

Marco Huotari

Bentoniitin kationinvaihdon ja selektiivisyyden kokeellinen määrittäminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

25.4.2014

Tekijät) Otsikko Sivumäärä Aika	Marco Huotari Bentoniitin kationinvaihdon ja selektiivisyyden kokeellinen määrittäminen 27 sivua 25.4.2014
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikan koulutusohjelma
Suuntautumisvaihtoehto	Prosessitekniikka
Ohjaaja Ohjaava opettaja	Tutkija Aku Itälä Yliopettaja Pekka Lehtonen
<p>Suomessa käyttöönotettavaksi suunnitellussa ydinjätteen loppusijoituskonseptissa käytetään ydinjättekapselien ympärillä bentoniittia puskurimateriaalina. VTT mallintaa ydinjätteen loppusijoitustilan lämpö-, vesi- ja kemiallisia olosuhteita pitkällä aikavälillä. Luotettavien mallinnustulosten pohjaksi tarvitaan kuitenkin kokeellisia mittaustuloksia.</p> <p>Tässä insinööritoiminnossa tutkittiin bentoniitin kationinvaihtokapasiteettia ja -selektiivisyyttä ioniselektiivisillä elektrodeilla. Vertailumittaukset ICP-AES-analyysimenetelmällä saatiin kaupallisesti tilauspalveluna.</p> <p>Näytteiden kationinvaihtokapasiteetti saatiin laskettua natriumin ja kalsiumin yhteismäärästä. Kaikki ISE- ja ICP-AES –menetelmillä saadut tulokset eivät vastaa toisiaan ja osa tuloksista poikkeavat aiemmin määritetyistä kationinvaihtokapasiteetin arvoista. Samoin mittaustulosten perusteella laskettu Gaines-Thomasin selektiivisyyskerroin poikkeaa huomattavasti aiemmin määritetyistä arvoista. Tuloksista kuitenkin ilmeni, että osa mittauksista on mahdollista suorittaa ioniselektiivisillä elektrodeilla, vaikka projektin tavoitteiden kannalta ei kummallakaan mittausmenetelmällä saatu tyydyttäviä tuloksia. Jatkossa nesteiden erottamista voisi harkita toteutettavan suodattamalla, jolloin saataisiin kaikki neste erotettua, eikä tulisi tarvetta sentrifugoida montmorilloniittia.</p>	
Avainsanat	bentoniitti, kationinvaihtokapasiteetti, ioniselektiivisyys, elektrodi

Author(s) Title Number of Pages Date	Marco Huotari Experimental determination of the cation exchange capacity and selectivity of bentonite 27 25 April 2014
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	Process Technology
Instructor Supervisor	Aku Itälä, Research Scientist Pekka Lehtonen, Principal Lecturer
<p>The planned concept for depositing spent nuclear waste includes a bentonite buffer around the nuclear waste capsules. The Technical Research Centre of Finland, VTT, requires experimental measurements for modeling reliably the long term thermo-hydrodynamic-chemical conditions in the repository.</p> <p>In this thesis the cation exchange capacity and selectivity of bentonite was measured with commercial ion selective electrodes. The results were compared with an outside measurement by ICP-AES analysis.</p> <p>The cation exchange capacity was measured from the sum of sodium and calcium ions. All the results from ISE and ICP-AES methods did not match and some of the results differed from earlier measured values for cation exchange capacity. In addition the Gaines-Thomas selectivity coefficient calculated from measured results differs substantially from earlier results. However the results indicated that some of the measurements can be done with ion selective electrodes even though the results from neither of the analysis methods provided satisfying results concerning the project. In the future it could be considered to filter the solution instead of centrifugating to separate all the liquid from the montmorillonite.</p>	
Keywords	bentonite, cation exchange capacity, ion selectivity, electrode

Sisällys

1	Johdanto	2
2	Bentoniitti	2
2.1	Bentoniittipuskuri ydinjätteen loppusijoituksessa	3
2.2	Montmorilloniitti	4
3	Potentiometria	7
3.1	Selektiivisyys	9
3.2	Toimintaperiaate	9
3.2.1	Kalibrointi	9
3.2.2	Mittaaminen	11
3.2.3	Mittausten sisäinen ja ulkoinen tarkkuus	11
4	Tutkimusmenetelmät	12
5	Työn suunnittelu ja suoritus	13
5.1	Suunnittelu	13
5.2	Tutkimustyön suoritus	14
5.2.1	Kalibrointimenetelmän valinta natriumin mittaamiselle	15
5.2.2	Kalibrointimenetelmä kalsiumin mittaamiselle	16
5.2.3	Natriumin mittaaminen ISE-menetelmällä	16
5.2.4	Kalsiumin mittaaminen ISE-menetelmällä	17
6	Tulokset	17
7	Yhteenveto	26
	Lähteet	27

1 Johdanto

Suomessa on toiminnassa neljä ydinvoimalaa, joista kaksi Loviisassa ja kaksi Euran Olkiluodossa. Lisäksi rakenteilla on viides ydinvoimala Olkiluotoon ja kahdesta muusta on annettu rakennusluvat vuonna 2010. Valmistelut ydinjätteen loppusijoitusta varten aloitettiin samaan aikaan, kun ensimmäiset ydinvoimalaitokset otettiin käyttöön 1970-luvun lopulla. Käytetty ydinpolttoaine oli tarkoitus sijoittaa ulkomaille, mutta vuonna 1994 ydinenergialakia muutettiin niin, että kaikki Suomessa syntyvä ydinjäte on loppusijoitettava Suomeen. Ydinenergi laki kieltää myös ydinjätteen tuonnin Suomeen. (1.)

Bentoniittia pidetään sen plastisuuden ja suuren veden sitomiskyvyn ansiosta parhaana vaihtoehtona puskurimateriaaliksi monessa korkea-aktiivisen ydinjätteen loppusijoitusratkaisussa. Suomessa käyttöön otettavassa loppusijoitusmallissa puskurimateriaalilta vaaditaan loppusijoituskapselin mekaanista tukea, kalliosiirosten vaikutusten vähentämistä kapseliin ja pohjaveden virtauksen minimoimista. Samalla minimoidaan kapselia syövyttävien aineiden kulkeutuminen ja mahdollisen kapselirikon sattuessa radionuklidien kulkeutuminen pohjaveteen.

Tässä opinnäytetyössä perehdytään bentoniitin kationinvaihtoon ja selektiivisyyteen ja niiden mittaamiseen käyttäen ioniselektiivisiä elektrodeja.

2 Bentoniitti

Bentoniitti on luonnossa esiintyvää savea, joka koostuu enimmäkseen montmorilloniitista, joka on smektiittiryhmän 2:1-monitasosavimineraali. Smektiitillä kuvataan joukkoa 2:1-monitasosilikaattimineraaleja, joilla on pysyvä tasovaraus. Useimmiten bentoniitti on muodostunut vulkaanisen tuhkan muuntuessa pitkän ajan kuluessa sopivissa olosuhteissa. Bentoniitti sitoo suuria määriä vettä ja voi siten paisua jopa kymmenkertaiseksi. Sen ominaisuudet riippuvat myös siitä, millaisia kationeja montmorilloniittitasojen välissä on.

Bentoniittia käytettiin alun perin 1800-luvulla porausnesteen seassa öljykentillä. Sittemmin käyttö on laajentunut monelle alalle: muun muassa rakennusteollisuudessa sitä käytetään betonin valumuottien tiivistämiseen ja rakennusmateriaalien vedeneristysky-

vyn parantamiseen, paperiteollisuudessa täyteaineena ja sitomassa epäpuhtauksia, lääketeollisuudessa lääkkeiden kantaja-aineena ja elintarviketeollisuudessa paakkuuntumisen estoaineena. Suomeen bentoniittia tuodaan Yhdysvalloista tai Euroopan eteläosista. (2.)

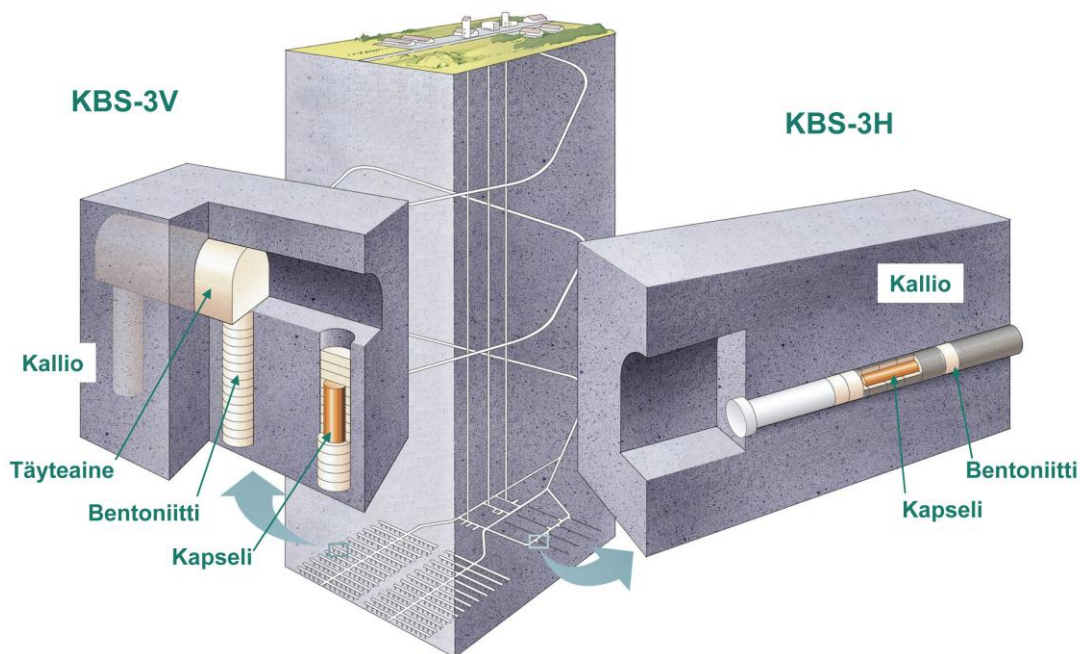
2.1 Bentoniittipuskuri ydinjätteen loppusijoituksessa

