



Käytännönläheisen menetelmän kehittäminen kivivillanäytteen Fe(II)- ja Fe(III)-pitoisuuksien määrittämiseen

Pro gradu -tutkielma

Mia Turunen

Materiaalikemian tutkimusryhmä

Kemian laitos

Turun yliopisto

Elokuu 2020

Ohjaajat: Pia Damlin (yliopisto), Jani Trygg (Paroc)

Työ tehty toimeksiantona Paroc Group Oy:lle

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti
tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Tiivistelmä

TURUN YLIOPISTO

Luonnontieteiden ja tekniikan tiedekunta, Kemian laitos, Materiaalikemian ja kemiallisen analyysin laboratorio

MIA TURUNEN: Käytännönläheisen menetelmän kehittäminen kivivillanäytteen Fe(II)- ja Fe(III)-pitoisuuksien määrittämiseen

Pro Gradu -tutkielma, 39 s.

Elokuu 2020

Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Kivivilla on materiaalia, jota käytetään lämmön ja äänen eristeenä. Se valmistetaan kiviaineesta ja sideaineesta. Sulatettu kiviaines kuidutetaan, jolloin saadaan aikaan villalle ominainen rakenne yhdessä sideaineen kanssa. Kuidut koostuvat eri alkuaineiden muodostamasta verkkomaisesta rakenteesta. Tämän kiderakenteen yksi muodostaja on rauta, joka esiintyy oksideina FeO ja Fe₂O₃, hapetusasteilla +II ja +III. Rautapitoisuus ja hapetusasteiden suhteet vaikuttavat villan ominaisuuksiin, kuten palokäyttäytymiseen. Tietämällä tuotteen kemiallisesta koostumuksesta voidaan ymmärtää sen käyttäytymisestä eri olosuhteissa ja kehittää entistä parempia tuotteita.

Työn tarkoituksena oli kehittää käytännönläheinen menetelmä, jolla saadaan selville raudan +II- ja +III-hapetusasteiden pitoisuudet. Tähän mennessä rautapitoisuus on määriteltävy röntgenfluoresenssilla (XRF), mutta menetelmä on työläs ja hapetusasteiden määrittäminen epävarmaa. Tässä työssä on käytetty sähkökemiallista lineaarista pyyhkäisyvoltammetriaa (LSV) ja spektrometrista kolorimetriaa. Linearisessa pyyhkäisyvoltammetriassa liuotetun näytteen kahden- ja kolmenarvoiset rautaionit hapetetaan ja pelkistetään ulkoisen jännitteen avulla. Tuloksena saadaan virtavaste, jonka perusteella voidaan määrittää pitoisuudet molemmille hapetusasteille käyttämällä niille tehtyä standardisuoraa. Kolorimetrisessä määrittämisessä käytetään hyödyksi kahdenarvoisen raudan kykyä muodostaa kompleksi orgaanisen fenantroliniini-yhdisteen kanssa. Muodostuneen kompleksin absorptiossa mitataan UV-Vis -spektrofotometrillä ja hapetusasteiden pitoisuudet määritetään valmistetulla standardisuoralla.

Avainsanat: kivivilla, rauta, Fe(II), Fe(III), lineaarinen pyyhkäisyvoltammetria, kolorimetria

Sisällysluettelo

1 Johdanto	1
2 Kokeellinen osa	11
2.1 Materiaalit	11
2.2 Näytteiden käsittely.....	13
2.3 Karakterisointi.....	14
2.3.1 Voltammetria.....	14
2.3.2 Kolorimetria	19
3 Tulokset ja niiden tarkastelu	21
3.1 Näytteiden käsittely.....	21
3.2 Voltammetria.....	25
3.3 Kolorimetria	29
4 Lopputulokset ja päätelmät	34
Viiteluettelo.....	36
Lisämateriaalit.....	1

Lyhenneluettelo

a.u.	Arbitrary unit, mielivaltainen yksikkö
AAS	Atomic Absorption Spectrometry, Atomiabsorptiospektrometri
ASV	Anodic Stripping Voltammetry, ASV-tekniikka
CV	Cyclic Voltammetry, Syklinen voltammetria
DPCV	Differential Pulse Voltammetry, Differentiaalinen pulssivoltammetria
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid, Etyleenidiamiinitetraetikkahappo
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectrometry, Röntgenfluoresenssispektrometri
Fe-Phen	Iron(II)-phenanthroline, Rauta(II)fenantrolini
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, Korkein miehitetty molekyyliorbitaali
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital, Alin miehitetty molekyyliorbitaali
LSV	Linear Sweep Voltammetry, Lineaarinen pyyhkäisyvoltammetria
NMR	Magnetic Resonance Spectroscopy, Ydinmagneettinen resonanssispektroskopia
SEM	Scanning Electron Microscope, Pyyhkäisyelektronimikroskooppi
SWV	Square Wave Voltammetry, Neliöaaltovoltammetria
UV-VIS	Ultraviolet - Visible, Ultravioletti - näkyvä valo
XRF	X-Ray Fluorescence, Röntgenfluoresenssi

1 Johdanto

Nykypäivänä energiatehokkuus on yksi tärkeimmistä huomioon otettavista asioista niin asuinrakennuksissa kuin teollisuudessa. Energiatehokkuutta voidaan parantaa oikeilla, asianmukaisilla eristeillä, jolloin esimerkiksi asunnon lämmittämiseen tarvittava energia saadaan mahdollisimman vähäiseksi eikä hukkalämpöä synny. Yleisimpiä eristemateriaaleja ovat mineraalivillat eli lasi- ja kivivilla, puukuituvillat sekä polystyreenilevyt. Polystyreenilevyt valmistetaan nimensä mukaan polystyreenistä, kun puukuituvillassa raaka-aineena käytetään puuta. Lasivilla valmistetaan lasista, kalkkikivestä ja natriumkarbonaatista, kun taas kivivillan raaka-aineena on vulkaaniset kivet.¹

Kivivillaa on käytetty jo useamman vuosikymmenen ajan lämmön ja äänen eristeenä. Sen käyttökohteisiin lukeutuvat muun muassa asuinrakennukset, prosessi- ja laivanrakennusteollisuus sekä talotekniikka. Kivivillan etuihin kuuluvat muun muassa palamattomuus, kosteudenkestävyys ja pitkäikäisyys. Materiaalin uudelleenkäyttö sellaisenaan, valmistusprosessin ylijäämän käyttö uuden tuotteen raaka-aineena tai leikkuujätteen hyödyntäminen puhallusvillana lisäävät sen elinkaaren pituutta.

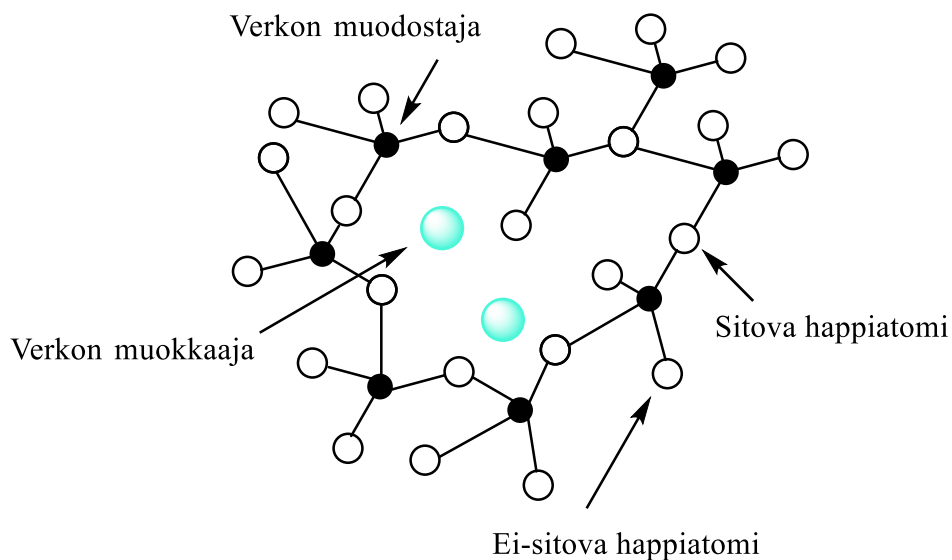
Kivivillaa valmistetaan kiviaineesta ja sideaineesta. Kiviaines sulatetaan noin 1450 °C:ssa ja sula kivimassa lingotaan ohueksi kuiduksi. Muodostuneet kuidut sidotaan paikoilleen sideaineella, joka karkaistetaan uunissa. Valmis materiaali leikataan halutun kokoisiksi eristelevyiksi.²

Kivimateriaalina käytetään emäksisiä vulkaanisia kivilajeja, kuten dolomiittia, anortosiittia, basalttia ja gabroa. Käytetyn kivimateriaalin lisäksi valmistuksessa voidaan käyttää metallurgisen prosessin sivutuotetta eli kuonaa. Sideaineena käytetään hartsia, yleensä fenoliformaldehydiä, joka on orgaaninen nestemäinen kemiallinen seos. Sideaineen lisäksi materiaaliin voidaan lisätä pieni määrä öljyä, joka vähentää tuotteen pölyävyyttä. Suurin osa valmiin villan koostumuksesta on kuitenkin ilmaa, joka jää kuitujen väliin. Kivivillan kuitujen kemiallinen koostumus on suurimmaksi osaksi piitä, alumiinia, rautaa, magnesiumia ja kalsiumia. Pienemmissä määrissä esiintyy natriumia, kaliumia, booria, titaania, fosfaattia ja mangaania. Kaikki alkuaineet esiintyvät kuiduissa oksideina.³

Kivivillakuidut ovat paksuudeltaan muutaman mikrometrin mittaisia. Niiden paksuuteen vaikuttavat valmistustapa sekä kemiallinen koostumus. Kuitujen lisäksi tuotteessa voi

esiintyä niin kutsuttuja helmiä, jotka ovat keskimäärin halkaisijaltaan 60 μm .⁴ Pienen kokonsa vuoksi kuidut voivat mahdollisesti aiheuttaa iho-, silmä- sekä hengitystieärsytystä niille altistuessa.⁵

Villan kuitu koostuu alkuaineatomien muodostamasta lasille tyypillisestä verkkomaisesta, amorfisesta rakenteesta, jossa vuorottelevat verkon muodostajat ja muokkaajat (kuva 1).⁶

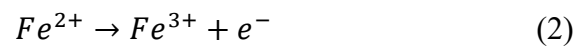


Kuva 1 Kaaviokuva kuidun amorfisesta rakenteesta, jossa vuorottelevat verkon muodostajat ja muokkaajat. Kuva mukailtu lähteestä.⁶

Rakenteen muodostajana toimivat piiatomit yhdessä happiatomien kanssa muodostaen tetraedrisen piioksidin SiO_2 . Happiatomeja, jotka ovat sitoutuneet kahteen piiatomiin, kutsutaan sitoviksi happiatomeiksi. Vastaavasti vain yhteen piiatomiin sitoutuneita kutsutaan ei-sitoviksi happiatomeiksi. Happiatomit sitovat siis muodostaja-atomit yhteen verkkomaiseksi rakenteeksi. Piin lisäksi myös kolmenarvoinen rauta voi olla verkkomaisen rakenteen muodostaja muodostaen Fe-tetraedrin. Tämän verkkomaisen rakenteen väleissä esiintyy verkon muokkaajia, joita ovat muun muassa Mg^{2+} , Ca^{2+} ja Fe^{2+} . Rautaa esiintyy kuidussa siis sekä kahden- että kolmenarvoisina oksideina. Kahdenarvoinen eli ferrirauta voi hapettua kuidussa kolmenarvoiseksi ferroraudaksi ja vaikuttaa siten esimerkiksi kuidun kiteytymiseen kuumentuessa.⁷

Rauta on yksi maankuoren yleisimpiä alkuaineita. Se kuuluu jaksollisessa järjestelmässä d-lohkon siirtymämetalleihin ja sen mahdolliset hapetusasteet ovat +II, +III, IV ja VI,

joista yleisimmin esiintyvät +II ja +III. Luonnossa rauta esiintyy yleensä kahden- ja kolmenarvoisina oksideina FeO ja Fe₂O₃, mutta harvemmin puhtaana alkuainerautana (Fe). Yhtälössä (1) on kuvattu varauksettoman rauta-atomin hapettuminen kahdenarvoiseksi, yhtälössä (2) kahdenarvoisen raudan hapettuminen kolmenarvoiseksi ja vastaavasti yhtälössä (3) kolmenarvoisen raudan pelkistyminen kahdenarvoiseksi.



