(x_i - \bar{x})}{\bar{x}} \cdot 100 \%$$

10 IONISELEKTIIVISEN MENETELMÄN TESTAUS NIKKELI UUTON NÄYTTEILLE

10.1 Laitteet, välineet ja liuokset

Laboratoriossa käytettiin Methrom titrando 905-titraattoria ja siihen liitettyä 10 ml annostelijaa. Elektrodeina oli Applikon ioniselektiivinen NH_3 kaasuelektrodi, Methrom High conc. ioniselektiivinen elektrodi ja Methrom Ag,AgCl/3M KCl vertailuelektrodi.

Liuoksina käytettiin 1 M Titriplex-liuosta ja 10 M NaOH-liuosta. Standardiliuoksina oli 1000 mg/l ja 4000 mg/l NH_4 -liuokset ammoniumkloridista valmistettuna. Kontrollina käytettiin 2000 mg/l NH_4 -liuosta ammoniumkloridista valmistettuna. Nikkelin saostustestissä käytettiin 10 prosenttista DMG-etanoliliuosta.

Työssä käytettäviä välineitä oli kolme erikokoista automaattipipettiä (Finnpipette 10 ml, 5 ml ja 1 ml) sekä mittausastia, magneetteja ja pipetin kärkiä.

10.2 Mittaukset

Alkuperäinen suunnitelma oli tehdä testit Courier OTI-titraattorilla, mutta koska menetelmän toimivuudesta uuton näytteille ei ollut varmuutta päätettiin testaukset suorittaa Terrafamen laboratoriossa, jossa oli vastaavanlainen automaattititraattori ja tiamo 2.5-ohjelma, jotta muut analyysit titraattorilla eivät häiriinny. Testien alussa mittausastianä käytettiin dekanterilasiasia, joka oli peitetty parafilmillä, mutta astiaa ei saanut riittävän tiiviiksi ja lisäksi elektrodit olivat hankala saada nestepinnan alapuolelle niin, että magneettisekoitus ei aiheuttanut häiriötä mittauksessa. Kun otimme käyttöön vastaavanlaisen kannellisen mittausastian, mitä käytetään Courier-titraattorilla ja häiriöt mittauksessa vähenivät. Mittausten välillä titrausastia ja sekoitusmagneetti huuhdottiin MQ-vedellä, jotta mittausolosuhteet olisivat mahdollisimman samankaltaiset Courier-titraattorin kanssa.

Menetelmänä käytettiin standardinlisäysmenetelmää kolmella lisäyksellä 15 mV jännitteen muutoksella, kulmakerroin (-54) - (-60) mV sekä varianssi $< 0,01$. Kontrolli (LIITE 1), Ni pesu (LIITE 3) sekä Ni raffinaatti (LIITE 4) näytteille käytettiin standardina 4000 mg/l NH_4 standardia ja Ni tuotteelle 1000 mg/l NH_4 standardia (LIITE 2). Mittauksissa näytteet laimennettiin automaattipipetillä käyttäen

20 ml näytetilavuutta, 2,4 ml 1 M EDTA liuosta ja 1,8 ml 10 M NaOH puskuriliuosta, laimennuskerroimet vaihtelivat näytteen pitoisuuden mukaan ja Ni tuotteelle EDTA lisäyksen jälkeen oli 60 s reagointi aika ennen puskuriliuoksen lisäystä, jotta komplekseilla oli aikaa muodostua. Mittausten välissä oli vähintään 10 minuutin stabiloitumisaika. Mittaustuloksia verrattiin Gerhardt analytical Vapodest 450 laitteen tuloksien kanssa.

Ni tuotenäytteen ammoniumpitoisuus oli pienin ja nikkelpitoisuus suurin, joka toi haasteita ammoniumpitoisuuden määrittämisessä. Metrohmin asiantuntijoiden ehdotuksesta kokeilimme nikkelin saostamista 10 % DMG liuoksella ennen ioniselektiivistä määrittystä. Muodostunut sakka oli hyvin tahmeaa ja tarttui ioniselektiivisen elektrodin membraaniin, joten DMG saostus ei toiminut tässä tapauksessa.

Kaikista prosessi- ja kontrollinäytteistä suoritettiin 20 analyysiä eri päivinä. Ni pesun ja Ni raffinaatin testauksessa käytettiin useampaa eri näytettä, joiden pitoisuudet vaihtelivat. Ni pesun ammoniumpitoisuus oli aikaisemmin ollut noin 2000 mg/l, testauksen aikana yhden näytteen pitoisuus oli noussut poikkeavasti noin 11300 mg/l. Näissä näytteissä viimeinen lisäys jäi vajaaksi ja tulos on titraattorin laskema arvio, joten ne kolme mittaustulosta on jätetty pois laskelmista. Ni tuotenäytteen testaukset tehtiin samasta näytteestä kahtena eri päivänä.