Suomessa käytetty ydinjäte on suunniteltu sijoitettavaksi kallioperään. Eduskunta hyväksyi vuonna 2000 Posiva Oy:n periaatepäätöshakemuksen, jonka mukaan nykyisten neljän ja rakenteilla olevan viidennen ydinlaitoksen ydinjätteet sijoitettaisiin Eurajoen Olkiluotoon ruotsalaisen KBS-3-loppusijoituskonseptin mukaisesti. Vuonna 2004 aloitettiin maanalaisen tutkimustilan, ONKALOn louhiminen noin 400 metrin syvyyteen. Tällä varmistetaan Olkiluodon kallioperän soveltuvuus ja voidaan testata teknisiä ratkaisuja. Rakentamislupahakemus jätettiin joulukuussa 2012, ja ONKALO on tulevaisuudessa osa loppusijoituslaitosta. (3.)

KBS-3-mallissa käytetty ydinpolttoaine sijoitetaan kiteiseen kallioperään, jota esiintyy myös Suomessa. Tässä mallissa loppusijoitus toteutetaan moniesteperiaatteen mukaisesti, jolloin toisiaan täydentävät vapautumisesteet takaavat turvallisuuden siinäkin tapauksessa että yksi tai useampi este pettäisi. Käytetyt polttoainesauvat, joissa erittäin hitaasti liukenevat uraanipelletit ovat kaasutiiviin metallizirkoniumsauvan sisällä, laitetaan kuparikapseliin. Kapselin sisäosa on valurautaa, joka suojaa sauvoja mekaaniselta rasitukselta, ja ulko-osa on korroosiota hyvin kestävä kuparia. Kapseli eristään ympäröivästä kallioperästä bentoniitilla. Bentoniitti adsorboi vettä ja turpoaa voimakkaasti. Paineen kasvaessa se työntyy kalliossa oleviin rakoihin estäen pohjaveden vapaan virtauksen suojaten kapselia veden syövyttäviltä ainesosilta. Kova paine estää myös bakteeritoiminnan, joka voisi muodostaa kuparia syövyttäviä aineita. Mikäli kallioperässä tapahtuu mekaanisia muutoksia, bentoniittipuskuri vaimentaa liikettä ja tunkeutuu syntyviin rakoihin ja halkeamiin. Lisäksi kuparikapselin mahdollisesti rikkoutuessa bentoniitti hidastaa radionuklidien pääsyä kallioperään, koska vesi liikkuu bentoniitissa hitaasti diffundoitumalla ja toisaalta osa radionuklideista adsorboituu bentoniittiin. (4, s.7.)

KBS-3-mallissa kapselit sijoitetaan joko pystyasentoon (KBS-3V) tai vaihtoehtoisesti vaaka-asentoon (KBS-3H), kuten kuvassa 1 esitetään. Kapselien ja bentoniittipuskurin

asentamisen jälkeen asennustunnelit tiivistetään täyteaineella, bentoniitin ja kivimurskeen sekoituksella, ja eristetään betonitulpilla. Näillä toimilla estetään tunnelin muodostuminen merkittäväksi pohjaveden virtauskanavaksi. Lisäksi täyteaine pitää puskurimateriaalin paikallaan ja säilyttää tunnelien mekaanisen vakauden. (2; 3.)

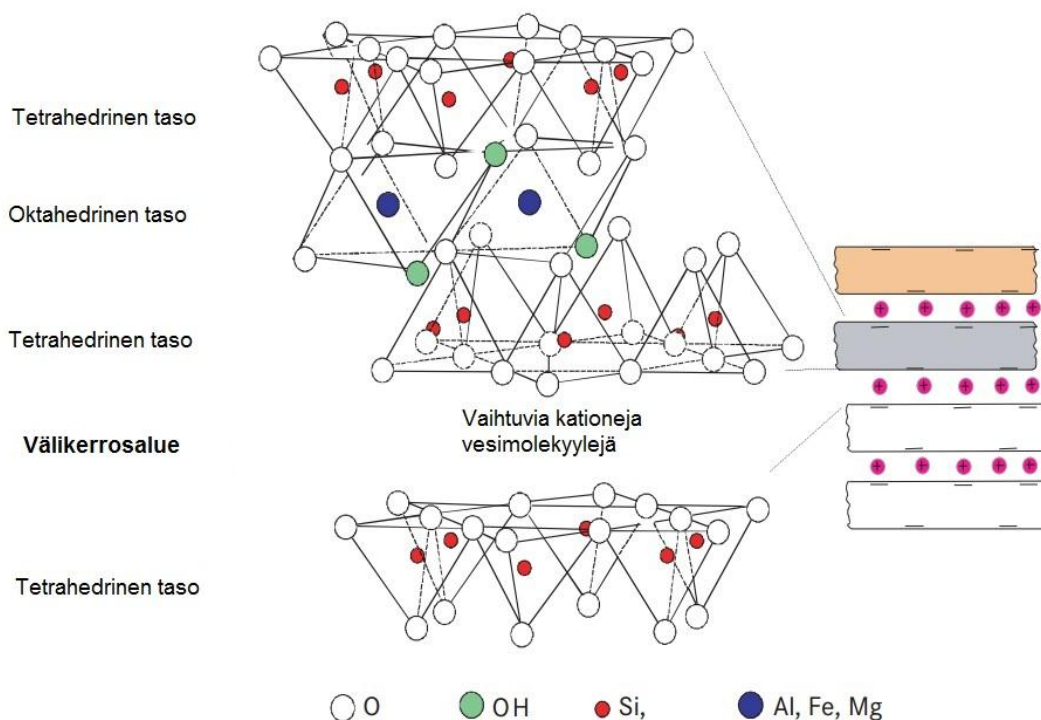


Kuva 1. KBS-3-loppusijoitusmallin havainnekuva. Syvällä kallioperässä kuparikapselit eristetään kallioperästä bentoniitilla. Asennustunnelien täyteaine on bentoniittia ja kivimursketta. (3.)

2.2 Montmorilloniitti

Montmorilloniitti on yleisin savimineraali smektiittien 2:1 monitasosilikaattiryhmässä. Tämän ryhmän mineraalit ovat yleisesti muodostuneet rapautumalla. Montmorilloniitin $\frac{1}{2}$ -yksikkökoppi rakenne on ideaalisesti $\text{Na}_{0,4}(\text{Al}_{1,6}\text{Mg}_{0,4})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, jossa oktaedrimainen alumiinioksiditaso on kahden tetraedrisen piioksiditason välillä ja tasojen varausvaje tyydyttää esimerkiksi natrium-kationi. Kerrosten varausvaje johtuu sekä tetraedristen että oktaedristen tasojen varauksesta. Montmorilloniitin tapauksessa varausvaje johtuu pääosin oktaedrisestä tasosta, jossa Al^{3+} on isomorfisesti korvautunut Mg^{2+} ionilla. Tästä seuraa negatiivinen 0,4 yksikön suuruinen varaus, kun smektiittiryhmän mineraalien $\frac{1}{2}$ -yksikkökopin tasovaraus vaihtelee 0,2 ja 0,6 yksikön välillä. Koska varaus on suhteellisen pieni, 2:1-kerrosten väliin pääsee vesimolekyylejä, ioneja ja muita mole-

kyylejä. Varausvajetta täydentävät kationit ovat veden ympäröimiä, eivätkä ole tiukasti sidoksissa smektiittirakenteen kanssa, jolloin ne voivat vaihtua helposti. Näiden väli-tasokationien ja tasojen väliset ionivuorovaikutukset pitävät erilliset 2:1-tasot yhdessä muodostaen montmorilloniittihiutaleita kuten kuvasta 2 nähdään. Suuremmat savipartikkelit muodostuvat kerrostuneista hiutaleista. (5, s. 56,68; 6; 7, s. 9-10.)