Raudan hapettuminen voi tapahtua sähkökemiallisesti tai kemiallisesti. Sähkökemiallisessa hapettumisessa rautaionit altistuvat sitä jalommalle metallille tai ilman hapelle veden tai jonkin muun nestemäisen elektrolyytin läsnä ollessa. Tällöin puhutaan ruostumisesta. Rauta voi hapettua myös lämmön vaikutuksesta⁸ muodostaen rautaoksideja tai pH-riippuvaisesti.⁹ Kahdenarvoinen rauta on epästabiliimpi kuin kolmenarvoinen, jolloin sen hapettuminen kolmenarvoiseksi tapahtuu herkästi neutraaleissa olosuhteissa. Happamissa olosuhteissa hapettuminen kuitenkin hidastuu, jolloin rauta esiintyy todennäköisemmin kahdenarvoisena.⁹

Raudan liukoisuus riippuu sen esiintymismuodosta. Alkuainerauta on vesiliukoista, kuten myös kahdenarvoinen rauta. Fe(III) liukenee vasta pH:n ollessa alle 3. Liuottimena voidaan käyttää vahvojen happojen vesiliuoksia, kuten suolahappoa (HCl) ja fluorivetyhappoa (HF). Vesiliuoksissa rauta muodostaa hydroksideja.¹⁰

Raudan hapetusasteiden määrittämiseen erilaisista näytteistä, kuten luonnonkivistä tai vesinäytteistä, voidaan selvittää usealla eri menetelmällä. Lucchesi ja Hirn ovat määritelleet rautaliuoksen hapetusasteiden pitoisuudet takaisintitrauksella, jossa etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA) muodostaa kompleksin kolmenarvoisen raudan kanssa.¹¹ Cruz et Al. ovat määritelleet vulkaanisten kiviäytteiden raudan hapetusasteiden pitoisuudet gravimetrisesti, jossa seurataan näytteen painon muutosta tietyssä lämpötilassa.¹² Moore on vuorostaan määritellyt kiviäytteiden raudan hapetusasteiden pitoisuudet lineaarisella pyyhkäisyvoltammetrialla saadun virtavasteen avulla.¹³

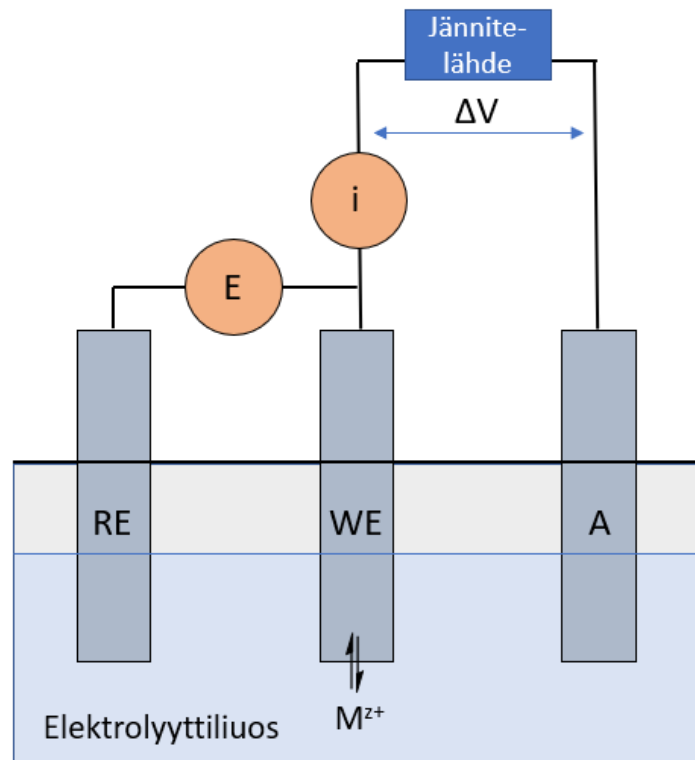
Tämän työn tarkoituksena oli kehittää mahdollisimman käytännönläheinen menetelmä kivivillan raudan hapetusasteiden +II ja +III määrittämiseen. Vertailuarvoina käytettiin röntgenfluoresenssilla (XRF) määriteltyjä kokonaisraudan pitoisuuksia näytteille sekä kahdelle näytteelle kolorimetrisesti määriteltyjä hapetusasteiden pitoisuuksia. XRF:n ollessa kuitenkin suhteellisen työläs menetelmä ja hapetusasteiden pitoisuuksien määrittämisen ollen sillä epävarmaa, lähdettiin kehittämään kahta muuta menetelmää. Nämä menetelmät ovat sähkökemiallinen voltammetria ja spektrometrinen kolorimetria, joilla hapetusasteiden pitoisuudet saadaan ratkaistua suoraviivaisesti.

Sähkökemialliset analyysimenetelmät ovat peräisin jo 1800-luvun lopulta. Ensimmäisiä menetelmiä olivat sähkögravimetria sekä potentiometria. Nykypäivänä eri mittaustekniikoihin perustuvia sähkökemiallisia analyysimenetelmiä on runsaasti ja ne voidaan jakaa sen mukaan, mitä tekijöitä mittauksessa hallitaan ja mitä menetelmällä mitataan. Yleisimpiä käytettyjä menetelmiä ovat potentiometria, kulometria ja voltammetria. Potentiometrisessä mittauksessa mitataan liuoksen ionipitoisuuksia ioniselektiivisen elektrodin ja referenssielektrodin potentiaalierona. Potentiometriä voidaan käyttää muun muassa liuoksen pH:n määrittämisessä sekä hapetus-pelkistystitrauksessa. Coulometriassa mitataan tuntemattoman liuoksen pitoisuutta sähkökemialliseen reaktioon kuluneen virran määrän perusteella ajan muuttujana. Voltammetriassa mitataan työelektrodilla tapahtuvan hapetus-pelkistysreaktion aiheuttamaa virtavastetta potentiaalieron muuttujana.

Voltammetrisia menetelmiä on useita, joista yleisimmin tunnetuimpia ovat syklinen ja lineaarinen pyyhkäisyvoltammetria (LSV) ja neliöaaltovoltammetria (SWV), differentiaalinen pulssivoltammetria (DPCV) sekä ASV-tekniikka (Anodic Stripping Voltammetria). Näitä menetelmiä voidaan käyttää muun muassa näyteliuoksen eli elektrolyytin pitoisuuden määrittämiseen¹⁴, reaktion nopeusvakion tutkimisessa¹⁵ ja polymeerikalvojen valmistamiseen¹⁶. Sähkökemiallisessa voltammetriassa hapetusasteiden pitoisuudet määritellään hapettamalla ja/tai pelkistämällä näytteen analysoitavat substraatit ulkoisella jännitteellä. Mittauksessa potentiostaatilla eli ulkoisella jännitelähteellä vaihdellaan jännitettä, jolloin saadaan aikaan virtavaste. Jännite syötetään halutulla vakionopeudella, jota kutsutaan pyyhkäisy nopeudeksi (V/s). Mittaus tapahtuu lasisessa kennossa, jossa elektrolyyttiin eli näyteliuokseen on upotettuna elektrodit. Mittaus voidaan tehdä joko kahdella tai kolmella elektrodilla. Kolmielektrodisessa järjestelmässä käytetään työelektroodia, apu- eli vastaelektroodia ja

referenssielektrodia. Kaksielektrodisessa järjestelmässä ei ole varsinaista referenssielektrodia vaan apuelektrodi toimii vertailukohteena.

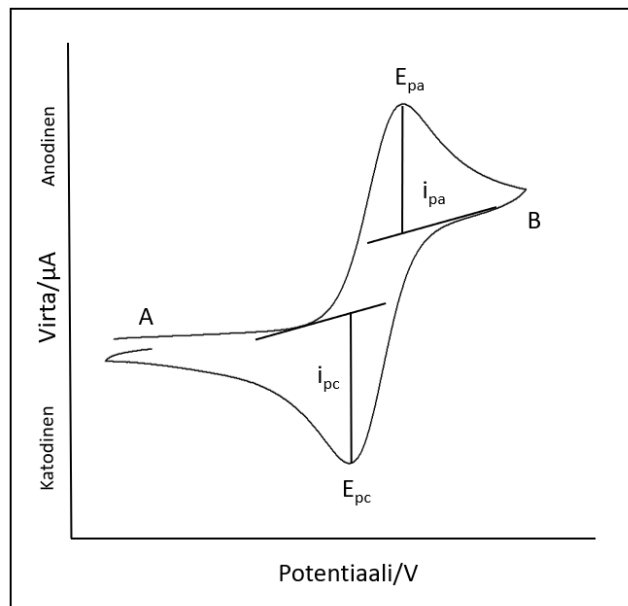
Kolmielektrodisessa mittauksessa työelektrodille (WE = Working Electrode) syötetään jännite, joka kulkee sen ja apuelektrodin (A = Auxiliary Electrode) välillä (kuva 2).¹⁷



Kuva 2 Kolmielektrodirinen sähkökemiallinen systeemi, jossa työelektrodi (WE), referenssielektrodi (RE) ja apu- eli vastaelektrodi (A) upotettuna elektrolyyttiliuokseen. Virta (i) mitataan työ- ja apuelektrodin välillä ja potentiaali (E) työ- ja referenssielektrodin välillä. Kuva mukailtu lähteestä.¹⁷

Tällöin työelektrodin ja elektrolyytin rajapinnassa tapahtuvat vuorotellen hapetus- ja pelkistymisreaktiot, riippuen syötetyn jännitteen suuruudesta. Referenssi- eli vertailuelektrodi (RE = Reference Electrode) toimii vertailukohteena, jonka pelkistymispotentiaali tunnetaan ja on vakio. Mittauksessa saadaan aikaan voltammogrammiksi kutsuttua kuvaaja, jossa virta on jännitteen muuttujana.¹⁷ Työelektrodina voidaan käyttää esimerkiksi platinaa tai hiiltä, referenssinä elohopeakloridielektrodia (Hg_2Cl_2) eli kyllästettyä kalomelielektrodia tai hopeakloridielektrodia. Apuelektrodi on inertistä metallista valmistettu, yleensä platinasta, mutta edullisempia vaihtoehtoja ovat muun muassa kupari ja hiili.¹⁸

Syklisen voltammogrammin vaiheet ovat kuvattuna kuvassa 3. Siinä potentiaali muuttuu positiivisesti kohdasta A kohtaan B. Hapettuminen tapahtuu alkuperäisen potentiaalin (A) ja vaihtopotentiaalin (B) välillä. Tällöin muodostunutta virtavastetta kutsutaan anodiseksi virraksi (i_{pa}) ja potentiaalia tämän piikin kohdalla anodiseksi huippupotentiaaliksi (E_{pa}), joka saavutetaan, kun kaikki työelektrodin pinnalla olevat substraatit ovat hapettuneet. Vastaavasti katodinen virta (i_{pc}) muodostuu, kun potentiaali muutetaan vastakkaisesti eli $A \rightarrow B$. Tällöin saadaan huippupotentiaali (E_{pc}), kun kaikki substraatit pelkistyvät työelektrodin pinnalla.¹⁸



Kuva 3 Syklisellä voltametrialalla mitattu voltammogrammi, jossa anodinen huippupotentiaali (E_{pa}), katodinen huippupotentiaali (E_{pc}), anodinen virta (i_{pa}) ja katodinen virta (i_{pc}), kun potentiaali muuttuu kohdasta A positiivisesti kohtaan B. Kuva mukailtu lähteestä.¹⁸

Sähkökemiallisen reaktion potentiaali voidaan määrittää Nernstin yhtälöllä (yhtälö 4).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Hap.]}{[Pelk.]} \quad (4)$$

Siinä E on kennon potentiaali, E^0 on kennon standardielektrodipotentiaali, R on kaasuvakio, T on lämpötila, n on elektronien lukumäärä ja F on Faradayn vakio. Reaktioon osallistuvien tekijöiden aktiivisuutta tarkoittava Q voidaan korvata niiden konsentraatioilla $[Hap.]$ ja $[Pelk.]$.¹⁸

Mittauksessa elektrolyyttiliuos kuplitetaan inertillä kaasulla, kuten typpikaasulla, jolloin liuoksessa oleva happikaasu (O_2) syrjäytyy. Liuennut happi voi vaikuttaa mitattuun virtaan sillä sen pelkistymispotentiaali on suhteellisen alhainen. Elektrolyyttiliuoksen sekoittaminen mittauksen aikana parantaa liuoksen partikkeleiden kulkeutumista työelektrodin pinnalle sekä vaikuttaa siihen, luetaanko kuvaajalta rajoittava virta-arvo vai piikkivirta. Kun liuosta sekoitetaan, työelektrodin pinnalle muodostuneen diffuusiokerroksen paksuus on vakio, jolloin saavuttaessaan lopullisen paksuutensa, virta pysyy vakiona ja puhutaan rajoittavasta virrasta. Sekoittamattomassa elektrolyytissä diffuusiokerros paksunee, kunnes virta-arvo romahtaa. Tällöin puhutaan piikkivirrasta.¹⁸

Sekoittamattomassa elektrolyytissä partikkeleiden liike työelektrodin pinnalle perustuu diffuusion. Oikein valittu pyyhkäisy nopeus varmistaa, että kaikki substraatit ”ehtivät” elektrodille vaikkei liuosta sekoiteta mittauksen aikana. Mitä nopeampi pyyhkäisy nopeus on, sitä ohuempi työelektrodilla muodostunut diffuusiokerros on. Työelektrodin pinnalle mahdollisesti absorboituneet partikkelit hiotaan mekaanisesti pois esimerkiksi timanttitaahnaa käyttämällä.¹⁸