11 TULOKSET

Mittausepävarmuus laboratorion titraattorilla arvioitiin mittaamalla ammoniumkloridista valmistettua 2000 mg/l ammoniumia sisältävää liuosta, jota analysoitiin prosessinäytteiden ohessa. Mittausepävarmuutta arvioidessa käytettiin epävarmuuksina suhteellista virhettä, keskihajontaa ja systemaattista virhettä. Laajennettu mittausepävarmuus laskettiin kertomalla kokonaisepävarmuus kertoimella 2, joka vastaa 95 % luotettavuusväliä.

Suhteellinen virhe-% E kaavalla (20)

$$E = \frac{\left(2035 \frac{\text{mg}}{\text{l}} - 2000 \frac{\text{mg}}{\text{l}}\right)}{2000 \frac{\text{mg}}{\text{l}}} \cdot 100 \% = 1,8 \%$$

Keskihajonta s kaavalla (14)

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - 140153)^2}{20}} = 83,7 \text{ mg/l}$$

t-testi kaavalla (15)

$$t = \frac{\left(2035 \frac{\text{mg}}{\text{l}} - 2000 \frac{\text{mg}}{\text{l}}\right)}{83,7 \frac{\text{mg}}{\text{l}} / \sqrt{20}} = 1,9$$

Systemaattinen virhe-% $S_{dr}(\%)$ kaavalla (18)

$$S_{dr}(\%) = \sqrt{\frac{\sum (dr(\%) - 1,8 \%)^2}{20 - 1}} = 4,3$$

Systemaattisen virheen merkitsevyyden arviointi normaalisti jakautuneille tuloksille kaavalla (19)

$$t = \frac{1,8\% - 0}{4,3\%} \cdot \sqrt{20} = 1,9$$

Taulukosta t-testi 2-suuntaisen testin taulukko arvo $t_{0,05(19)} = 2,093\%$. u_c kaavasta (16)

$$u_c = \sqrt{(2,093^2 + 4,3^2)}\% = 4,8\%$$

Laajennettu mittausepävarmuus U kertoimella 2, joka vastaa 95 % luottamusväliä, kaavasta (17)

$$U = 2 \cdot 4,8\% = 9,6\%$$

Prosessinäytteille ei tehty rinnakkaismäärittäyksiä Kjeldahlin menetelmällä, vaan tuloksia verrattiin vuorossa normaalisti analysoituun tulokseen. Prosessinäytteille laskettiin keskihajonta, keskihajonta-% sekä suhteellinen virhe-%

Taulukko 1. Prosessinäytteiden keskihajonta, keskihajonta-% ja suhteellinen virhe-%

Näyte	Keskihajonta [s] mg/l	Keskihajonta-%	Suhteellinen virhe-%
Ni tuote	14,0	4,7	2,3
Ni pesu	49,6	2,6	3,9
Ni raffinaatti	2885,6	7,7	-0,8

12 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kontrollinäytteen laajennettu mittausepävarmuus oli $\pm 9,6$ % ja toistettavuus 4 % laskettuna keskiarvosta keskihajonnan avulla, joten menetelmä on validi. Prosessinäytteiden toistettavuuden perusteella (Taulukko 1) voidaan myös todeta, että menetelmä on reliaabeli uuttolaitoksen näytematriisille.

Mittausepävarmuus, toistettavuus- ja virheprosentit on määritelty laboratoriossa käytettävälle titraattorille, joten niitä ei voi suoraan verrata Courier online-analysaattorin mittaustuloksiin. Courier online-analysaattorilla ei ehditty laboratoriossa tehtävien määritysten jälkeen ajamaan yhtään näytettä, joten Courierin titraus tuloksista ei ole vertailumateriaalia.

Mittaustulosten perusteella on kuitenkin saatu selville, että ioniselektiivinen menetelmä on toimiva uuttolaitoksen näytteille ja on mahdollista käyttöönottaa Courierin online-analysaattorille. Menetelmälle täytyy määritellä Courierin titraattorille erikseen mittausepävarmuus ja virheprosentit, kun onnistuneita määrityksiä on saatu tarpeeksi.

Tavallisesti ioniselektiivisessä ammoniummittauksessa käytetään ISA-liuosta, joka sisältää 1 mol/l NaOH:ia ja 0,1 mol/l EDTA:ta ovat samassa liuoksessa. Korkeiden ammonium- ja nikkelpitoisuuksien vuoksi liuoksien konsentraatiota oli nostettava, jotta EDTA:n pitoisuus riitti kompleksien muodostumiseen. Liuoksia yhdistäessä huomattiin EDTA:n saostuvan, joten liuokset oli valmistettava erikseen. Kompleksien muodostumiselle lisättiin myös odotusaika Ni tuotenäytteeseen, jonka vuoksi EDTA oli hyvä olla omana liuoksenaan.