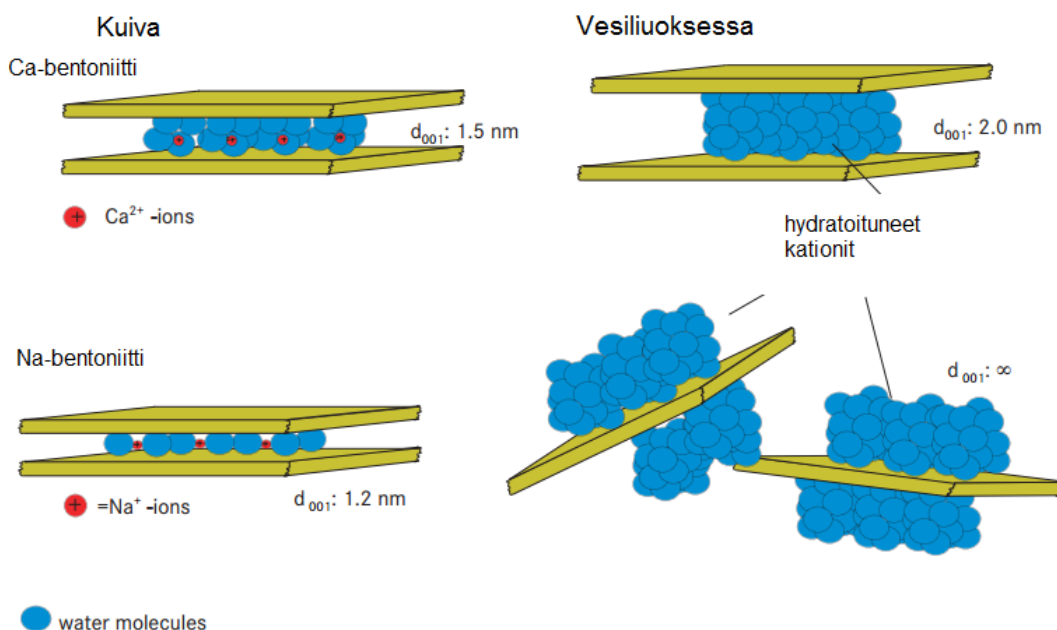


Kuva 2. Smektiitti-mineraalien kaaviokuva, vasemmalla hilarakenne ja oikealla miten 2:1-kerrokset järjestyvät limittäin ja kuinka kationit jäävät 2:1-tasojen väliin. (8.)

Luonnossa montmorilloniittien rakenne eroaa ideaalisesta rakenteesta riippuen siitä miten oktaedristen ja tetraedristen tasojen atomit ovat korvautuneet mineraalin muodostuessa. Tasot ovat voineet jäädä myös vajaiksi alumiinin tai piin suhteen. Koska kerrosvaraus on mineraalin rakenteesta riippuvainen, se muuttuu vain mineraalin rapautuessa. Eri montmorilloniittien kationinvaihtokapasiteetti vaihtelee 70:stä 120:een cmol kg^{-1} .

Montmorilloniitin ominaisuuksiin voi vaikuttaa se, millä kationeilla tasojen välit on kyllästetty. Luonnossa ne voivat olla esimerkiksi Na^+ -ioneja, esimerkiksi Wyomingin bentoniitti kuten MX-80, tai Ca^{2+} - tai Mg^{2+} -ioneja esimerkiksi eurooppalaiset bentoniitit. Tasojen väliset etäisyydet vaihtelevat väli-tasokationien mukaan seuraavasti: 1,2 nm K^+ tai Na^+ -kyllästettynä, 1,4-1,6 nm Mg^{2+} tai Ca^{2+} -kyllästettynä. Kalsium-muotoisessa ben-

toniitissa sidosvoimat ovat riittävän voimakkaita säilyttämään 15–20 hiutaleen kimppuja, jolloin tasojen väliin tulevan veden määrä on rajallinen. Näin ollen Ca-bentoniitti voi adsorboida vain 150–200 % vettä kuivapainoonsa verrattuna, kun taas Na-bentoniitti adsorboi jopa 500–700 % vettä. Tämä johtuu siitä, että natrium-muotoisessa bentoniitissa monovalenttisten natrium-ionien ja negatiivisesti varautuneiden tasojen väliset voimat ovat suhteellisesti heikompia verrattuna divalenttiseen kalsiumiin, jolloin tasojen väliin pääsee ylimäärin vettä erottaen hiutaleet toisistaan, kuten kuvassa 3 on havainnollistettu. (8.)



Kuva 3. Na- ja Ca-bentoniitit vasemmalla kuivana ja oikealla vettyneenä. Kalsium-muotoisella bentoniitilla on rajoittunut kyky imeä vettä, kun natrium-muotoinen bentoniitti voi muodostaa kolloideja. (8.)

Kationinvaihtoreaktio riippuu liuoksen kationien suhteellisesta konsentraatiosta, sekä niiden elektronivalenssista. Kationinvaihtokapasiteetti, jonka yksikkö on milliekvivalenteja kationeja savigrammaa kohti (meq/g), on savihiukkasten negatiivisen kokonaisvarauksen mitta, joka johtuu isomorfisesta substituutiosta ja hiukkasen reunojen rikkinäisistä sidoksista. (7, s.10.)

3 Potentiometria

Elektrolyytit ovat ioniyhdisteitä, jotka liukenevat veteen. Riittävän laimeissa liuksissa on riittävästi vesimolekyylejä, jotka ympäröivät ionit ja toisaalta ionien välimatkat toisistaan kasvavat, jolloin jokaista ionia voidaan pitää riippumattomana muista. Väkevässä liuoksessa vettä on vähemmän suhteessa ionien määrään, ja ne ovat paljon lähempänä toisiaan, jolloin syntyy veto- ja vastavoimia ionien välille vaikuttaen ioniatmosfääriin. Tätä tilannetta kutsutaan epäideaaliseksi. Äärettömän laimeassa liuoksessa tilanne on ideaalinen ja konsentraation kasvaessa epäideaalisuus myös kasvaa. (9.)

Liuoksen kokonaisionivahvuus I lasketaan seuraavasti:

$$I = 0,5 \sum_i c_i z_i^2 \quad (1.1)$$

Jossa c_i on ionin konsentraatio ja z_i sen varaus. Ionivahvuuteen vaikuttaa siis kaikki liuoksen sisältämät ionit. Debye-Hückelin kaavan 2.1 avulla voidaan laskea ionin aktiivisuuskorroin γ monovalenttisille ioneille pitoisuuden ollessa alle 0,001 M ja divalenttisille ioneille pitoisuuden ollessa alle 0,0001 M:

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad (2.1)$$

Jossa γ on aktiivisuuskorroin, A on liuottimesta riippuva korroin, esimerkiksi vedelle 298 K lämpötilassa 0,5091. Ionin aktiivisuus a on siten:

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (3.1)$$

Tästä seuraa, että vaikka tarkkailtavan ionin konsentraatio c_i pysyy vakiona, sen aktiivisuus laskee ionivahvuuden kasvaessa. Tällöin aktiivisuutta mittaavan elektrodin lukema ei nouse samassa suhteessa konsentraation kanssa. Korkeammissa konsentraatioissa aktiivisuuskerroin γ_i voidaan laskea Daviesin kaavalla:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (4.1)$$

Nernstin yhtälöllä 5.1 voidaan laskea 25 °C:ssa kennopotentiali, joka syntyy referenssi- ja mittauselektrodin välille.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (5.1)$$

E = mitattu SMV (mV)

E° = kennon normaalipotentiali

R = yleinen kaasuvakio

T = lämpötila

n = reaktioissa siirtyvien elektronien määrä

F = Faradayn vakio

a_{red} = pelkistyneen aineen aktiivisuus

a_{ox} = hapettuneen aineen aktiivisuus

Alhaisissa pitoisuuksissa aktiivisuuden sijasta voidaan käyttää konsentraatiota, koska ne ovat likimain samat (9).

3.1 Selektiivisyys

Ioniselektiivisten elektrodien toiminta perustuu niissä käytetyn kalvon toimintaan, joka on yhteydessä tutkittavaan liuokseen. Kalvo voi olla lasia tai epäorgaanisesta suolasta koostuva homogeeninen kidekalvo tai inertistä aineesta koostuva heterogeeninen kidekalvo tai nestemäinen faasi. (10, s.98.)