Potentiaaliarvot, joilla hapettuminen tai pelkistyminen tapahtuvat mittauksessa, ovat ominaiset jokaiselle alkuaineelle ja riippuvat käytetyistä elektrodeista sekä muista olosuhteista, kuten lämpötilasta ja pH:sta. Pelkistymis- ja hapettumispotentiaaleja eri alkuaineille on taulukoituna standardivetyelektrodilla. Pyyhkäisyvoltametriassa raudan hapettumispotentiaalin arvo on + 0,6 V ja pelkistymispotentiaali + 0,2 V SCE-elektrodia vasten.¹⁹

W. Michael Moore¹³ on tutkimuksessaan (1979) käyttänyt lineaarista pyyhkäisyvoltametriaa pyörivällä platinatyöelektrodilla (RPE = Rotating Platinum Electrode).¹³ Tutkittavat kiviäytteet liuotettiin mittauksia varten rikki- ja vetyfluorihappoa sekä litiumkloridia käyttämällä. Elektrolyyttiliuos oli 2 M HCl:n ja 6 M LiCl:n suhteen. Mittauksessa käytettiin 2 minuutin tasapotentiaalia -0,1 V:lla SCE-elektrodia vasten. Potentiaali skannattiin -0,1 – 0,7 V 10 mV/s pyyhkäisy nopeudella. Raudan hapettumisen rajoittava virta luettiin potentiaalissa 0,0 V ja pelkistyminen 0,6 V. Standardikiviäytteille tehtiin viisi rinnakkaista määrittystä, joiden tuloksia on verrattu julkaistuihin tuloksiin samoille kiviäytteille. Fe(II)-pitoisuudet eroavat julkaistuista tuloksista $\pm 0,02 - 0,9$ prosenttiyksikköä. Fe(III)-pitoisuudet poikkeavat 0,11 – 0,06

prosenttiyksikköä julkaistuista keskiarvoista. Hapetusasteiden suhteet vaihtelivat näytteiden välillä.¹³

Tämän työn alussa käytetään syklistä voltammetriaa todettaessa, että näytteestä on liuennut rautaa. Syklisessä voltammetriassa tapahtunut reaktio on reversiibeli, jolloin hapettuneet partikkelit pelkistyvät liuoksen alkuperäisten pelkistettävien ionien lisäksi, joten menetelmä ei sovellu hapetusasteiden kvantitatiiviseen määrittämiseen. Standardisuoran ja näyteliuosten valmistamisessa käytettiin lineaarista pyyhkäisyvoltammetriaa, jolloin saadaan erikseen määriteltä molemmat hapetusasteiden aiheuttamat virtavasteet liuoksista, kun tapahtuneet reaktiot ovat irreversiibelit. Tällöin kumpikaan hapetusaste ei vaikuta toistensa virtavasteisiin, kun hapettuminen ja pelkistyminen tehdään omina reaktioinaan.

Spektrofotometrisia analyysimenetelmiä ovat muun muassa infrapuna- (IR), Raman-, röntgenfluoresenssi- (XRF) ja ydinmagneettinen resonanssispektrometria (NMR). Yhteistä kaikille spektrometrisille menetelmille on aineiden sähkömagneettisen säteilyn tutkiminen tietyllä aallonpituusalueella. Yleisimmin spektrometriset mittaukset keskittyvät ultravioletin, näkyvän valon ja infrapunasäteilyn sekä röntgensäteilyn aallonpituusalueille.

UV-Vis -spektrofotometrillä voidaan määrittää näyteliuos pääasiassa kvantitatiivisesti, mutta myös kvalitatiivisesti. Mittaus perustuu tutkittavien molekyylien uloimmalla elektronikuorella olevien elektronien absorptioon. Menetelmässä liuoksen läpi kulkeneen valon absorbanssi on näkyvän valon aallonpituusalueella 190 – 1100 nm. Kun valonsäde kulkee näyteliuoksen läpi, liuoksessa olevat molekyylit tai atomit absorboivat säteen energian. Absorboidessaan valoa perustilassa (LUMO = Lowest Occupied Molecular Orbital) olevat elektronit virittyvät viritystiloilleen (HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital), viritystilan purkautumista kutsutaan emissioksi. Läpi päässeiden valonsäteiden intensiteetit mitataan detektorilla.

Lambert-Beerin lailla kuvataan mitattavan aineen kykyä absorboida sähkömagneettista säteilyä (yhtälö 4). Siinä A on absorbanssi yksittäiselle näytteen absorboimalle aallonpituudelle, ϵ molaarinen absorptiokerroin, b kyvetin paksuus eli valon kulkema matka näyteliuoksessa ja c näytteen konsentraatio.

$$A = \epsilon bc \quad (4)$$

Vertailemalla saapuvan säteen intensiteettiä säteilytehona P_0 ja näytteen läpi kulkeneen säteen intensiteettiä säteilytehona P_λ saadaan laskettua transmittanssi T (yhtälö 5).

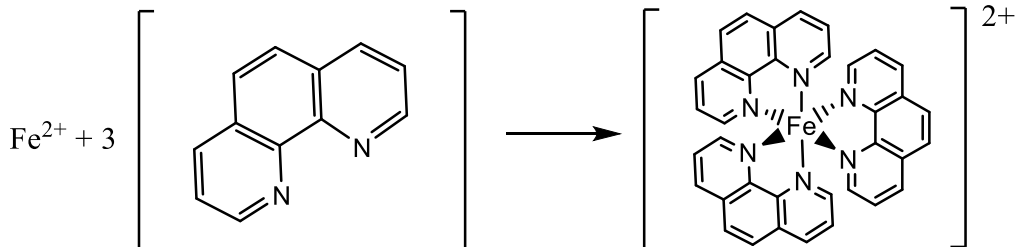
$$T = \frac{P_\lambda}{P_0} \quad (5)$$

Transmittanssin avulla saadaan ratkaistua myös absorbanssi (yhtälö 6) sijoittamalla yhtälö 5 yhtälöön 4.²⁰

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} = \epsilon bc \quad (6)$$

Kolorimetrisessa menetelmässä mitataan näyteliuoksen pitoisuus vertaamalla saatua absorbanssia valmistettuun vertailusuoraan. Menetelmä perustuu analysoitavan aineen ominaisuuteen muodostaa värillinen yhdiste, joka absorboi näkyvän valon aallonpituusalueella.

Raudan hapetusasteiden pitoisuuksien määrittämisessä kolorimetrisellä menetelmällä käytetään hyödyksi kahdenarvoisen raudan kykyä muodostaa kompleksi 1,10-fenantroliinin kanssa (kaavio 1).

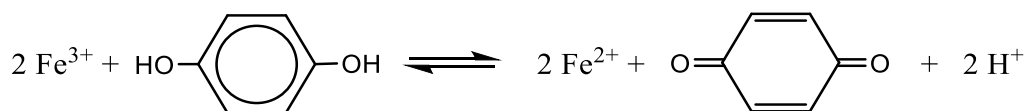


Kaavio 1 Fe(II)-fenantroliini -kompleksin muodostuminen.

1,10-fenantroliini on orgaaninen yhdiste, joka muodostaa komplekseja useiden eri metallien, kuten raudan, mangaanin ja magnesiumin kanssa.²¹ Kompleksinmuodostumisen avulla voidaan näin ollen määrittää liuosten eri metallipitoisuuksia.²¹ Fenantroliini muodostaa raudan kanssa kompleksin, jossa yhtä kahdenarvoista rautaionia kohtaan on kolme ligandia, kiinnittyen yhdisteen typpi-atomeista rautaioniin kaksihampaisena. Muodostunut kompleksi on varaukseltaan +II.

Kolorimetriassa voidaan määrittää näyteliuoksen hapetusasteiden pitoisuudet pelkistämällä osa liuoksesta. Tässä työssä saadaan näytteessä olevan kahdenarvoisen raudan pitoisuus mitattua pelkistämättä liuosta. Pelkistämällä liuoksen kaikki rautaionit

kahdenarvoiseksi saadaan selville kokonaisraudan pitoisuus. Raudan pelkistimenä voidaan käyttää yhdisteitä, joilla on vahva pelkistämiskyky, kuten epäorgaanista hydroksyyliamiinia (NH₂OH)²² tai orgaanista hydrokinonia (C₆H₄(OH)₂). Kaaviossa 2 on kuvattuna reaktio, joka tapahtuu, kun rauta reagoi hydrokinonin kanssa, jolloin kolmenarvoinen rauta pelkistyy kahdenarvoiseksi.²³



Kaavio 2 Kolmenarvoisen raudan pelkistyminen hydrokinonilla kahdenarvoiseksi. Kaavio piirretty lähteessä esitetyn kaavion perusteella.²³

Kahdenarvoisen raudan muodostama kompleksi Fe-Phen on kaikista stabiilein pH:ssa 3 – 7. Happamemmissa olosuhteissa kompleksin muodostuminen on heikkoa ja emäksisemmissä olosuhteissa rautaionit saostuvat rautahydroksidiksi. Oikeassa pH:ssa muodostunut kompleksi saa aikaan punertavan oranssin liuoksen, jonka absorbanssimaksimi on aallonpituudella 510 nm.²²

Tarafder ja Thakur²⁴ ovat määritelleet kahden- ja kolmenarvoisen raudan pitoisuuden 17:sta eri silikaattikivi-, maa-aine- ja mineraalinäytteistä kolorimetrisesti 1,10-phenantroliinia käyttämällä. Näytteissä FeO-pitoisuudet olivat 0,21 – 14,63 % ja Fe₂O₃:n pitoisuus kokonaisraudasta 0,58 – 8,48 %. Näytteet liuotettiin jauhattuna ammoniumbifluoridia ja rikkihapon vesiliuosta käyttämällä. Kolmenarvoisen raudan pelkistimenä käytettiin hydroksyyliammoniumkloridia. Absorbanssi luettiin aallonpituudella 510 nm. Näytteille mitatut FeO:n pitoisuuksien keskihajonta kirjallisuusarvoihin verrattuna oli 0,21 %, kun taas Fe₂O₃:n mitattujen pitoisuuksien keskihajonta kirjallisuusarvoihin verrattuna oli 0,3 %. Dolomiitinäytteelle (G-2) kahdenarvoisen raudan pitoisuus kokonaisrautaan on 57,7 % kirjallisuusarvon perusteella on 54,3 %. Gabbro-kivilajin näytteelle (MRG-1) vastaavasti menetelmällä saatu suhdeluku on 50,7 % kun kirjallisuusarvo on 50,4 %.

Tarafder ja Thakur²⁴ tutkivat kattavasti liuottimien, ajan ja lämpötilan vaikutusta näytteiden liuottamisessa sekä käytetyn pelkistimen vaikutusta saatuihin tuloksiin. Liuotusta he tutkivat rikkihapolla ja ammoniumbifluoridilla yhdessä ja erikseen 0–30 min

aikavälillä ja huomasivat, että saanto oli molempia käyttämällä 99,9 %. Pelkällä rikkihapolla saanto oli alle 90 % ja pelkällä ammoniumbifluoridilla alle 60 %. Rikkihappoa ja ammoniumbifluoridia käyttämällä 2 minuutin liuotusaika riitti käytetyissä olosuhteissa, jonka jälkeen liunneen raudan määrä ei muuttunut. Saantoa paransi 5 – 10 minuutin lämmittäminen 40 – 80 asteeseen.²⁴ Lisäksi he tutkivat typpi-, suola-, etikka- ja fosforihapon liuotinominaisuuksia. Etikkahapon he huomasivat olevan tehoton raudan liuottamiseen ja suola- ja fosforihapon muodostavan voimakkaan kompleksin kolmenarvoisen raudan kanssa heidän käyttämässään lämpötilassa. Typpihappo puolestaan hapetti kahdenarvoisen raudan kolmenarvoiseksi.

Luoto et Al. ovat tutkineen kivi- sekä lasivillakuitujen sisältämän raudan, alumiinin ja piin liukenemista makrofaagisoluihin sekä solujen väliaineeseen. Makrofaagisoluiilla mukailtiin kuitujen liukenemista hengitysteissä fysiologisissa olosuhteissa. Tutkimuksessa huomattiin, että kuidun raudan, piin ja alumiinin pitoisuudet vaikuttivat liukenemiseen ja että eri mittaisilla kuiduilla liukenemisominaisuudet vaihtelivat keskenään.²⁵

2 Kokeellinen osa

2.1 Materiaalit

Työssä käytetyt kemikaalit on lueteltu taulukossa 1. Jauhemaiset kemikaalit punnittiin käyttämällä analyysivaakaa (Mettler Toledo AT261) ja metallista spaattelia. Nestemäiset kemikaalit mitattiin automaattipipeteillä (VWR) tai lasisilla mittapipeteillä. Työssä käytetyt laitteet on luokiteltu taulukossa 2. Tutkimuksessa käytetyt kivivillanäytteet saatiin Parocin kehityslaboratoriosta.