LÄHTEET

Antikainen, P. J. 1973. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 5., uudistettu painos. Helsinki: WSOY

Antila, A., Koskentalo, T., Toivonen, J. & Yliruokanen, I. 1993. Ionien reaktioita. Analyyttisen kemian harjoitustyöt. Espoo: Otakustantamo.

Gerhardt. The Kjeldahl method for the determination of nitrogen and protein. Saatavissa:

<https://www.gerhardt.de/en/know-how/analytical-methods/kjeldahl-method/>. Viitattu 13.6.2023

Harris, D. 2010. Quantitative Chemical Analysis. 8. painos. New York: W.H. Freeman and Company.

Heonsang, J., Jongtaek, P. & Hyunook, K., 2013. Determination of NH_4^+ in Environmental Water with Interfering Substances Using the Modified Nessler Method. Journal of Chemistry. Saatavissa:

<https://doi.org/10.1155/2013/359217>. Viitattu 13.6.2023

Hiltunen, L. 2009. Validiteetti ja reliabiliteetti. Jyväskylän yliopisto. Graduryhmä. Saatavissa:

http://www.mit.jyu.fi/ope/kurssit/Graduryhma/PDFt/validius_ja_reliabiliteetti.pdf. Viitattu 26.9.2023

Hänninen, H., Karppinen, M., Leskelä, M. & Pohjakallio, M. 2018. Tekniikan kemia. 14., uudistettu painos. Helsinki: Edita.

Härkönen, S., Lähtenmäki, I., Välimaa, T. 1992 Teollisuuden mittaustekniikka, Analyysimittaukset. Helsinki: VAPK-kustannus.

Lehtonen, P. O. 1998. pH- ja ISE-mittaukset: Potentiometrinen analyysi. Helsinki: Edita.

Metrohm AG. Determination of ammonia with the ion-selective electrode. Saatavissa:

https://www.metrohm.com/fi_fi/applications/ab-application-bulletins/ab-133.html. Viitattu 12.2.2023

Metrohm 2023. 2060 TI Process Analyzer. Saatavissa: https://www.metrohm.com/fi_fi/products/process-analyzers/2060-ti-process-analyzer.html. Viitattu 12.6.2023

Metso 2023. Courier HX on Steam solution analyzer. Saatavissa: <https://www.metso.com/portfo-lio/courier-hx-on-stream-solution-analyzer/>. Viitattu 12.6.2023

Mortimer, C. 2001 Kemia. Lisäpainokset: 3. p. 2001. Helsinki: Opetushallitus

Mäkinen, I., Suortti, A-M., Saares, R., Niemi, R. & Marjanen, J. 1996. Suomen ympäristökeskuksen moniste. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. <https://helda.helsinki.fi/items/7f058eeb-dd72-46a4-95c6-b172f99fbe38>. Viitattu 25.9.2023

Wahyu, P., Hao, W. & Yun, H., 2022. Quantification Methodology of Ammonia Produced from Electrocatalytic and Photocatalytic Nitrogen/Nitrate Reduction. Saatavissa: [10.3390/en16010027](https://doi.org/10.3390/en16010027). Viitattu 10.6.2023

Kontrolli 2000 mg/l

QC 2000					
Teorettinen arvo	Laimennus- kerroin	NH4 pitoisuus mg/l	Slope	Varianssi	Keskihajonta-%
2000	20x	2117	-57,7	0,007	5,8
2000	20x	2135	-57,7	0,007	6,7
2000	20x	2114	-56,5	0,007	5,7
2000	20x	1945	55,2	0,014	-2,7
2000	20x	2052	-56,8	0,003	2,6
2000	20x	2124	-56,7	0,009	6,2
2000	20x	2228	-56,7	0,001	11,4
2000	20x	1990	-54,9	0,000	-0,5
2000	20x	1946	-55,3	0,002	-2,7
2000	20x	1998	-54,6	0,000	-0,1
2000	20x	2082	-56,0	0,000	4,1
2000	20x	1838	-55,8	0,003	-8,1
2000	20x	1988	-55,9	0,003	-0,6
2000	20x	1962	-55,4	0,000	-1,9
2000	20x	2048	-56,5	0,002	2,4
2000	20x	2028	-56,4	0,000	1,4
2000	20x	2056	-58,3	0,003	2,8
2000	20x	2048	-56,3	0,005	2,4
2000	20x	1980	-55,3	0,001	-1,0
2000	20x	2028	-57,4	0,003	1,4