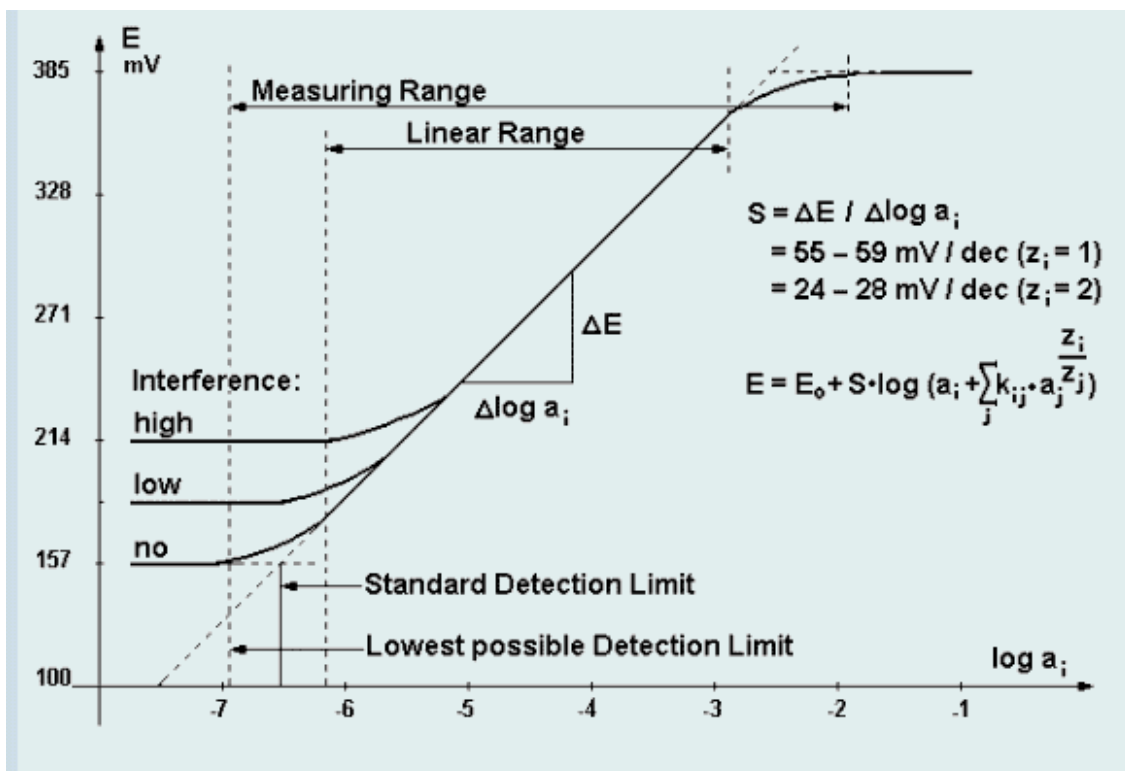
Tutkimustyössä käytettiin heterogeenisiä kidekalvoelektrodeja, joissa kalvomateriaalina oli käytetty PVC:tä. PVC:n sekaan on valmistusvaiheessa sekoitettu elektroaktiivista ainetta, joka mahdollistaa halutun ionin kulkeutumisen elektrodin sisäliuokseen. Mittauksissa tapahtuu kuitenkin häiriöitä, koska elektrodit ovat vaihtelevan selektiivisiä myös muille kuin halutuille ioneille (10, s.106).

3.2 Toimintaperiaate

Tutkimustyössä mitattiin natriumin, kalsiumin ja perklooraatin pitoisuuksia ELIT-merkkisillä ioniselektiivisillä elektrodeilla. Referenssielektrodina toimi kaikille yksirajainen ELIT-hopeakloridi-elektrodi.

3.2.1 Kalibrointi

Ioniselektiiviset elektrodit kalibroidaan mittaamalla vähintään kaksi standardiliuosta, joiden pitoisuus tunnetaan ja sovittamalla kalibrointisuora mitatun jännitteen ja aktiivisuuden logaritmin välille. Koska elektrodit mittaavat aktiivisuutta ionien konsentraation sijaan kalibrointisuora kaareutuu käytettäessä pitoisuusyksikkönä konsentraatiota, kuten kuvassa 4 esitetään. Siksi on suositeltavaa mitata vähintään kolme standardiliuosta, jolloin havaitaan mahdollinen kaareutuminen ja toisaalta mahdollisella epälineaarisella alueella saadaan oikeaa vastaavat kalibrointisuorat eri pitoisuusväleille. Mitattavien näytteiden pitoisuuksien tulisi olla standardiliuosten pitoisuuksien välillä, koska näytteiden ekstrapoloiminen kalibrointialueen ulkopuolelle voi aiheuttaa huomattavia virheitä.



Kuva 4. Tyypillinen kalibrintisuora ja sen muotoon vaikuttavat asiat. (11.)

Standardiliuosten pitoisuusvälin tulisi olla riittävän suuri, koska esimerkiksi 50 mV pitoisuuserolla 1 mV:n mittausvirhe tuottaa 2 % virheen kalibrintisuoraan, kun taas 10 mV:n pitoisuuserolla sama virhe tuottaa 10 % virheen. Tavallisesti standardiliuoksia valmistetaan pitoisuusdekadin välein (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M jne.). (11, ss. 20-25.)

Säätämällä tutkittavien näytteiden ja kalibrintistandardien ionivahvuus (I) samaksi kalibrintisuora pysyy suorana koko mittausalueella. Ionivahvuutta säädetään lisäämällä liuoksiin sama määrä väkevää ja inerttiä ISA-liuosta (ionic strength adjustor, ionivahvuuden säätäjä), joka ei reagoi reagenssien kanssa, eikä osallistu elektrodin reaktioihin. Ionivahvuuden säätöliuoksen on oltava niin väkevää, että käytännössä kaikkien liuosten ionivahvuus on sama riippumatta näytteiden ja kalibrintiliuosten konsentraatioeroista. Tällöin mitattu jännite (E) on suoraan verrannollinen konsentraation logaritmiin Nernstin kaavan 5.1 mukaisesti, josta laskettuna yksiarvoisilla ioneilla pitoisuusdekadin muutos aiheuttaa 59,1 mV:n muutoksen ja vastaavasti kahden arvoisille 29,55 mV:n muutoksen ideaalisissa olosuhteissa. (9.)

3.2.2 Mittaaminen

Eri näytteiden mittausten välissä elektrodeja tulee huuhdella ionivaihdetulla vedellä ja kuivata nukkaamattomalla liinalla. Tarkkuuden lisäämiseksi hystereesin vaikutus minimoidaan upottamalla elektrodit huuhtelun jälkeen 20–30 sekunnin ajaksi ionivaihdettuun veteen, jolloin uuden näytteen mittaaminen lähestyy aina laimeasta väkevämpään, kuten kalibroinnissakin, sen sijaan että mittaustulos olisi riippuvainen edellisen näytteen pitoisuudesta.(11.) Elektrodeja ei kuitenkaan saa säilyttää ionivaihdetussa vedessä, koska elektrodien sisäiset liuokset laimenevat. Pitkässä mittaussarjassa hetkellisetkin upotukset ionivaihdettuun veteen voivat vaikuttaa tuloksiin. Käytännössä riittävä ratkaisu on seurata mittarilukemaa huuhdeltaessa elektrodeja ja aloittaa uuden näytteen mittausta, kun lukema on laskenut näytteiden pitoisuuden alle.

3.2.3 Mittausten sisäinen ja ulkoinen tarkkuus

Mittausten ulkoiseen tarkkuuteen, toisin sanoen siihen, kuinka toistettavia tulokset ovat, vaikuttavat elektrodin hystereesi-ilmiö ja referenssielektrodin nestepotentiaalin muutokset. Hystereesiin voidaan vaikuttaa mittaamalla näytteet samasta suunnasta laimeasta väkevämpään eli mittaamalla väkevyysjärjestyksessä tai käyttämällä elektrodeja mittausten välissä ionivaihdetussa vedessä. Referenssielektrodin nestepotentiaalin muutoksia vastaan tehokkain keino on mitata näytteet standardilisäysmenetelmällä, jolloin elektrodit pysyvät näytteessä koko mittauksen ajan.(11, s.25.)

Mittaustulosten sisäiseen tarkkuuteen eli siihen, kuinka lähellä niin sanottua oikeaa arvoa tulokset ovat, vaikuttavat häiritsevien ionien määrä näytteessä, standardi- ja näyteliuosten ionivahvuuksien ja lämpötilojen erot sekä vaihtelut kalibrointisuorassa. (11, s.25.)

4 Tutkimusmenetelmät

Työssä käytetylle montmorilloniittierälle oli aiemmin VTT:llä suoritettu kationinvaihtokeet Cu-trien-menetelmällä (4), jossa tulokseksi oli saatu 0,9625 meq/g. Tällöin voidaan olettaa, että työssä käytetty puhdas natrium-muunnettu montmorilloniitti sisältää natriumia 0,9625 mmol/g.

Selektiivisyyskokeissa periaatteena on, että savinäyte laitetaan kahta suolaa sisältävään liuokseen, joiden ionipitoisuus tunnetaan, ja mitataan pitoisuudet tasapainotuksen jälkeen. Tämän jälkeen näyte voidaan käsitellä vielä ammoniumsuolalla, jolloin ammoniumionit syrjäyttävät kaikki muut kationit savesta, jotka vapautuvat liuokseen mitattaviksi. (5) Selektiivisyyden voisi laskea ilman ammoniumhuuhteluja, mutta silloin ei ole täyttä varmuutta paljonko savessa on ollut alun perin ioneja. Tällä kaksivaiheisella käsittelyllä saadaan siis kaikki tutkittavat ionit mitattavaksi. On huomioitava, että kalsium kompleksoituu kloridin kanssa jossain määrin CaCl^+ -muotoon. Tästä syystä työssä käytettiin suoloina natrium- ja kalsiumperkloraatteja, jotka eivät muodosta komplekseja kationien kanssa. Valitettavasti ammoniumin lähteenä oli saatavilla ainoastaan ammoniumkloridia, joka saattoi vaikuttaa tuloksiin.

Työssä kationinvaihtimen pinnalle adsorboituneiden kationien määrä τ_i^w laskettiin seuraavalla kaavalla:

$$\tau_i^w = \frac{[N_i - (W c_i / D)]}{m_m} \quad (6.1)$$

jossa N_i on aineen i kokonaismäärä savilietteessä, W on lietteen veden massa (kg), c_i on aineen i molaliteetti sakan yllä olevassa nesteessä, m_m on saven massa. D on veden massa per 1 kg liuosta, joka lasketaan seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$D = 1 - (122,44c_{\text{Na}} + 238,98c_{\text{Ca}}) \cdot 10^{-3} \quad (7.1)$$

jossa c_{Na} ja c_{Ca} ovat natrium- ja kalsiumperkloraattien molaliteetit liuoksessa.