Taulukko 1 Työssä käytetyt kemikaalit.

Kemikaalin nimi	Kaava	Valmistaja	CAS-numero
Etaanihappo, 90 %	CH ₃ COOH	VWR	64-19-7
Vetykloridihappo, 37 %	HCl	VWR	7647-01-0
Rauta(II)kloridi	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	Sigma Aldrich	13478-10-9
Rauta(III)kloridi	FeCl ₃	Alfa Aesar	7705-08-0
Kaliumkloridi	KCl	EMSURE	7447-40-7
1,10-fenantroliini	C ₁₂ H ₈ N ₂	Sigma Aldrich	66-71-7
Kaliumvetyftalaatti	C ₈ H ₅ KO ₄	Sigma Aldrich	877-24-7
Boorihappo	H ₃ BO ₃	Merck	10043-35-3
Rikkihappo, 95 %	H ₂ SO ₄	Fisher Chemical	7664-93-9
Ammoniumhydroksidi	NH ₄ OH	sigma Aldrich	1336-21-6
Hydrokinoni	C ₆ H ₆ O ₂	J. T. Baker	123-31-9

Taulukko 2 Työssä käytetyt laitteet.

Laite	Valmistaja	Malli
Kuulamyly	Philips	MiniMill PW4018/00
pH-mittari	Hanna Instruments	Edge Multiparameter
Potentiostaatti	Autolab	Autolab PGSTAT101
UV-Vis spektrofotometri	Agilent Technologies	Cary 60

2.2 Näytteiden liuotus

Sekä voltammetrisessä ja Kolorimetrisessä menetelmässä käytettyjä menetelmiä varten näytteiden täytyy olla liuotetussa muodossa. Näin ollen työn alussa tutkittiin kivivillanäytteen liuottamista happoliuoksiin. Liuottimina tutkittiin etikka- ja suolahapon vesiliuoksien soveltuvuutta. Liuotuksia varten näyte hehkutettiin 30 minuutin ajan 450 °C:ssa uunissa, jolloin sideaine palaa pois. Osa näytteestä jauhettiin kuulamylyllä (3400 rpm) hienoksi, homogeeniseksi jauheeksi. Liuotuskokeiluja tehtiin siis sekä jauhetulle että jauhamattomalle näytteelle. Ennen punnitusta jauhetut näytteet sekoitettiin huolellisesti spaattelilla.

Etikka- ja suolahaposta valmistettiin 0,1 M liuokset, joista laimennettiin 0,01 M liuokset. Näytteen liuotus tapahtui vetokaapissa huoneenlämmössä magneettisekoittajalla sekoittaen. Jauhamatonta näytettä punnittiin 1 g kahteen 250 ml dekanterilasiin, joista toiseen lisättiin suolahapon ja toiseen etikkahapon 0,01 M liuosta 100 ml:aa. Näyte nypittiin käsin pienemmiksi paloiksi. Liukenemista tarkkailtiin silmämääräisesti 1, 24 ja 48 tunnin välein. Koska liukenemista havaittiin vain suolahapon liuoksessa, poissuljettiin etikkahapon käyttö jatkossa.

Näytteitä punnittiin 0,2 g, sekä jauhettuna että jauhamattomana, viiteen 250 ml:n dekanterilasiin, johon lisättiin 100 ml:aa suolahapon 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 ja 2,0 M vesiliuoksia. Kokeiden perusteella työn jatkossa käytettiin liuotussuhteina 0,2 g jauhettua villanäytettä 100 ml:aan 1 M suolahapon vesiliuosta.

2.3 Karakterisointi

Karakterisointi tehtiin voltammetrisella sekä kolorimetrisella menetelmällä sopivien liuotussuhteiden löydettyä kymmenelle eri näytteelle, joiden kokonaisrautapitoisuudet oli määriteltä XRF:lla ja näytteiden 1 ja 2 hapetusasteiden pitoisuudet kolorimetrisesti (Owens Corning, sisäinen tutkimus). Molemmissa menetelmissä valmistettiin vertailusuorat standardirautaliuoksista, joiden avulla määriteltiin näytteiden Fe(II)- ja Fe(III)-hapetusasteiden pitoisuudet.

2.3.1 Voltammetria

Voltammetriset mittaukset tehtiin kolmielektrodijärjestelmällä, jossa työelektrodina kokeiltiin alussa sekä hiili- että platinaelektrodeja. Vastaelektrodina käytettiin platinaa ja referenssielektrodina kyllästettyä kalomelielektroodia (SCE) (kuva 4).

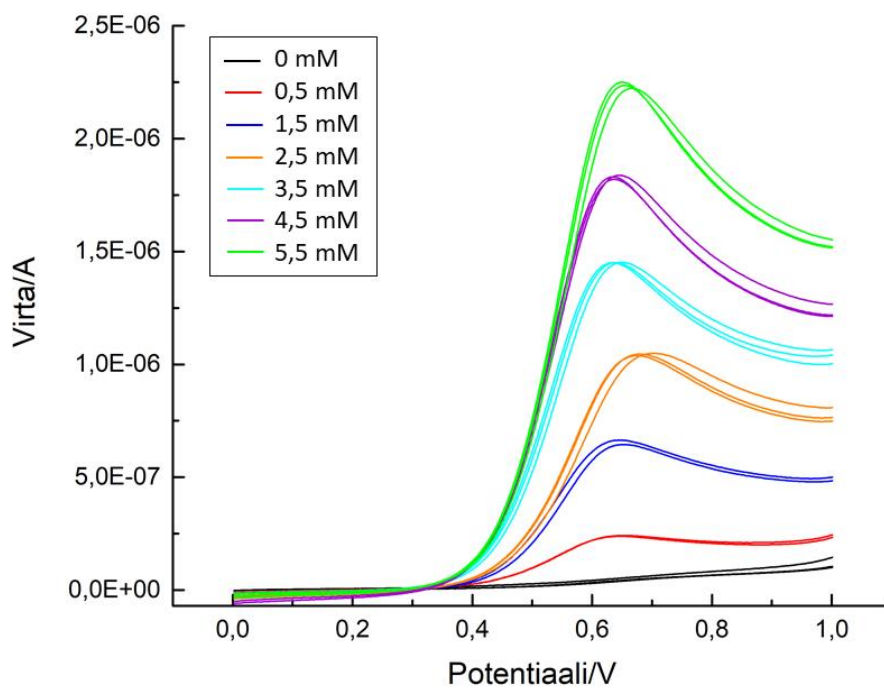


Kuva 4 Sähkökemiallinen kenno, jossa elektrodit upotettuna elektrolyyttiliuokseen.

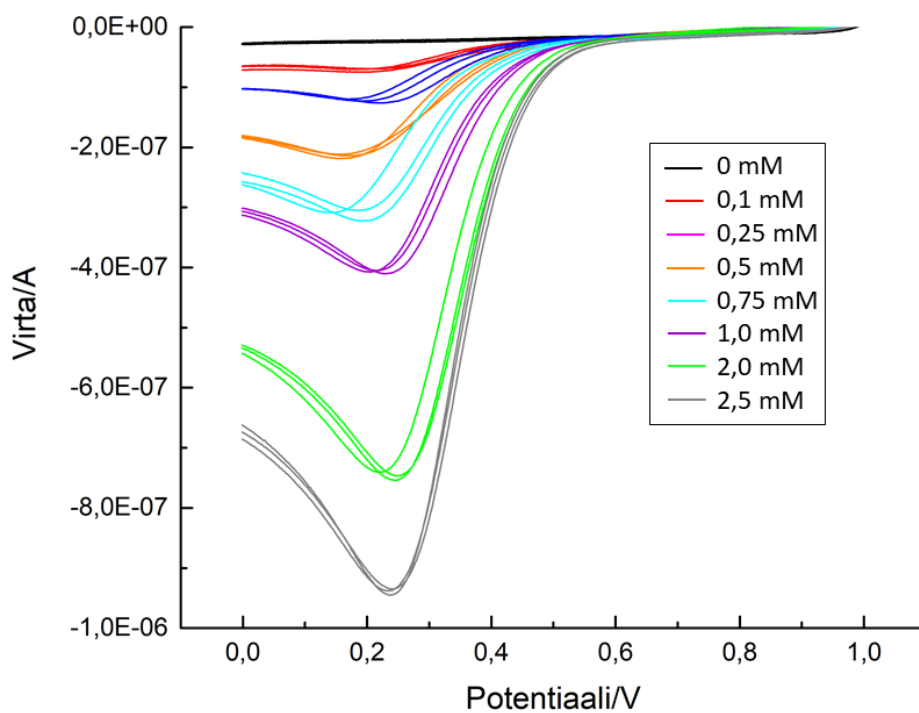
Platinaelektrodien yhteensopivuutta suola- ja etikkahapon 0,01 M liuosten kanssa tutkittiin syklisellä voltammetrialla potentiaali-alueella 0,0 – 1,0 V (30 mV/s) (Kuva 1 ja 2 lisämateriaali). Kokeilujen perusteella siirryttiin tutkimaan suolahapon (1,0 M) soveltuvuutta platina- ja hiilityöelektrodilla potentiaali-alueella -0,2 – 1,0 V (30 mV/s) (Kuva 3 lisämateriaali). Kaikissa mittauksissa tehtiin kolme pyyhkäisyä.

Liuotuskokeiluissa käytettiin syklistä voltammetriaa ja hiielektrodia toteamaan raudan liukenevuutta happoliuoksiin. Mittaukset tehtiin potentiaalialueella -0,2 – 0,7 V kolmella pyyhkäisyllä ja pyyhkäisy nopeudella 10 mV/s. Esimerkki mittauksista on esitetty lisämateriaalissa kuva 4.

Standardi- ja näyteliuosten mittauksissa käytettiin lineaarista pyyhkäisyvoltammetriaa ja hiielektrodia. Standardisuoria varten valmistettiin tunnetun pitoiset rautaliuoksista rautaklorideista FeCl_2 ja FeCl_3 . Valmistettujen liuosten rautapitoisuudet tehtiin vastaamaan annettujen näytteen maksimirautapitoisuuksia, jotka olivat määritelty XRF:lla. Kahdenarvoisen raudan standardisuoria varten valmistettiin 5,5 mM FeCl_2 :n vesiliuos ja kolmenarvoista rautaa vastaamaan 2,5 mM FeCl_3 -liuos. Laimentamalla näitä liuoksia saatiin useampi eri mittauspiste. FeCl_2 -liuos laimennettiin 4,5; 3,5; 2,5; 1,5 ja 0,5 mM vahvuiseksi. Vastaavasti FeCl_3 -liuos laimennettiin 2,0; 1,0; 0,75; 0,5; 0,25 ja 0,1 mM vahvuiseksi. Liuoksista mitattiin lineaariset pyyhkäisyvoltammogrammit kolmella rinnakkaisella mittauksella. Jokaisen mittauspisteen alussa elektrolyyttiliuosta kuplitettiin typpikaasulla 10 min ajan ja työelektrodin pinta hiottiin $\frac{1}{4}$, 1 ja 3 μm :n DP Struers) timanttitahnalla. Apuelektrodi poltettiin epäpuhtauksista bunsenpolttimen liekissä. Jokaisen mittauksen alussa käytettiin tasapotentiaalia 120 s ajan. Referenssielektrodi kalibroitiin käyttämällä 0,1 M kaliumkloridiliuosta. Kuvassa 5 ja 6 ovat rinnakkaiset mittaukset standardiliuosten laimennoksille.

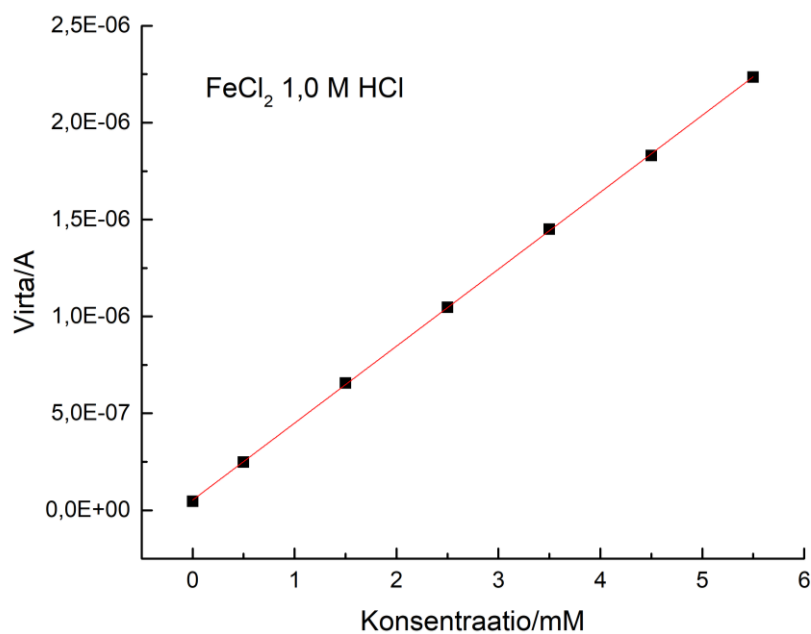


Kuva 5 Rinnakkaiset mittaukset FeCl₂-liuoksen laimennoksille.