Ni Tuote

STD 1000 mg/l	Kjeldahlin menetelmä NH4 pitoisuus mg/l	Laimennuskerroin	NH4 pitoisuus mg/l	Slope	Varianssi	Keskihajonta-%
1	292	20	322	-59,2	0,003	
2	292	20	310	-59,2	0,000	10,274
3	292	20	296	-58,5	0,000	6,164
4	292	20	286	-58,0	0,001	1,370
5	292	20	292	-58,2	0,000	-2,055
6	292	20	288	-58,6	0,000	0,000
7	292	20	284	-58,0	0,001	-1,370
8	292	20	294	-59,2	0,023	-2,740
9	292	20	292	-58,7	0,001	0,685
10	292	20	296	-58,8	0,000	0,000
11	292	20	306	-59,2	0,001	1,370
12	292	20	296	-58,7	0,000	4,795
13	292	20	306	-59,2	0,002	1,370
14	292	20	318	-59,7	0,001	4,795
15	292	20	310	-59,4	0,000	8,904
16	292	20	286	-58,4	0,002	6,164
17	292	20	324	-60,0	0,000	-2,055
18	292	20	290	-58,5	0,000	10,959
19	292	20	284	-58,3	0,000	-0,685
20	292	20	296	-58,7	0,000	-2,740

Ni pesu

STD 4000 mg/l	Kjeldahlin menetelmä NH4 pitoisuus mg/l	Laimennuskerroin	NH4 pi- toisuus mg/l	Slope	Varianssi	Keskiha- jonta-%
1	1849	20	1932	-58,00	0,001	4,49
2	1849	40	1916	-57,90	0,009	3,62
3	1849	40	2024	-57,60	0,002	9,46
4	1849	40	1888	-57,20	0,003	2,11
5	1849	40	1936	-57,00	0,001	4,71
6	1849	40	1856	-56,90	0,001	0,38
7	1849	40	1956	-58,30	0,000	5,79
8	1849	40	1792	-55,80	0,012	-3,08
9	1849	40	1912	-58,50	0,011	3,41
10	1849	40	1908	-58,40	0,008	3,19
11	1849	40	1948	-58,20	0,004	5,35
12	1849	40	1940	-58,20	0,005	4,92
13	1849	40	1940	-58,00	0,008	4,92
14	1849	40	1952	-58,70	0,005	5,57
15	1849	40	1976	-59,00	0,030	6,87
16	1849	20	1880	-57,9	0,006	1,68
17	1849	40	1904	-56,8	0	2,97

STD 4000 mg/l	Kjeldahlin menetelmä NH4 pitoisuus mg/l	Laimennuskerroin	NH4 pi- toisuus mg/l	Slope	Varianssi	Keskiha- jonta-%
1	11329	20	12390	-56,60	0,004	9,37
2	11329	40	11440	-55,00	0,043	0,98
3	11329	40	11556	-55,20	0,009	2,00

Ni raffinaatti

STD 4000 mg/l		Titraattori				
	Kjeldahlin menetelmä NH4 pitoi- suus mg/l	Laimennuskerroin	NH4 pitoisuus mg/l	Slope	Varianssi	Keskihajonta-%
	37840	200	38040	-54,4	0,000	0,53
	37840	199	36835	-54,3	0,001	-2,66
	37840	200	40660	-57,2	0,002	7,45

STD 4000 mg/l	38279	200	37900	-57,7	0,000	-0,99
	38279	100	37810	-57,9	0,005	-1,23
	38279	100	35110	-57,4	0,003	-8,28
	38279	100	37980	-58,3	0,003	-0,78
	38279	200	31760	-54,6	0,000	-17,03
	38279	200	41920	-57,9	0,004	9,51

STD 4000 mg/l	40560	200	39440	-55,6	0,002	-2,76
	40560	200	39600	-57,0	0,000	-2,37
	40560	200	39660	-56,9	0,009	-2,22
	40560	200	43400	-56,8	0,003	7,00
	40560	200	41480	-55,5	0,001	2,27
	40560	200	41000	-55,7	0,005	1,08
	40560	200	40620	-54,9	0,000	0,15
	40560	200	40480	-55,1	0,002	-0,20
	40560	200	38720	-53,0	0,000	-4,54
	40560	200	39720	-56,6	0,001	-2,07
	40560	200	38440	-54,3	0,000	-5,23
	40560	200	40660	-55,4	0,000	0,25

	40560	200	39960	-56,4	0,001	-1,48
	40560	200	38320	-55,0	0,001	-5,52
	40560	200	39740	-56,0	0,004	-2,02
	40560	200	40380	-56,1	0,002	-0,44
	40560	200	39840	-56,2	0,001	-1,78