Kun summataan kaikki adsorboituneet kationit, saadaan kationinvaihtimen pinnalle adsorboituneiden kationien kokonaisvaraus Q , joka vastaa kationinvaihtokapasiteettia

$$Q = \tau_{Na}^w + 2\tau_{Ca}^w = q_{Na} + q_{Ca} \quad (8.1)$$

Gaines-Thomasin selektiivisyyskerroin $K_{G/T}$ voidaan laskea seuraavalla kaavalla 9.1 (12.)

$$K_{\frac{Ca}{Na}} = \frac{\beta_{Ca} \gamma_{Na^+}^2 m_{Na^+}^2}{\beta_{Na} \gamma_{Ca^{2+}}^2 m_{Ca^{2+}}^2 D} \quad (9.1)$$

jossa β on vaihtuvan kationin ekvivalenttiosuus montmorillonitissa, γ on aktiivisuuskero-roin ja m on molaliteetti. Aktiivisuuskertoimet lasketaan Daviesin kaavalla 4.1 korkeasta konsentraatiosta johtuen.

5 Työn suunnittelu ja suoritus

5.1 Suunnittelu

Työn tavoitteena oli saada luotettavia ja toistettavia tuloksia ainakin yhdessä lämpöti-lassa tällä näytteenkäsittelymenetelmällä ja lisäksi kehittää mittausmenetelmä io-niselektiivisille elektrodeille.

Lukuvuoden 2012-2013 aikana selektiivisyyskokeet suoritettiin kehitysprojektina Met-ropolia AMK:ssa viiden opiskelijan kesken. Työssä 1 g savinäytteet käsiteltiin 100 ml:ssa 0,005 N liuosta, joissa Na- ja Ca-ionien konsentraatiosuhteet olivat 90/10, 75/25, 50/50, 25/75 ja 10/90. Normaalisuuteen nähden pieni liuosmäärä aiheutti kui-tenkin sen, että liuoksessa oli vain murto-osa bentoniitin kationinvaihtoon tarvittavasta ionien määrästä. Tällöin mitattavat liuokset olivat hyvin laimeita ja hyvin lähellä ISE-elektrodien alempaa mittausrajaa. Pieni ionivahvuus aiheutti myös sen, että ravistelun jälkeen bentoniitti jäi suspensioksi eikä erottunut juuri ollenkaan. Näin ollen erotettaes-sa supernatanttia ultrasentrifugointia ja mittauksia varten tuli mukana melko paljon ben-toniittia aiheuttaen hävikkiä ammoniumkloridihuuhteluja silmällä pitäen.

Kehitysprojektissa valmistetut kalibroitistandardit natriumin ja kalsiumin mittaamiseen ioniselektiivisillä elektrodeilla olivat hyvin laimeita (0,0005, 0,0025 ja 0,0045 mol/l) joh-

tuen laimeasta mitattavasta liuksesta ja niitä käytettiin pitkällä aikavälillä. Mittaustuloksia analysoitaessa huomattiin erityisesti natriumkloridin häviävän standardiliuoksessa, todennäköisesti sen adsorboituessa mittapullon seinämille, jolloin ensimmäisiä kalibrointisuoria lukuun ottamatta kalibrointitulokset eivät olleet lineaarisia ja näin ollen käyttökelvottomia. Kaikkien mittatulosten analysoimiseen käytettiin siten vain yhtä onnistunutta kalibrointisuoraa, jotta saatiin edes suuntaa antavia tuloksia mittauksista.

Työstä opittiin jatkoa varten, että liuksessa on oltava riittävä määrä ioneja kationinvaihtoon ja että elektrodien kalibroimiseen tulee kiinnittää erityisen paljon huomiota.

5.2 Tutkimustyön suoritus

Työssä käytettiin MX-80-bentoniitista puhdistettua montmorilloniittia, joka oli käsitelty natrium-muotoiseksi. Na-montmorilloniittierästä määritettiin kidevesi gravimetrisesti siten, että vesi haihdutettiin 105 °C:ssa 24 h ajan ja punnittiin näyte ennen ja jälkeen. Näin voitiin punnita kuhunkin näytteeseen 1 g kuivaa Na-montmorilloniittia.

Näytteitä valmistettiin viidellä eri ekvivalenttisuhteella natrium- ja kalsiumperkloraatin suhteen, siten että näytteen normaalisuus oli kaikissa 0,05 N ja liuostilavuus 100 ml, kuten taulukossa 1 on esitetty. Tarkkuuden lisäämiseksi ICP-AES:lla analysoidut perkloraattiliuokset ja huonelämpöinen ionivaihdettu vesi lisättiin gravimetrisesti. Näytteistä valmistettiin kolme rinnakkaisnäytettä. Valmiita näytteitä ravistettiin lämpökaapissa koe-lämpötilassa vuorokauden ajan liuostasapainon saavuttamiseksi ja seisotettiin sen jälkeen, kunnes oli nähtävissä terävä reuna savilietteen ja liuoksen välillä. Natriumin ekvivalenttipitoisuuden ollessa 80 % ei erottumista tapahtunut ilman sentrifugointia.

Taulukko 1. Savinäytteeseen lisättyjen liuosten suunnitellut arvot.

Suunnitellut arvot						
Näyte	ekvivalenttiosuus		pitoisuus c_{Na+}	pitoisuus c_{Ca2+}	Ionivahvuus I	Normaalisuus
			mol/l	mol/l		mol/l
	Na+	Ca2+	Na+	Ca2+		
1	0,8	0,2	0,04	0,005	0,055	0,05
2	0,6	0,4	0,03	0,01	0,06	0,05
3	0,4	0,6	0,02	0,015	0,065	0,05
4	0,2	0,8	0,01	0,02	0,07	0,05
5	0	1	0	0,025	0,075	0,05

Näytteistä dekantoitiin huolellisesti mahdollisimman paljon nestettä, josta sentrifugoitiin 14 ml:n ensimmäisen vaiheen näytteet ISE ja ICP-AES -analyysia varten. Savilietteeseen jätettiin hieman nestettä montmorillonitiin hävikin välttämiseksi.

Saviliete kuivattiin ja punnittiin myöhempää ionien määrittämistä varten. Tämän jälkeen lisättiin 20 ml ionivaihdettua vettä, ravisteltiin, sentrifugoitiin ja mitattiin perklooraattipitoisuus elektrodilla. Analyysin jälkeen näytteeseen lisättiin ammoniumkloridia siten, että pitoisuus c_{NH_4Cl} oli 0,5 M. Lietettä sekoitettiin tunnin ajan, jonka jälkeen se sentrifugoitiin ja neste dekantoitiin punnittuun astiaan. Tämän jälkeen lietteeseen lisättiin 15 ml 0,5 M vahvuista ammoniumkloridia 80 %:n etanoliliuoksessa ja toistettiin ravistelu, sentrifugointi ja dekantointi kahdesti. Näytteestä dekantoidut liuokset kerättiin samaan astiaan, josta haihdutettiin neste pois. Tilalle laitettiin 50 ml vettä, josta ultrasentrifugoitiin kaksi 14 ml toisen vaiheen näytettä ISE ja ICP-AES -analyysia varten.

5.2.1 Kalibroitimenetelmän valinta natriumin mittaamiselle

Valmistettiin 1000 ml 0,0002 M natrium- ja 0,0002 M kalsiumliuosta, joista otettiin kolme 25 ml:n näytettä kalibroitimenetelmän mittausta kohden. Kalibroitistandardeja valmistettiin neljällä tavalla: pelkkää natrium-standardia, natriumstandardi väkevöitynä kalsiumilla, natriumstandardi ISA-puskuroituna, natriumstandardi väkevöitynä kalsiumilla ja ISA-puskurilla. Näytteet mitattiin kolmesti jokaista kalibroitimenetelmää kohden, joiden suoritusjärjestys satunnaistettiin tilastollisen riippumattomuuden takaamiseksi.

Mitta- ja kalibrointitulokset kirjattiin ylös 1, 3 ja 5 minuutin kohdilla mittauksen alkamisesta.

Jatkuva sekoitus sai aikaan sen, että mittarilukema vaihteli jopa noin 2 mV alueella. Kun näytettä sekoitettiin vain minuutin ajan, vakiintui lukema alle viidessä minuutissa sekoituksen loppumisesta. On huomattava, että sekoituksen aikana lukemat olivat noin 10 mV suurempia kuin ilman sekoitusta, joten on erityisen tärkeää, että mittaukset suoritetaan samalla tavalla kuin kalibrointi.

5.2.2 Kalibrointimenetelmä kalsiumin mittaamiselle

Mitattavissa liuksissa ei ollut kalsiumelektrodia häiritseviä ioneja, joten mittaukset ja kalibrointi voitiin suorittaa suoraan valmistajan oppaan mukaisesti käyttämällä 4 M KCl-liuosta ISA-puskurina 2 %:n tilavuussuhteessa.

5.2.3 Natriumin mittaaminen ISE-menetelmällä

Ensimmäisen vaiheen näytteiden analysointi aloitettiin erottamalla ultrasentrifugoiduista näytteistä 5 ml ja tekemällä 100-kertainen laimennos kahdessa vaiheessa. Tällöin kutakin mitattavaa näytettä tuli 50 ml. Laimennos suoritettiin gravimetrisesti. Näytteet mitattiin lisäysmenetelmällä, jossa mittauksen jälkeen laskettiin tarvittava Na-standardin lisäys noin 20 mV:n eroa varten, joka lisättiin näytteeseen. Sekoituksen jälkeen näyte mitattiin uudelleen.