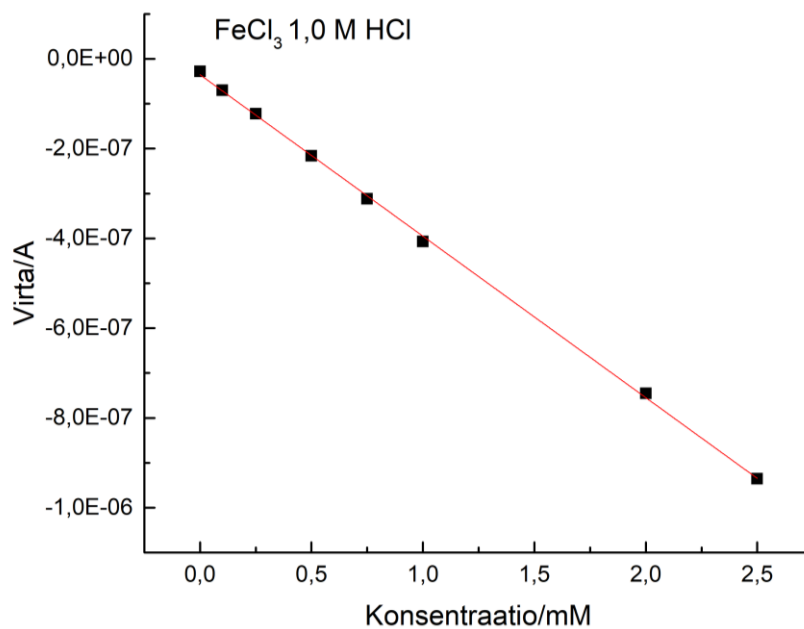


Kuva 6 Rinnakkaiset mittaukset FeCl₃-liuoksen laimennoksille.

Saatujen virtamaksimien perusteella piirrettiin standardisuorat molemmille hapetusasteiden standardiliuoksille (kuva 7 ja 8).



Kuva 7 Standardisuora FeCl₂-liuoksen erivahvuisten laimennosten virtamaksimien perusteella piirrettynä.



Kuva 8 Standardisuora FeCl₃-liuoksen erivahvuisten laimennosten virtamaksimien perusteella piirrettynä.

Jokaisesta kymmenestä näytteestä liuotettiin alun liuotuskokeilujen mukaisesti liuokset, joista mitattiin lineaariset pyyhkäisyvoltammogrammit standardisuorien tapaan hiilityöelektrodilla SCE:a vasten (10 mV/s). Mittausten alussa käytettiin tasapotentiaalia 120 s:n ajan, apuelektrodi poltettiin epäpuhtauksista ennen jokaista mittausta ja näyteliuosta kuplitettiin typpikaasulla (N₂). Jokaisesta näyteliuoksesta mitattiin kolme rinnakkaista mittausta. Mittaukset tehtiin näytteen samasta kantaliuoksesta, mutta eri liuosnäytteistä. Saatujen virtamaksimien perusteella laskettiin raudan pitoisuudet jokaisesta näytteestä standardisuorien yhtälöillä. Suorat ovat muotoa $y=a+bx$, jossa y on virta (A), a on leikkauspiste (A), b on kulmakerroin (A/mM) ja x(M) on pitoisuus. Suorien arvot ovat merkitty taulukkoon 3.

Taulukko 3 Hapetusasteita +II ja +III vastaavien standardisuorien tiedot.

Hapetusaste	Kulmakerroin $\cdot 10^{-7}$ (A/mM)	Leikkauspiste $\cdot 10^{-8}$ (A)	Korrelaatiokerroin
+II	(3,971 ± 0,014)	5,243	0,99997
+III	(-3,597 ± 3,172)	-3,525	0,99977

Laskettujen pitoisuuksien perusteella määriteltiin hapetusasteiden +II ja +III massaprosentit näytteille yhtälöllä 7.

$$m(\%) = \frac{c(Fe) \cdot M(Fe) \cdot V(liuos)}{m(näyte)} \cdot 100 \% \quad (7)$$

Kahdenarvoisen raudan pitoisuus kokonaisraudasta jokaisessa kymmenessä näytteessä oli 60 % ±2% lukuun ottamatta näytettä 6, jolla vastaava suhde oli 65 %:a. Näin ollen poissuljettiin menetelmän mahdollinen vaikutus hapetusasteiden pitoisuuksiin mittaamalla näyte 10 uudestaan siten, että hapetusasteiden suhteita muutettiin lisäämällä rautaioneja. Näytteestä 10 tehtiin uusi liuos liuotusohjeen mukaisesti. Liuosta käyttämällä valmistettiin edelleen liuos, johon lisättiin kahdenarvoisia rautaioneja (FeCl₂) niin, että Fe(II)-pitoisuus oli laskennallisesti 70 %. Virta-arvot mitattiin kolmelle rinnakkaiselle mittaukselle edellä mainituilla muuttujilla.

Tutkittiin myös saman liuosnäytteen käyttämisen vaikutusta saatuihin virta-arvoihin näytteellä 7. Näytteestä mitattiin hapetuksen ja pelkistymisen virta-arvot sekä samasta että eri liuosnäytteestä (Taulukko 1 lisämateriaali).

Hehkutuksen aiheuttama vaikutus hapetusasteiden pitoisuuksiin tutkittiin valmistamalla liuos hehkuttamattomasta näytteestä, jonka sideainepitoisuus oli 0,1 – 0,2 %. Lisäksi liuksesta tehtiin edelleen liuokset, joista toiseen lisättiin kahdenarvoisia rautaioneja (FeCl_2) niin, että liuos oli 70-prosenttinen Fe(II):n suhteen. Toiseen liuokseen lisättiin kolmenarvoisia rauta-atomeja (FeCl_3) niin, että liuos oli 60-prosenttinen Fe(III):n suhteen. Virta-arvot mitattiin kolmelle rinnakkaiselle mittaukselle edellä mainituilla muuttujilla.

2.3.2 Kolorimetria

Kolorimetrisellä menetelmällä rautapitoisuudet määriteltiin tekemällä standardisuorat tunnetunpitoisista rautaliuoksista ja laskemalla näyteliuoksen pitoisuudet suoran yhtälön perusteella.

Standardisuoraa varten rautaliuokset valmistettiin käyttämällä rauta(II)kloridia FeCl_2 . Näistä liuoksista valmistettiin mittaliuokset, joiden absorbanssimaksimien perusteella piirrettiin standardisuorat, joissa absorbanssi on rautapitoisuuden muuttujana. Vastaavasti näytteistä valmistettiin mittaliuokset ja mitattiin absorbanssimaksimit 510 nm kohdalla. Saatujen absorbanssien perusteella jokaisen kymmenen näytteen rautapitoisuudet määriteltiin standardisuoran yhtälöllä.

Standardisuoraa sekä mittaliuoksia varten valmistettiin 0,25-prosenttinen 1,10-fenantroliiniliuos, 0,5 M Kaliumvetyftalaattiliuos (KHP) ja 4-tilavuusprosenttinen boorihappoliuos. Standardirautaliuokseksi valmistettiin $3,3 \cdot 10^{-4}$ M FeCl_2 -liuos 1 M HCl:n vesiliuokseen ja näytteiden mittaliuoksia varten jokainen näyte liuotettiin liuotusohjeen mukaisesti.

Standardisuoraa varten valmistettiin liuokset, joiden rautapitoisuudet olivat 0,7; 1,1; 1,4; 1,8; 2,2 ja 2,7 ppm. Liuokset valmistettiin mittaamalla 50 ml:n dekanterilasiin 15 ml boorihapon vesiliuosta, 10 ml KHP-liuosta ja 4 ml fenantroliiniliuosta. FeCl_2 -liuosta lisättiin 0, 4, 6, 8, 10, 12 ja 15 ml:aa magneettisekoittajalla samalla sekoittaen. Liuoksen pH säädettiin 3,3 – 3,5 1:3 laimennetulla rikkihapon vesiliuoksella ja

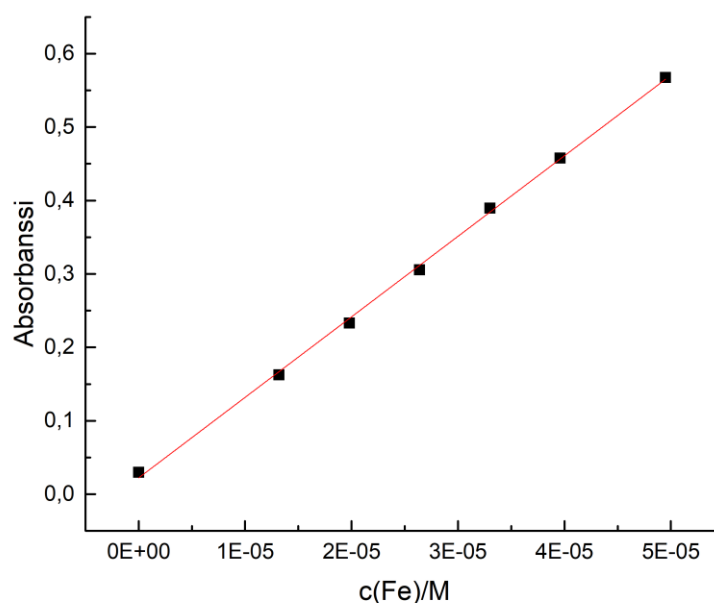
ammoniumhydroksidilla. pH:n säädön jälkeen liuos siirrettiin kvantitatiivisesti mittapulloon, joka täytettiin DI-vedellä. Värillisenä yhdisteenä Fe-phen -kompleksi on valoherkkä, joten käytettävät lasiastiat suojattiin alumiinifoliolla.²⁶

Näytteistä valmistettiin liokset mittaamalla 30 ml:aa liuotettua villanäytettä 100 ml:n mittapulloon, johon mitattiin 10 ml boorihappoliuosta ja täytettiin DI-vedellä. Valmistetusta laimennoksesta mitattiin 3 ml liuosta 50 ml:n dekanterilasiin, johon lisättiin 10 ml KHP-liuosta ja 4 ml fenantroliiniliuosta. Liuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla ja pH-säädettiin kuten edellä. Osa liuksesta kaadettiin erilliseen dekanterilasiin, lisättiin pelkistintä ja sekoitettiin.

Standardi- sekä näyteliuokset suodatettiin suodatinpaperin (Fisherbrand FB59023 QL100) läpi ennen mittausta, jotta liuoksessa ylimääräiset partikkelit eivät häiritse mittaustulosta. Mittaus tehtiin aallonpituusalueella 100 – 900 nm 30 min kuluttua värinmuodostuksesta.

Liuosten absorbanssit mitattiin UV-Vis -spektrofotometrillä. Mittauksessa käytettiin kvartsikyvettä (1 cm) ja tausta mitattiin sekä standardi- että näyteliuoksien mittauksissa käyttämällä liuosta, johon ei ollut lisätty rautaliuosta.

Standardiliuosten absorbanssimaksimien perusteella piirrettiin standardisuora, jossa absorbanssi on raudan pitoisuuden muuttujana (kuva 9).



Kuva 9 Standardisuora tunnetun pitoisten FeCl₂-liuosten absorbanssimaksimien perusteella piirrettyä.

Näyteliuoksien absorbanssien (510 nm) ja standardisuoran yhtälön avulla laskettiin näyteliuosten rautapitoisuudet. Standardisuoran yhtälö on muotoa $y=a+bx$, jossa y on absorbanssi (a.u.), a on leikkauspiste (a.u.), b on kulmakerroin (a.u./M) ja x (M) on pitoisuus. Kulmakerroin suoralle on $b=10\,968,5$ ja leikkauspiste $a=0,02212$. Korrelaatiokerroin suoralle on $0,99952$. Alkuperäisen liuoksen rautapitoisuus laskettiin laimennoksista kaavalla 8.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (8)$$

3 Tulokset ja niiden tarkastelu

3.1 Näytteiden käsittely

Näytteiden liukenemista tutkittiin yhdellä villanäytteellä, joka oli hehkutettu ja osa siitä jauhettu kuulamylyllä. Näytteiden liukenemista tutkittiin vahvan ja heikon hapon erivahvuisiin laimennoksiin. Lisäksi tutkittiin myös jauhatuksen vaikutusta liukenemiseen. Taulukossa 4 ovat mitatut sekä teoreettiset pH-arvot työn alussa

käytetyille eri suola- ja etikkahapon vesiliuoksille ja niiden laimennoksille. pH-arvot mitattiin, jotta nähtiin happamuuden vaikutus kuitujen liuottamiseen. Villanäytteen (1 g) liuottamisen jälkeen pH nousi suolahapon 0,01 M liuoksessa 48 h liuotusajan jälkeen 1,98 pH-astetta ja etikkahapolla vastaavasti 1,26.

Taulukko 4 Suola- ja etikkahappojen vesiliuoksille mitatut ja laskennalliset pH-arvot.