Toisen vaiheen näytteet valmistettiin samalla tavalla laimentaen, mutta mittaukset suoritettiin moninkertaisella lisäysmenetelmällä johtuen ammoniumkloridin suuresta määrästä natriumiin verrattuna. Jokainen näyte mitattiin, minkä jälkeen lisättiin noin 1 ml Na-standardia ja mitattiin uudelleen. Yhden millilitran lisäyksiä tehtiin kaksi näytettä kohti.

5.2.4 Kalsiumin mittaaminen ISE-menetelmällä

Ensimmäisen ja toisen vaiheen näytteet valmistettiin muuten samalla tavalla kuin natriummittauksissa, mutta valmiisiin mitattaviin 50 ml näytteisiin lisättiin 1 ml 4 M KCl-liuosta säätämään aktiivisuus samalle tasolle. Sekä ensimmäisen että toisen vaiheen näytteet mitattiin lisäysmenetelmällä.

6 Tulokset

Natriumiin kalibroitimenetelmää valittaessa huomattiin heti alkuun, että kalsiumille tarkoitetun 4 M KCl ISA -puskurin lisääminen liuoksiin teki mittaamisesta mahdotonta, koska natriumelektrodin selektiivisyys kaliumille oli noin 0,4 valmistajan mukaan. Tällöin kalibroitaessa ei pitoisuusstandardien välillä ollut paljon mitattavaa eroa ja kalibroitisuorasta tuli käyttökelvoton, eikä mitään näytteitä voisi mitata.

Sen sijaan kalibroitimenetelmät, joissa käytettiin pelkkää natrium-standardia ja natriumstandardia väkevöitynä kalsiumilla olivat toimivia, vaikka mittatulokset eivät oikein asettuneet missään vaiheessa. Tästä aiheutui se, että mittatuloksissa oli melko paljon hajontaa, eikä voitu varmuudella sanoa, kumpi menetelmä on tarkempi ja/tai luotettavampi. Selektiivisyyskokeiden näytteistä päädyttiin mittaamaan natrium siten, että kalibroitiliuokset väkevöitin näytettä vastaavalla määrällä kalsiumia, jolloin ainakin teoriassa näytteessä oleva kalsium ei häiritse mittausta. Jälkeenpäin huomattiin, että näytteen sekoittaminen mittauksen aikana aiheutti tuloksen vaeltamisen, ja suuren hajonnan tuloksissa. Varsinaiset selektiivisyysmittaukset asettuivat sekoituksen lopettamisen jälkeen alle kolmessa minuutissa.

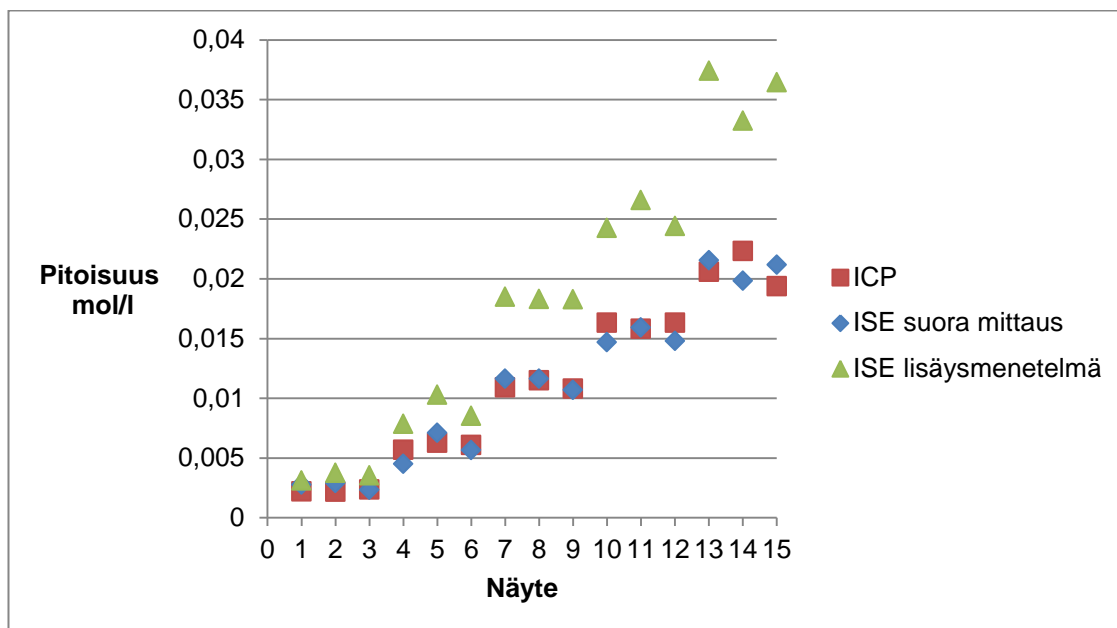
Perkloraattiliuokset, joista näytteet valmistettiin, oli valmistettu ja analysoitu elokuussa 2012. Kalsiumperkloraatin pitoisuus oli tuolloin 0,563 mol/l ja natriumperkloraatin 0,412 mol/l ja näiden pitoisuuksien mukaan näyteliuoksetkin valmistettiin. Liuokset analysoitiin uudelleen kokeiden jälkeen ja huomattiin pitoisuuksien poikkeavan aiemmasta pitoisuudesta, siten että kalsiumperkloraatti oli 0,611 mol/l ja natriumperkloraatti 0,517 mol/l, luultavasti vuoden aikana tapahtuneen veden haihtumisen takia. Tämä aiheutti sen, että normaalisuus ei ollut kaikissa näytteissä sama, kuten taulukosta 2 nähdään,

jolloin eri ekvivalenttisuhteiden kationinvaihtokapasiteetit eivät ole verrannollisia toisiinsa.

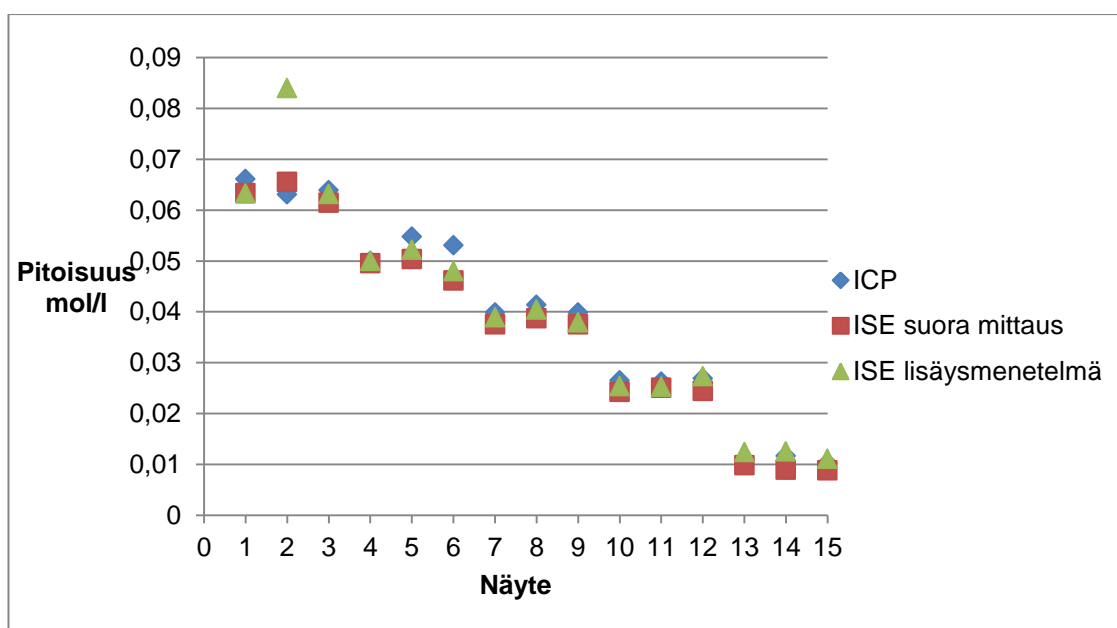
Taulukko 2. Näytteiden natrium- ja kalsiumpitoisuudet kokeen alussa. Kantaliuosten vuoden 2012 analyysien pitoisuuksien mukaan kaikkien näytteiden normaalisuus olisi ollut kutakuinkin 0,05 mol/l, todellisuudessa normaalisuus vaihteli 0,625 – 0,542 mol/l välillä.

Näyte	Alkuperäiset pitoisuudet 2012			Todelliset pitoisuudet 2013		
	C_{Na}	C_{Ca}	Normaalisuus	C_{Na}	C_{Ca}	Normaalisuus
	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l
1.1	0,0411	0,0050	0,0511	0,0517	0,0054	0,0625
1.2	0,0400	0,0050	0,0501	0,0502	0,0055	0,0612
1.3	0,0399	0,0052	0,0503	0,0502	0,0056	0,0614
2.1	0,0299	0,0100	0,0500	0,0376	0,0109	0,0594
2.2	0,0300	0,0100	0,0500	0,0377	0,0109	0,0594
2.3	0,0300	0,0100	0,0499	0,0376	0,0108	0,0593
3.1	0,0200	0,0150	0,0500	0,0251	0,0163	0,0577
3.2	0,0200	0,0151	0,0503	0,0251	0,0164	0,0580
3.3	0,0200	0,0150	0,0500	0,0251	0,0163	0,0577
4.1	0,0100	0,0200	0,0501	0,0126	0,0218	0,0561
4.2	0,0100	0,0200	0,0500	0,0126	0,0217	0,0560
4.3	0,0100	0,0200	0,0500	0,0126	0,0217	0,0560
5.1	0,0000	0,0250	0,0500	0,0000	0,0272	0,0543
5.2	0,0000	0,0250	0,0500	0,0000	0,0272	0,0543
5.3	0,0000	0,0231	0,0462	0,0000	0,0271	0,0542

Ravistelun jälkeen erotettujen näytteiden konsentraatioiden mittaustulokset ICP ja ISE-menetelmillä vastasivat hyvin toisiaan. ISE-elektrodeilla tehdyn lisäysmenetelmän tulokset erosivat kalsiumin kohdalla melko paljonkin ICP- ja suoran mittauksen tuloksista, kuten kuvasta 5 voi huomata, minkä takia sitä ei tehty toisen vaiheen kalsiummittauksissa.



Kuva 5. Ensimmäisen vaiheen kalsiumin mittaustulokset ICP ja ISE-menetelmillä.

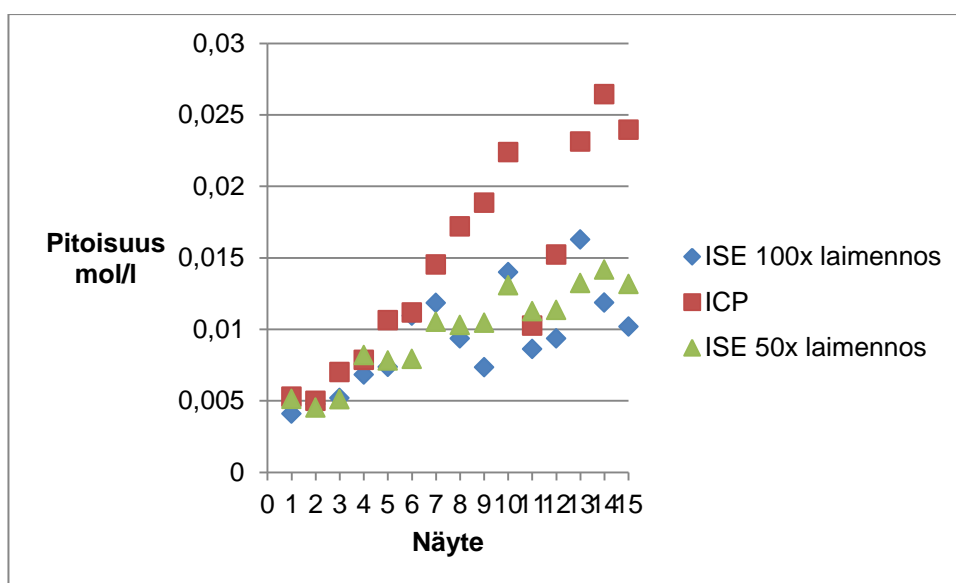


Kuva 6. Ensimmäisen vaiheen natriumin mittaustulokset ICP ja ISE-menetelmillä.

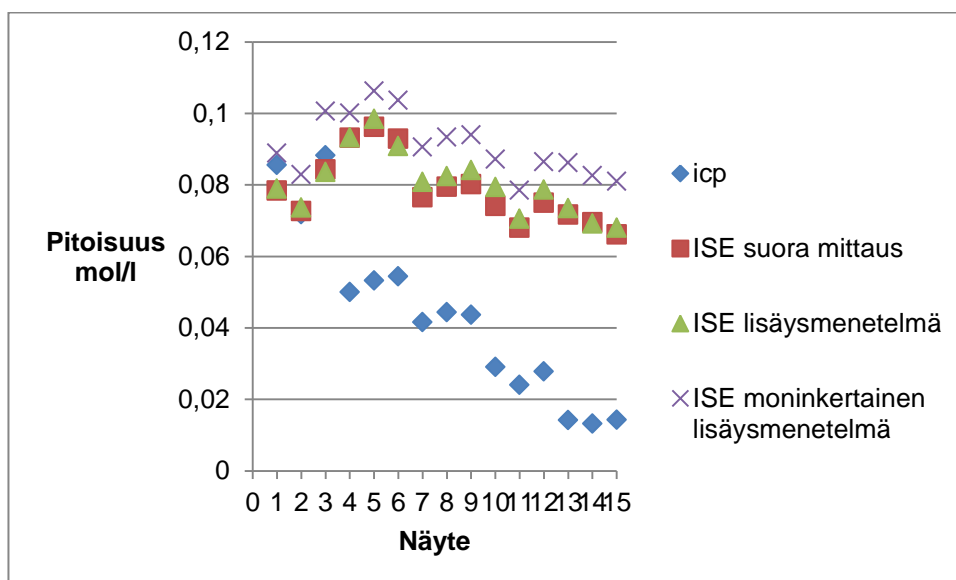
Toisen vaiheen mittaustuloksissa on paljon hajontaa verrattuna ensimmäisen vaiheen tuloksiin luultavasti ammoniumkloridihuuhtelujen takia, kuten kuvissa 7 ja 8 huomataan. Huuhteluissa erotettujen nesteiden tilavuudet eivät olleet tasaisia koska riittävä määrä ammoniumkloridia poistaa montmorilloniitista joka tapauksessa kaiken natriumin ja kalsiumin. Näin ollen erotettuja nestetilavuuksia ei myöskään punnittu. Ammoniumin määrää ei analysoitu lopullisista näytteistä, joten on mahdotonta laskea tarkasti sen määrää näytteistä, olkoonkin että sitä on suunnilleen sama noin 0,5 mol/l kaikissa näyt-

teissä. Suuri ammoniumin pitoisuus on saattanut vaikuttaa ICP-mittausten tuloksiin, mutta on varmasti vaikuttanut natriumin ISE-mittauksiin ja todennäköisesti myös kalsiumin ISE-mittauksiin muodostamalla CaCl^+ -kompleksia. Kuten kuvassa 8 nähdään, ISE-menetelmällä mitatut natriumin määrät eivät poikkea paljonkaan toisistaan edes moninkertaisella lisäysmenetelmällä, vaikka sillä piti kumota ammoniumin vaikutus mitaustuloksiin.

Kalsiumia mitattaessa huomattiin, että 100-kertainen laimennos saattoi olla liian suuri. Osa mitattavista liuoksista asettui kalibrointisuoran ulkopuolelle. Näin ollen mittaukset toistettiin laimentamalla näytteet vain 50-kertaisesti, jolloin tulokset olivatkin hieman tasaisempia. 50-kertaista laimennosta käytettiin myös natrium-mittauksissa. Joka tapauksessa ISE ja ICP-menetelmien tulokset eroavat toisistaan hyvin paljon, eikä eron syytä saatu selville.



Kuva 7. Toisen vaiheen kalsiumin mittaustulokset ICP- ja ISE-menetelmillä.



Kuva 8. Toisen vaiheen natriumin mittaustulokset ICP- ja ISE-menetelmillä.

Laskettaessa ensimmäisen vaiheen jälkeen natriumin ja kalsiumin määriä kationinvaihtimessa eli montmorilloniitissa, tuli vastaan virhe, jolle ei ole löytynyt syytä. Kuten taulukosta 3 nähdään, näyttäisi siltä, että natriumia olisi tullut liuokseen enemmän kuin sitä olisi montmorilloniitissa ollut alun perin eli noin 0,9625 mmol ja joissain tapauksissa kalsiumia olisi mennyt kationinvaihtimeen enemmän kuin on mahdollista (yli 0,48 mmol). Vaihtoehtoisesti kalsiumia on jollain tavalla sitoutunut montmorilloniittiin siten, ettei se ole vapauttanut natriumia tilalle. Kuitenkin niin, ettei se ole muodostanut kiinteää ainetta kuten kipsiä.

Taulukko 3. Natriumin ja kalsiumin määrät ennen ja jälkeen kationinvaihdon, sekä liuokseen vapautunut natriumin määrä ja kationinvaihtimeen sitoutunut kalsiumin määrä. Tulokset on laskettu sekä ICP että ISE-analyyseistä.

Na/Ca		Na ennen koetta	Na kokeen jälkeen	Na tullut liuokseen	Ca ennen koetta	Ca kokeen jälkeen	Ca kationinvaihtimessa
		mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol
80/20	ICP	5,079	6,393	1,314	0,551	0,223	0,328
	ISE		6,299	1,220		0,264	0,287
60/40	ICP	3,767	5,263	1,496	1,087	0,601	0,488
	ISE		4,869	1,102		0,574	0,513
40/60	ICP	2,514	4,036	1,522	1,634	1,107	0,530
	ISE		3,795	1,281		1,131	0,503
20/80	ICP	1,259	2,656	1,397	2,173	1,615	0,563
	ISE		2,458	1,198		1,513	0,660
0/100	ICP	0,000	1,093	1,093	2,716	2,076	0,649
	ISE		0,922	0,922		2,085	0,632

Kun lasketaan natriumin kokonaismäärä sen mukaan, mitä näytteeseen laitettiin ja oletetaan, että montmorilloniitissa on natriumia 0,9625 mmol/g, voidaan sitä verrata siihen natriumin määrään, joka saadaan laskemalla yhteen mittatuloksista saadut arvot. Samankaltainen vertailu voidaan tehdä myös kalsiumille. Taulukosta 4 nähdäänkin, että natriumia näyttäisi mittaustulosten perusteella olevan ylimääräistä ja toisaalta kalsiumia jääneen kationinvaihtimeen. Määrät ovat niin suuria, ettei niille tuntunut löytyvän yksinkertaista selitystä.