Happo	Konsentraatio/M	Mitattu pH-arvo/ Laskennallinen pH-arvo
CH ₃ COOH	0,1	2,95/2,8
CH ₃ COOH	0,01	3,48/3,3
HCl	0,1	1,06/1,0
HCl	0,01	2,14/2,0

Ensimmäisten liuotuskokeiden jälkeen todettiin, ettei näyte liukene etikkahapon vesiliuoksiin. Havaintoa vahvistaa Tarafderin ja Thakurin²⁴ tutkimus, jossa todetaan, ettei etikkahappo ole riittävä liuottamaan eri mineraalinäytteitä. Vaikka heidän tutkimuksessansa liuotettavat mineraalinäytteet eivät ole täysin sama kuin hehkutettu villanäyte, heidän havaintonsa tukee tässä työssä tehtyä havaintoa.

Näin ollen keskityttiin suolahapon erivahvuisten liuosten kokeiluihin. Taulukossa 5 on kuvattuna liukenemistilanne 1 ja 24 h jälkeen sekä jauhetulle että jauhamattomalle näytteelle suolahapon erivahvaisissa vesiliuoksissa. Näytteen jauhatuksen vaikutus näkyi jo yhden tunnin liuotuksessa, kun jauhamattomasta näytteestä jäi selkeästi enemmän liukenemattomia partikkeleita kuin jauhetusta. Molemmilla, jauhetulla ja jauhamattomalla näytteellä 24 tunnin liuotuksen jälkeen kaikki kuidut olivat lienneet kaikissa muissa paitsi 0,1 M HCl-liuoksessa. Täysin lienneen näytteen liuos oli silminnähdessä kirkas, kun liukenemattomassa näkyi vielä kuituja.

Taulukko 5 Jauhamattoman ja jauhetun näytteen liukeneminen 1 ja 24 h aikana erivahvuisiin suolahapon vesiliuoksiin.

c(HCl)/M	Jauhamaton		Jauhettu	
	1 h	24 h	1 h	24 h
0,1	Ei	Ei	Ei	Ei
0,5	Ei	Kyllä	Ei	Kyllä
1,0	Ei	Kyllä	Kyllä	Kyllä
1,5	Ei	Kyllä	Kyllä	Kyllä
2,0	Kyllä	Kyllä	Kyllä	Kyllä

Koska näytteen jauhaminen parantaa sen homogeenisuutta ja vaikuttaa tarvittavan liuottimen vahvuuteen päädyttiin jatkossa jauhamaan näyte. Seuraavissa työvaiheissa käytettiin 1,0 M HCl:n vesiliuosta liuottamaan 0,2 g jauhettua näytettä.

Liuotuskokeet tehtiin yhden näytteen perusteella, jolloin analysoitavien näytteiden kohdalla liuotusajaksi ei riittänyt 1 h. Taulukossa 6 ovat ajat, jotka eri näytteiden liuottamiseen kuuluivat 1,0 M HCl-liuokseen. Luoto et al. ovat todenneet tutkimuksessaan, että kuidussa esiintyvän raudan, alumiinin ja piin pitoisuudet vaikuttavat näytteen liukenemiseen.²⁵ Näin ollen voidaan todeta Fe-, Al- ja Si-pitoisuuksien vaikuttavan tässä työssä näytteiden liukenemiseen. XRF:llä määritellyihin rautapitoisuuksiin verrattuna huomataan, että liuotusaika kasvaa rautapitoisuuden ollessa korkeampi. Esimerkiksi näytteellä 4, jonka rautapitoisuus on kaikista korkein (13,57 %), liuotusaika oli yli 8 tuntia. Kun taas näytteet 1 ja 2, joiden rautapitoisuudet olivat selkeästi pienemmät (1,588 ja 4,524 %) liukeni jo tunnissa.

Taulukko 6 Näytteiden liukenemiseen kulunut aika ja kokonaisrautapitoisuus määriteltynä XRF:lla.

Näyte	Aika/h	Rautapitoisuus (XRF)/ %
1	1	4,524
2	1	1,588
3	6	10,514
4	8-23	13,57
5	4	11,113
6	2	7,79
7	2	8,375
8	2	8,39
9	2	6,872
10	2	9,84

Liottaessa 1,0 g 100 ml:aan suolahapon vesiliuosta, liuoksen pinnalle muodostui valkoista sakkaa. Pienentämällä liuotettavan villan määrää 0,2 grammaan muodostuneen sakan määrä pieneni (kuva 10). Kaikilla näytteillä ei havaittu sakan muodostumista. Luoto et. al²⁵ tutkivat lasi- ja kivivillan liuottamista makrofaagisoluihin ja huomasivat valkoisen sakan muodostumista liuotuksen aikana. He analysoivat sakan pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) ja röntgenfluoresenssispektrometrilla (EDX). Sakka koostui enimmäkseen piistä ja pienistä määristä kalsiumia, alumiinia ja magnesiumia. Näin ollen tämän työn liuotuksissa ilmestynyt valkoinen sakka oli todennäköisesti muodostunut piistä sekä muista edellä mainituista alkuaineista, joita analysoitavissa villanäytteissä oli.

Näytteiden 1,2,4 ja 7 liuoksien nestepinnan alapuolelle muodostui mustaa hilemäistä sakkaa liuotuksen aikana (kuva 10). Sakan koostumusta ei analysoitu, mutta pyyhkäisyelektronimikroskoopilla sekä röntgenfluoresenssispektrometrille koostumus oltaisiin mahdollisesti voitu selvittää.²⁵



Kuva 10 Vasemmalla liuotuksessa muodostunut valkoinen sakka. Oikealla muodostunut tumma, hilemäinen sakka nestepinnan alapuolella.

Liuottamisen vaikutusta hapetusasteiden muuttumiseen ei tiedetä tarkasti, koska sitä ei tutkittu. Kuitenkin tiedetään, että vesiliuoksessa pH:n ollessa alle 3 kahdenarvoisen raudan hapettuminen kolmenarvoiseksi on minimaalista sen matalan pelkistämiskyvyn vuoksi. Korkeammassa pH:ssa hapettuminen on nopeampaa.⁹

3.2 Voltammetria

Näytteille mitatut voltammetriset tulokset ovat merkitty taulukkoon 7. Tulokset ovat ilmoitettu massaprosentteina hehkutetusta villanäytteestä ja ovat viiden rinnakkaisen mittauksen keskiarvo. Voltammetrialla näytteille 3 ja 5 kokonaisrautapitoisuuksien arvot jäävät pienemmäksi kuin XRF:lla määritellyt arvot. Näytteillä 1–2, 4, ja 6–10 voltammetriset tulokset ovat puolestaan suuremmat.

Taulukko 7 Voltammetriset tulokset näytteiden 1 – 10 kokonaisrautapitoisuudelle sekä hapetusasteiden +II- ja +III-pitoisuuksille sekä XRF:lla määritellyt rautapitoisuudet.

Näyte	Voltammetriset tulokset (%), n=5				XRF (%)/ kolorimetria (OC)*		
	Fe(II)	Fe(III)	Fe _{kok}	Fe(II)/Fe _{kok}	Fe(II)*	Fe(III)*	Fe _{kok}
1	2,899	1,978	4,877	59	3,5	1,0	4,524
2	1,172	0,737	1,91	61	1,3	0,3	1,588
3	6,367	4,067	10,434	61	-	-	10,514
4	8,831	5,349	14,181	60	-	-	13,57
5	6,538	4,295	10,833	62	-	-	11,113
6	5,675	3,121	8,795	65	-	-	7,79
7	5,842	3,885	9,727	60	-	-	8,375
8	5,742	4,097	9,839	58	-	-	8,39
9	4,780	3,148	7,928	60	-	-	6,872
10	6,250	4,380	10,630	59	-	-	9,84

Taulukossa 8 on koottuna kaikkien tulosten poikkeamat prosentteina XRF:lla saatuihin tuloksiin verrattuna. Poikkeamien keskiarvo on 8,6 %. Näytteelle 2, jolla on kaikista pienin rautapitoisuus, poikkeama on 16,9 %. Näytteelle 4, jonka kokonaisrautapitoisuus on suurin, vastaava poikkeama on 4,3 %. Pienin poikkeama on näytteelle 3, vain 0,77 % ja suurin näytteelle 8, 14,7 %. Menetelmä on tarkin näytteille 1, 10, 3, 5 ja 4, joiden kokonaisrautapitoisuus on 9 – 14 % välillä pois lukien näyte 1, jonka kokonaisrautapitoisuus on 4,5 %.

Taulukko 8 Näytteet suuruusjärjestyksessä pienimmästä suurempaan XRF:n kokonaisrautapitoisuuksien perusteella sekä LSV:n tuloksien poikkeamat XRF:n tuloksiin prosentteina.

Näyte	Kokonaisrautapitoisuus (XRF)	LSV:n tuloksien poikkeamat XRF-tuloksista kokonaisraudalle (%)
2	1,588	16,86
1	4,524	7,24
9	6,872	13,32
6	7,79	11,43
7	8,375	13,90
8	8,39	14,73
10	9,84	7,43
3	10,514	-0,77
5	11,113	-2,58
4	13,57	4,31

W. Mooren¹³ mineraalinäytteiden raudan hapetusasteiden +II ja +III määrittämisessä tulokset poikkesivat 6,9 % kirjallisuustuloksesta. Poikkeama lukeutuu tässä työssä saatuihin poikkeamien arvojen välille. Määrittämisessä Moore käytti pyörivää platinatyöelektroodia, joten tässä työssä pyörivä elektrodi olisi voinut tarkentaa saatuja tuloksia varmistamalla kaikkien partikkeleiden osallistumisen redox-reaktioihin.

Hapetusasteiden suhde voltammetrisessä mittauksessa on kaikissa näytteissä (1-10) 60 % \pm 2 %. Näytteistä 1 ja 2 oli määritetty kolorimetrisesti (OC) kahden- ja kolmenarvoisen raudan pitoisuudet laskennallisesti. Näytteelle 1 Fe(II)-pitoisuus oli kolorimetrisesti (OC) 3,5 %, kun taas LSV:lla saatu vastaava tulos oli 2,899 %. Fe(III)-pitoisuus oli vastaavasti 1,3 %, kun LSV:lla pitoisuus oli 1,978 %. Näytteelle 2 pitoisuudet olivat vastaavasti Fe(II):lle kolorimetrisesti (OC) 1,3 % ja LSV:lla 1,172 % ja Fe(III):lle 0,3 % kolorimetrisesti (OC) ja 0,737 % LSV:lla. Molemmilla näytteillä LSV:lla saadut tulokset Fe(II):lle ovat pienemmät kuin kolorimetrialla (OC) saatuna. Kolmenarvoisen raudan osuus kokonaisraudasta on siis suurempi. Tämän voi selittää raudan taipumus hapettua veden ja hapen läsnä ollessa.

Näytteestä kymmenen tehtiin liuos, johon lisättiin FeCl_2 :a siten, että $\text{Fe(II)/Fe}_{\text{kok}}$ laskennallinen arvo oli 70 %. Tulokseksi saatiin 67 %.

Sideaineettomalle näytteelle saadut tulokset poikkesivat laskennallisista arvoista myös hieman. Näytteelle, joka liuotettiin liuotusohjeen mukaisesti, saatiin $\text{Fe(II)/Fe}_{\text{kok}}$ 59 % ja toisella liuksella 61 %. Liuos, johon lisättiin FeCl_2 :a niin, että $\text{FeII/Fe}_{\text{kok}}$ oli laskennallisesti 70 % saatiin tulokseksi 64 %. Vastaavasti liukselle, johon lisättiin FeCl_3 :a niin, että liuos oli 60-prosenttinen kolmenarvoisen raudan suhteen, saatiin tulokseksi 48 %. Syy siihen, miksi hapetusasteiden pitoisuudet eivät muuttuneet teoreettisiin arvoihin saattaa olla liuoksessa olevat muut alkuaineet. Mooren¹³ työssä molybdeeniatomit vaikuttivat raudan hapettumiseen elektrolyyttiliuoksen konsentraation ollessa korkeampi. Näin ollen tässä työssä muut liuoksessa raudan hapettumiseen ja/tai pelkistymiseen vaikuttavat tekijät voivat vaikuttaa saatuihin virta-arvoihin. Hehkutuksen vaikutusta raudan hapettumiseen voisi tutkia näytteellä, joka liuotettaisiin sekä hehkutettuna että hehkumattomana. Näin saataisiin tarkka vertailukohte hehkumattomalle näytteelle. Hehkutusajan kuitenkin ollessa suhteellisen lyhyt, ei sillä todennäköisesti ole suurta vaikutusta hapetusasteiden esiintymisiin.²⁷

Standardisuorien laimennosten mittauksissa huomattiin potentiaalin siirtymistä positiiviseen suuntaan virtamaksimin arvon lähestyessä nollaa ja ollessa negatiivinen. FeCl_3 -liuksella hapetettaessa potentiaali siirtyy positiiviseen suuntaan, kun rautapitoisuus pienenee. Vastaavasti FeCl_3 -liuksella pelkistäessä potentiaali siirtyy positiiviseen suuntaan rautapitoisuuden kasvaessa. Näin ollen tehtiin uusintamittaukset 1,5 mM FeCl_2 -liukselle sekä 0,75 mM FeCl_3 -liukselle, joissa siirtymät olivat kaikista suurimmat. Referenssielektrodi tarkistettiin kalibroimalla ennen ja jälkeen mittausten. Kalibroinnissa potentiaalissa ei havaittu muutosta (Kuvat 5, 6, 7 ja 8 lisämateriaali). Potentiaalin siirtymisen pitoisuuden kasvaessa selittää osittain se, että elektrodin pinnalla on enemmän tekijöitä, jotka siirtyvät diffuusiolla kohti elektrodia. Kun siirrettävien tekijöiden massa kasvaa, kompensoi järjestelmä sitä lisäämällä potentiaalia. Tämä nähdään siirtyneenä piikkipotentialina.²⁸

3.3 Kolorimetria

Standardisuoraa varten valmistettiin erivahvuiset tunnetun pitoiset rautaliuokset (1 – 7). Taulukossa 7 on näihin mittaliuoksiin lisättyjen FeCl₂-liuosten tilavuudet, mittaliuoksien rautapitoisuudet sekä mitatut absorbanssit, joiden perusteella standardisuora piirrettiin.

Taulukko 7 Standardisuoraa varten tehtyjen liuosten lisätyn FeCl₂:n tilavuus, liuoksen rautapitoisuus sekä mitatut absorbanssit.

Liuos	1	2	3	4	5	6	7
V(FeCl₂)/ml	0	4	6	8	10	12	15
c(Fe)/10⁻⁵ M	0	1,32	1,98	2,64	3,3	3,96	4,95
Absorbanssi	0,0289	0,163	0,233	0,305	0,389	0,458	0,567

Taulukossa 8 on jokaiselle näytteelle mitatut absorbanssit sekä pelkistetylle että pelkistämättömälle liuokselle. Taulukossa 9 on absorbanssien perusteella lasketut kokonaisrautapitoisuudet ja kahdenarvoisen raudan suhde kokonaisrautaan sekä XRF:n tulokset näytteille. Kahdenarvoisen raudan suhde kokonaisrautaan on näytteissä 79 – 90 % välillä. Näytteissä 1 ja 2, joissa kokonaisrautapitoisuus on pienin, on suurin Fe(II)-pitoisuus. Kokonaisrautapitoisuudet jäävät XRF:lla saatuihin tuloksiin verrattuna systemaattisesti matalammaksi.

Taulukko 8 Näyteliuoksille mitatut absorbanssit pelkistämättömälle sekä pelkistetylle liuokselle.

Näyte	ABS (Fe _{tot})	ABS (Fe(II) _{alkp.})
1	0,2299	0,216
2	0,2027	0,1858
3	0,3068	0,255
4	0,365	0,3109
5	0,3124	0,2675
6	0,2427	0,2191
7	0,2667	0,2316
8	0,2379	0,2020
9	0,2244	0,1945
10	0,3239	0,2608

Taulukko 9 Näytteille 1-10 lasketut Fe(II):n ja Fe(III):n massaprosentit hehkutetusta näytteestä ja kahdenarvoisen raudan prosenttiosuus kokonaisraudasta kolorimetrialla määriteltynä. Vertailuna kokonaisraudalle XRF:lla määritellyt rautapitoisuudet ja näytteille 1 ja 2 kolorimetrisesti (OC) määritellyt hapetusasteiden pitoisuudet.

Näyte	Kolorimetriset tulokset (%)				XRF-tulokset (%)/ kolorimetria(OC)*		
	Fe(II)	Fe(III)	Fe _{kok}	Fe(II)/Fe _{kok}	Fe(II)*	Fe(III)*	Fe _{tot}
1	2,792	0,21	3,002	93	3,5	1,0	4,524
2	0,844	0,083	0,927	91	1,0	0,3	1,588
3	6,67	1,464	8,134	82	-	-	10,514
4	8,653	1,648	10,301	84	-	-	13,57
5	7,088	1,251	8,339	85	-	-	11,113
6	5,575	0,689	6,264	89	-	-	7,79
7	5,95	0,969	6,919	86	-	-	8,375
8	5,061	1,037	6,098	83	-	-	8,39
9	4,933	0,87	5,803	85	-	-	6,872
10	7,018	1,866	8,884	79	-	-	9,84

Kolorimetrinen määrittäminen tuloksien yksi virhelähde voi olla liuoksien matalat rautapitoisuudet sekä siten matalat absorbanssi-arvot. UV-Vis -spektrofotometrin mitta-alue on noin absorbanssilla 0 – 2. Mitatut absorbanssit jäävät siis suhteellisen lähelle alinta mahdollista arvoa, joka voi vääristää saatuja tuloksia. J Holappa²⁹ on tutkinut kandidaatin työssään rautaliuosten pitoisuuksia kolorimetrialla käyttäen 1,10-fenantroliinia. Hänen tekemiensä mittausten perusteella menetelmä on epätarkka alle 2 mg/l rautaliuoksille. Tällä pitoisuudella absorbanssi on noin 0,15. Näin ollen valmistettu standardisuora voi olla vääristynyt alhaisimmilla pitoisuuksilla sekä näytteet, joilla absorbanssi on jäänyt matalaksi, voi suhteellinen virhe olla suurempi kuin silloin, jos mitatut absorbanssit olisivat olleet korkeampia.

Tarafderin ja Thakurin²⁴ tutkimuksessa suolahapon sanotaan muodostavan vahvan kompleksin kolmenarvoisen raudan kanssa ja olla siten sopimaton liuottimeksi. Ingmarin³⁰ mukaan rauta- ja kloridi-ionit ovat vesiliuoksissa hydratoituneina ioneina, ja kloridi-ionien suhteen suurempi pitoisissa liuoksissa mahdollisesti $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]$ -komplekseina. Tällaisten kompleksien muodostumista ei kuitenkaan tapahdu hänen mukaansa huoneenlämmössä, joten kompleksinmuodostumisella ei ole oletettu olevan alentavaa vaikutusta tämän työn tuloksiin.

Liuosten pH:t olivat korkeammat (3,3 – 3,5) kuin sähkökemiassa (pH noin 1 – 2), joka voi osaltaan selittää havaitun korkean Fe(II)-pitoisuuden verrattuna voltammetrisiin tuloksiin, koska pH:n ollessa yli 3 Fe(II):n hapettumisnopeus kolmenarvoiseksi kasvaa.⁹

Amonette ja Templetonin²¹ mukaan muiden kahdenarvoisten metallien, kuten mangaanin, kyky muodostaa kompleksi 1,10-fenantroliinin kanssa vaikeuttaa rautapitoisuuden määrittäystä liuoksesta. Näin ollen tässä työssä saatuihin tuloksiin voi vaikuttaa villassa olevat muut metallit. Tässä työssä liuoksiin oli kuitenkin laskettu ylimäärin fenantroliinia, jolloin muut kompleksin muodostavat metallit eivät vähentäneet vapaan fenantroliinin määrää raudalta.

Jiang et al.³¹ ovat esittäneet, että Fe(III):n pelkistämisessä hydrokinonilla muodostuu radikaali semikinoni. Muodostunut radikaali voi hapettaa kahdenarvoisen raudan takaisin kolmenarvoiseksi happamissa olosuhteissa. Tämä voi selittää kolorimetrialla saatujen kokonaisrautapitoisuuden jäämisen muita menetelmiä matalammaksi, jos kaikki rauta ei ole ollut kahdenarvoisena pelkistetyssä liuoksessa.

Kolorimetrisessä määrittämisessä jokainen näyte analysoitiin yhden mittauksen perusteella. Rinnakkaisten näytteiden mittaaminen antaisi varmemman tuloksen. Lisäksi mittaustuloksen epätarkkuus näyttää kasvavan pienissä pitoisuuksissa. Esimerkiksi näytteille 1 ja 2 kahdenarvoisen raudan pitoisuudet ovat suurimmat (91 ja 93 %), kun muilla näytteillä luku on jopa yli 10 prosenttiyksikköä pienempi. Vaikka näytteillä 4 ja 5 rautapitoisuus on kaikista suurin, ei Fe(II)-pitoisuus ole kuitenkaan suurin kummassakaan. Näin ollen Fe(II)-pitoisuuden suuruus ei riipu kokonaisrautapitoisuudesta.

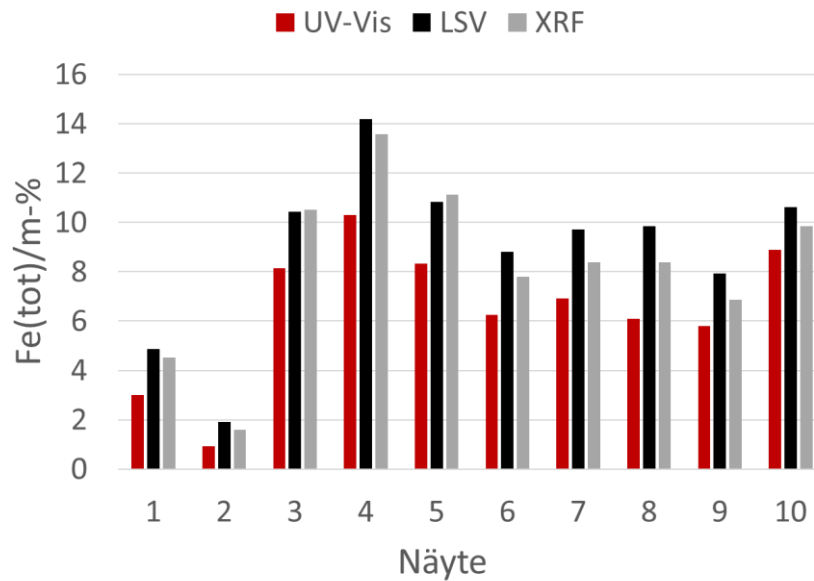
UV-Vis -spektrofotometria on suhteellisen tarkka menetelmä. Tarafder ja Thakur²⁴ ovat saaneet kolorimetrisellä määrittämisellä standardituloksiin verrattuna hyvin samankaltaiset tulokset. Poikkeama kirjallisuusarvoihin oli kahdenarvoiselle raudalle vain 0,21 % ja kolmenarvoiselle 0,3 %. Tässä työssä poikkeama oli huomattavasti suurempaa, keskiarvoisesti kokonaisraudalle 25,5 % XRF:n tuloksiin verrattuna. Taulukosta 10 nähdään, että näytteelle 1 ja 2 poikkeama on kaikista suurin, 41,6 ja 33,64 %. Näytteillä 6,7 ja 9 poikkeama on kaikista pienin, 19,59; 17,39 ja 15,56 %.

Taulukko 10 Näytteet suuruusjärjestyksessä pienimmästä suurempaan XRF:n kokonaisrautapitoisuuksien perusteella sekä kolorimetrisen määrittelyn tuloksien poikkeamat XRF:n tuloksiin prosentteina.

Näyte	Kokonaisrautapitoisuus (XRF)	Kolorimetristen tuloksien poikkeamat XRF:n tuloksista kokonaisraudalle (%)
2	1,588	41,62
1	4,524	33,64
9	6,872	15,56
6	7,79	19,59
7	8,375	17,39
8	8,39	27,32
10	9,84	28,68
3	10,514	22,64
5	11,113	24,96
4	13,57	24,09

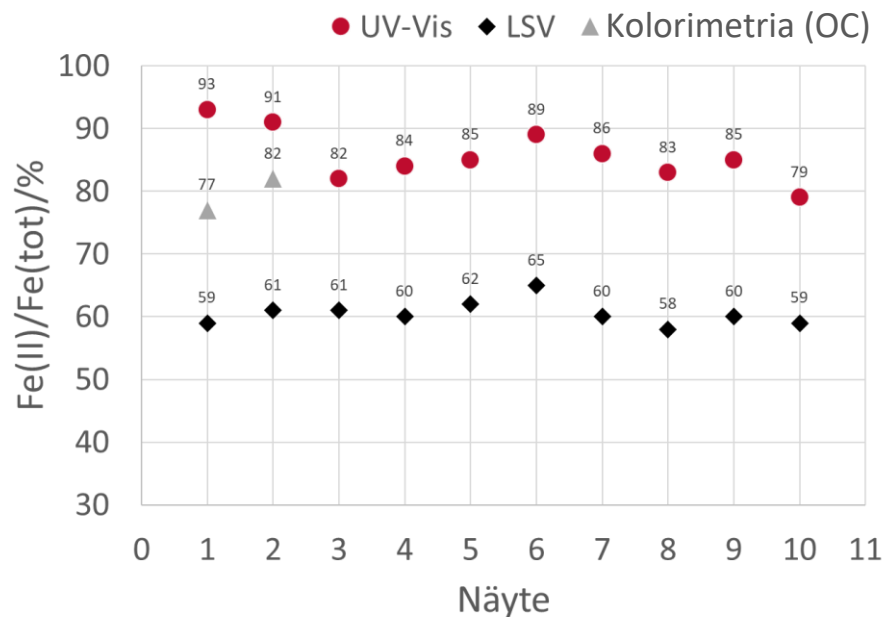
4 Lopputulokset ja päätelmät

Kaikilla kolmella menetelmällä (kolorimetria, LSV ja XRF) kokonaisrautapitoisuudet poikkeavat toisistaan, mutta tulokset ovat keskenään hyvin systemaattiset (kuva 11). Osasy systemaattisiin tuloksiin on todennäköisesti menetelmistä tyypillisesti johtuvat virheet.