Taulukko 4. Natriumin ja kalsiumin kokonaisainemäärät näytteissä kahdella tavalla laskettuna ja niiden erotukset.

Na/Ca		Na alun perin	Na tuloksista laskien	Erotus	Ca alun perin	Ca tuloksista laskien	Erotus
		mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol
80/20	ICP	6,0350	6,6587	0,6237	0,5509	0,5042	-0,0467
	ISE		6,5779	0,5428		0,5043	-0,0466
60/40	ICP	4,7241	5,2594	0,5352	1,0875	1,0821	-0,0054
	ISE		4,9806	0,2564		0,9649	-0,1226
40/60	ICP	3,4708	4,0958	0,6250	1,6337	1,9250	0,2914
	ISE		3,9057	0,4349		1,6392	0,0055
20/80	ICP	2,2152	2,6654	0,4501	2,1728	2,3989	0,2261
	ISE		2,4991	0,2839		2,1010	-0,0718
0/100	ICP	0,9554	1,1404	0,1850	2,7165	3,2661	0,5496
	ISE		0,9997	0,0443		2,7462	0,0297

Tästä huolimatta selektiivisyys voitiin laskea, koska tämä virhe vaikuttaa vain verrattaessa tuloksia alkutilanteeseen. Kun verrataan liuoksessa tapahtuvia muutoksia ennen ammoniumhuuhteluja ja niiden jälkeen, nähdään paljonko kationinvaihtimessa on ollut kalsiumia ja natriumia alkuperäisen kationinvaihdon jälkeen, kuten taulukossa 5 on esitetty.

Taulukko 5. Natriumin ja kalsiumin määrät ennen ja jälkeen ammoniumhuuhtelujen, sekä näiden erotukset toisin sanoen kationinvaihtimessa olleet natriumin ja kalsiumin määrät. *Natriumin ISE-arvoina ammoniumhuuhtelujen jälkeen on käytetty vastaavia ICP-arvoja suuresta virheestä johtuen.

Na/Ca		Na liuok- sessa en- nen	Na liuok- sessa jäl- keen*	Natrium kationin- vaihtimessa	Ca liuokses- sa ennen	Ca liuok- sessa jäl- keen	Ca ka- tioninvai- htimessa
		mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol
80/20	ICP	0,9964	1,2624	0,2661	0,0347	0,2818	0,2471
	ISE	0,9832	1,2624	0,2793	0,0413	0,2405	0,1992
60/40	ICP	1,5194	1,5160	-0,0035	0,1736	0,4831	0,3095
	ISE	1,4046	1,5160	0,1114	0,1664	0,3908	0,2244
40/60	ICP	0,8522	0,9120	0,0598	0,2338	0,8214	0,5876
	ISE	0,8012	0,9120	0,1108	0,2388	0,5082	0,2694
20/80	ICP	0,4182	0,4278	0,0097	0,2546	0,7893	0,5347
	ISE	0,3862	0,4278	0,0416	0,2372	0,5882	0,3510
0/100	ICP	0,1868	0,2338	0,0470	0,3549	1,1991	0,8442
	ISE	0,1564	0,2338	0,0773	0,3525	0,6615	0,3091

Jokaisen näytteen kationinvaihtokapasiteetti saatiin laskettua natriumin ja kalsiumin yhteismäärästä kaavalla 8.1. Nämä tulokset eivät kuitenkaan vastaa toisiaan kuten seuraavasta taulukosta 6 nähdään, ja osa tuloksista poikkeaa melko paljonkin aiemmin määritetystä kationinvaihtokapasiteetista 0,9625 meq/kg.

Taulukko 6. Montmorilloniittiin adsorboituneet kationit kahdella tavalla laskettuna.

Na/Ca	$Q_1 = \tau_{Na}^w + 2\tau_{Ca}^w$		$Q_2 = q_{Na} + q_{Ca}$	
	ISE	ICP	ISE	ICP
	meq/kg	meq/kg	meq/kg	meq/kg
80/20	0,424167	0,397063	0,677701	0,760188
60/40	0,422481	0,452601	0,560147	0,615482
40/60	0,838341	0,577795	0,64952	1,235022
20/80	0,766359	0,600708	0,743695	1,079062
0/100	1,230611	0,721421	0,695475	1,735343

Kaavalla 9.1 laskettiin Gaines-Thomasin selektiivisyyskertoimet kaksilla eri ekvivalenttikertoimilla, τ_i/Q_2 ja q_i/Q_2 . Negatiiviset arvot johtuvat osassa tuloksista olevista negatiivisista natriumin ekvivalenttiosuuksista. Selektiivisyyskertoimien tulisi kuitenkin olla 4-7 välillä.

Taulukko 7. Gaines-Thomasin selektiivisyyskertoimet kalsiumille ja natriumille montmorillonitissa. Vasemmalla ekvivalenttiosuudet on laskettu kationinvaihtokapasiteetista Q_1 ja oikealla kationinvaihtokapasiteetista Q_2 .

Na/Ca	$K_{Ca/Na}$		$K_{Ca/Na}$	
	ICP	ISE	ICP	ISE
80/20	280,9823	57,97645	141,4837	107,7392
60/40	-273,088	108,3048	-2055,12	457,0836
40/60	-983,984	54,49433	177,0563	38,95002
20/80	-49,0934	49,38631	108,2311	-29,3706
0/100	44,16421	9,187544	46,85396	7,958157

7 Yhteenveto

Selektiivisyyskokeet tiedettiin haastaviksi johtuen työn monista vaiheista ja niiden tuomasta epävarmuudesta lopullisiin tuloksiin. Näin ollen toiveista huolimatta kokeita ei ehditty tekemään eri lämpötiloissa ja on epävarmaa, miten hyviä tuloksia saadaan edes huoneen lämpötilassa. Ioniselektiivisillä elektrodeilla saatiin kuitenkin hyviä tuloksia osassa mittauksista.

Työssä huomattiin, että olisi ensiarvoisen tärkeää tietää lähtöreagenssien ominaisuudet varmasti jo ennen työtä, jotta lähtötilanne voitaisiin suunnitella oikein. Lisäksi paljon ammoniumkloridia sisältävien liuosten mittaamisessa jäi vielä kehitettävää.

Jatkossa nesteiden erottamista voisi harkita toteuttavan suodattamalla, jolloin saataisiin kaikki neste erotettua, eikä tulisi tarvetta sentrifugoida montmorilloniittia. Lisäksi ammoniumhuuhtelujen suorittaminen etanoliliuoksella ei ole perusteltua, koska sen tehtävänä on estää mineraalien liukeneminen vedessä (4, s.19) ja näyte on ammoniumhuuhteluja ennen useita vuorokausia vesiliuoksessa.

Lähteet

- 1 Paikanvalinta – loppusijoitus Olkiluotoon. 2013. Verkkodokumentti. Posiva Oy. <http://www.posiva.fi/ydinjatehuolto/paikanvalinta_loppusijoitus_olkiluotoon> Luettu 7.8.2013
- 2 Posiva Oy. 2003. Bentoniitti suojaa loppusijoituskapseleita. Olkiluoto: Paprico.
- 3 Käytetyn ydinpolttoaineen turvallinen loppusijoitus. 2013. Verkkodokumentti. Posiva Oy. <http://www.posiva.fi/files/1205/Turvallinen_loppusijoitus_web.pdf> Luettu 3.8.2013
- 4 Karnland, Ola. 2010. TR-10-60 Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control procedure in a KBS-3 repository. Stockholm: SKB
- 5 Essington, Michael. 2004. Soil and water chemistry: an integrative approach. Boca Raton: CRC Press
- 6 Itälä, Aku. 2009. Chemical Evolution of Bentonite Buffer in a Final Repository of Spent Nuclear Fuel During the Thermal Phase. Espoo: VTT
- 7 Terzaghi, Karl; Peck, Ralph B. ja Mesri, Gholamreza. 1996. Soil Mechanics In Engineering Practice. New York : Wiley-Interscience
- 8 Koch, Dietrich. 2008. European Bentonites as alternatives to MX-80. Science & Technology Series n° 334, s. 23-30.
- 9 Evans, Alun. 1987. Potentiometry and Ion Selective Electrodes. London : John Wiley & Sons
- 10 Lehtonen, Pekka. 1998. Potentiometrinen analyysi: pH- ja ISE-mittaukset. Helsinki : Edita
- 11 A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode. 2013. Verkkodokumentti. Nico2000. <<http://www.nico2000.net/Book/Guide1.html>> Luettu 31.5.2013
- 12 Appelo, C.A.J. and Wersin. 2007. Multicomponent diffusion modeling in clay systems with application to the diffusion of Tritium, Iodide, and Sodium in Opalinus Clay. Environmental Science & Technology 41, s. 5002-5007.