Kuva 11 Kokonaisraudan massaprosenttiosuus hehkutetusta villanäytteestä LSV:lla, kolorimetrisesti (UV-Vis) ja XRF:lla määriteltynä.

Kuvasta 12 nähdään, että kahdenarvoisen raudan osuus erosi menetelmien kesken huomattavasti. Syy eroaviin tuloksiin on todennäköisesti molempien menetelmien mahdollisten tekijöiden vaikutukset hapetusasteiden pitoisuuksiin, koska näytteet ovat käsitelty kumpaankin määrittelyyn samalla tavalla.



Kuva 12 Kahdenarvoisen raudan suhde kokonaisrautaa hehkutetussa villanäytteessä massaprosentteina kolorimetrialla ja LSV:lla määriteltynä. Näytteelle 1 ja 2 kolorimetrisesti (OC).

Näytteiden liuottaminen onnistui suolahapon vesiliuoksella. Suolahappo on hyvin yleinen reagenssi laboratorioissa ja huomattavasti turvallisempi kuin esimerkiksi vetyfluoridi, jota käytetään mineraalinäytteiden liuottamiseen.¹³

Kehitettyjen menetelmien käytännönläheisyyttä verrattaessa voidaan todeta, että voltammetria on työvaiheiltaan nopeampi ja yksinkertaisempi kuin kolorimetria. Kolorimetriassa liuotetun näytteen rautapitoisuus on liian suuri suoraan mitattavaksi, jolloin se vaatii laimennoksen lopullisen mittaliuoksen valmistamista varten. Mittaliuosta varten täytyy valmistaa useampi eri liuos, jolloin käytettyjen kemikaalien sekä jätteen määrä kasvaa. Siinä pelkistimenä käytettävä ympäristölle haitallinen hydrokinoni luokitellaan mahdollisesti syöpää aiheuttavaksi, jonka lisäksi se on vahingoittavaa jo iholle päästyään.

Voltammetriassa liuotetun villanäytteen rautapitoisuus on sopiva mitattavaksi suoraan. Tarvittavien reagenssien määrä on huomattavasti vähäisempi sekä liuosmäärät pienemmät kuin kolorimetriassa, jolloin se on ympäristöystävällisempi ja taloudellisempi menetelmä. Taloudellisen ja ympäristönäkökulman lisäksi menetelmä on turvallisempi

laboratoriotyöntekijöille tarvittavien kemikaalien vähäisen määrän vuoksi. Menetelmässä voi altistua suolahapolle sekä referenssielektrodin elohopealle elektrodin rikkoutuessa.

Molempia menetelmiä tehdessä on käytettävä työtakkia, suojalaseja sekä kumihanskoja. Suolahapon sekä boorihapon kanssa on noudatettava erityistä huomiota sekä vetokaappia. Villanäytteen kuitupölyn pääsy hengitysilmaan on minimoitava ja menetelmissä syntyneet liuosjätteet on käsiteltävä asianmukaisesti.

Jatkotutkimuksissa voitaisiin keskittyä hapetusasteiden pitoisuuksien määrittämiseen useammalla eri menetelmällä, jolloin voidaan todeta tässä työssä käytettyjen menetelmien oikeudenmukaisuudet. Mahdollisia menetelmiä ovat muun muassa takaisintitraus ja atomiabsorptiospektrometria. Takaisintitrauksella voitaisiin selvittää hapetusasteiden pitoisuudet titraamalla liuotettu näyte ylimäärällä EDTA:ta¹¹ ja kokonaisrautapitoisuus voidaan selvittää virittämällä liuoksen rauta-atomit AAS:lla.³² Lisäksi jatkotutkimukset voisivat keskittyä voltammetriassa menetelmän vaikutuksista hapetusasteiden pitoisuuksien suuruuteen tekemällä rinnakkaisia mittauksia, sekä koittaa rautapitoisuuksien nostamista eri näytteiden liuoksilla. Kolorimetriassa jatkotutkimukset keskittyisivät vahvempien rautaliuosten mittauksiin, jolloin absorbanssiarvojen vaikutus tuloksiin voidaan määrittää.

Viiteluettelo

- (1) Eurima, About Mineral Wool. <https://www.eurima.org/about-mineral-wool.html>.
Luettu 21.5.2020
- (2) Širok, B.; Bizjan, B.; Orbanić, A.; Bajcar, T. Mineral Wool Melt Fiberization on a Spinner Wheel. *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 80–90.
- (3) Campopiano, A.; Cannizzaro, A.; Angelosanto, F.; Luisa, M.; Ramires, D.; Olori, A.; Canepari, S.; Iavicoli, S. Dissolution of Glass Wool, Rock Wool and Alkaline Earth Silicate Wool: Morphological and Chemical Changes in Fibers. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 70 (2014) 393–406.
- (4) Nielsen, E.; Nørhede, P.; Ladefoged, O.; Tobiassen, L. Mineral Wools (Glass, Stone/Slag, HT). Danish Ministry of the Environment. 2013, 1–82.
- (5) Tuomi, T.; Wallenius, K.; Mahiout, S.; Rautiala, S.; Lappalainen, S. Teolliset mineraalikulidut toimistotyypisissä työtiloissa, Työterveyslaitos, (2020) 4.

- (6) Hasanuzzaman, M.; Rafferty, A.; Sajjia, M.; Olabi, A.-G. Properties of Glass Materials; Elsevier Ltd., Netherlands, (2015) 1-12.
- (7) Flint, M. N. Crystallization of Glass Fibers for Fireproof Insulation. Pro Gradu - työ, Fac. Alfred Univ., 2017.
- (8) Lee, D. B.; Choi, J. W. High Temperature Oxidation of Steels in Air and CO₂ – O₂ Atmosphere. *Oxid. Met.* 64 (2005) 319–329.
- (9) Jones, A. M.; Griffin, P. J.; Collins, R. N.; Waite, T. D. ScienceDirect Ferrous Iron Oxidation under Acidic Conditions – The Effect of Ferric Oxide Surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 145 (2014) 1–12.
- (10) Nolan, T. B.; Udall, S. T. Water-supply, S. Chemistry of Iron in Natural Water. (1962) 1-31.
- (11) Lucchesi, C. A. EDTA Titration of Total Iron in Iron (II) and Iron (III) Mixtures Application to Iron Driers. *Anal. Res. Dep.* 32 (1960) 1191–1193.
- (12) Cruz, J. E. Z. C. A. P. R. C. D. Determination of Ferrous and Ferric Iron from Total Iron Content and Thermogravimetric Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 136 (2019) 1879–1886.
- (13) Micheal Moore, W. Voltammetric Determination of Iron(II) and Iron(III) in Standard Rocks and Other Materials. *Anal. Chim. Acta* 105 (1979) 99–107.
- (14) Bonfil, Y.; Kirowa-Eisner, E. Determination of Nanomolar Concentrations of Lead and Cadmium by Anodic-Stripping Voltammetry at the Silver Electrode. *Anal. Chim. Acta.* 457 (2002) 285–296.
- (15) Randviir, E. P. *Electrochimica Acta* A Cross Examination of Electron Transfer Rate Constants for Carbon Screen-Printed Electrodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Cyclic Voltammetry. *Electrochim. Acta.* 286 (2018) 179–186.
- (16) Lehtimäki, S.; Suominen, M.; Damlin, P.; Tuukkanen, S.; Kvarnstro, C. Preparation of Supercapacitors on Flexible Substrates with Electrodeposited PEDOT / Graphene Composites Suvi Lehtima K. *Appl. Mater. interfaces* 7 (2015) 22137–22147.

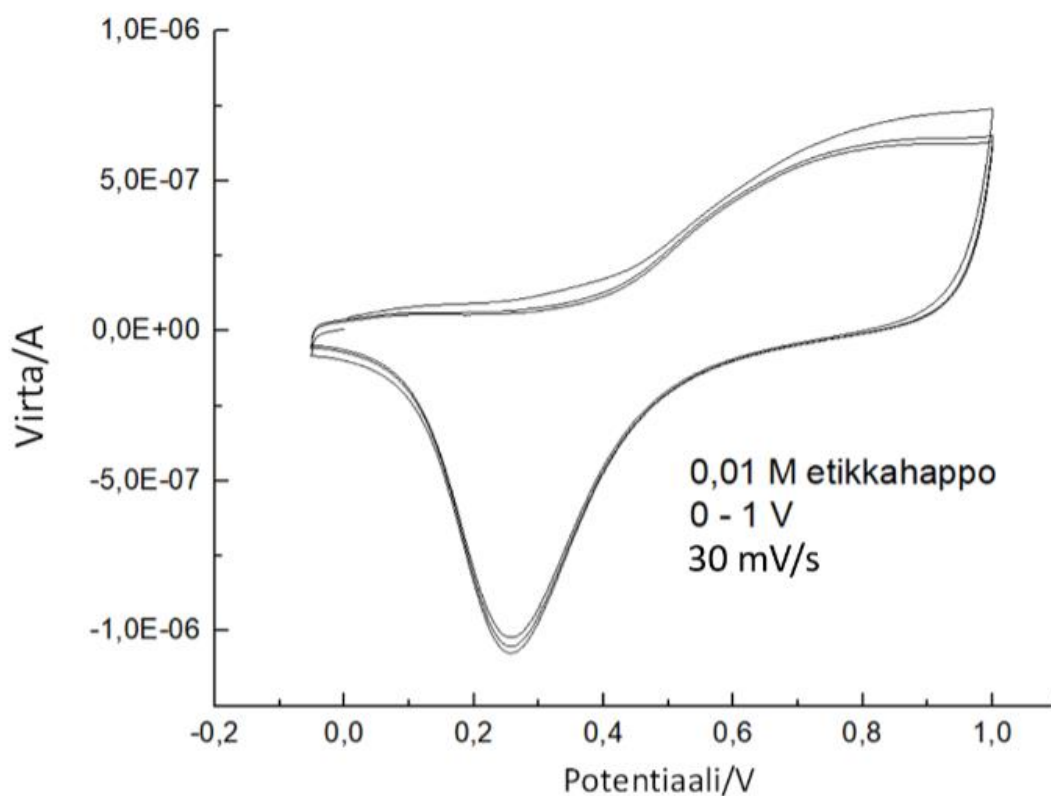
- (17) Braungardt, C. B. Evaluation of Analytical Instrumentation. Part XXVI: Instrumentation for Voltammetry. *Anal. Methods*. 7 (2015) 1249–1260.
- (18) Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* 95 (2017) 197-206.
- (19) Edwards, J. W. The Determination of Iron in Metals and Minerals by Controlled-Potential Coulometry. *Anlst.* 1031 (1962) 125–133.
- (20) Mäntele, W.; Deniz, E. UV–VIS Absorption Spectroscopy: Lambert-Beer Reloaded. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 173 (2017) 965–968.
- (21) Amonette, J. E.; Charles Templeton, J. Improvements to the Quantitative Assay of Nonrefractory Minerals for Fe(II) and Total Fe Using 1,10-Phenanthroline. *Clays Clay Miner.* 46 (1998) 51–62.
- (22) Agustina, E.; Goak, J.; Lee, S.; Seo, Y.; Park, J.; Lee, N. Simple and Precise Quantification of Iron Catalyst Content in Carbon Nanotubes Using UV / Visible Spectroscopy. *Chem. Pub. Soc.* 4 (2015) 613–619.
- (23) Atkins, R. C. Colorimetric Determination of Iron in Vitamin Supplement Tablets A General Chemistry Experiment. *J. Chem. Educ.* 132 (1973) 550.
- (24) Tarafder, P. K.; Thakur, R. An Optimised 1, 10-Phenanthroline Method for the Determination of Ferrous and Ferric Oxides in Silicate Rocks, Soils and Minerals. *Geostand. Geoanal. Res.* 37 (2012) 155–168.
- (25) Luoto, K.; Holopainen, M.; Kangas, J.; Kalliokoski, P.; Savolainen, K. Dissolution of Short and Long Rockwool and Glasswool Fibers by Macrophages in Flowthrough Cell Culture. *Environ. Res.* 37 (1998)
- (26) Lazić, D.; Škundrić, B.; Penavin-Škundrić, J.; Sladojević, S.; Vasiljević, L.; Blagojević, D.; Obrenović, Z. Stability of Tris-1,10-Phenanthroline Iron (II) Complex in Different Composites. *Chem. Eng. Q.* 16 (2010) 193–198.
- (27) Bertrand, N.; Desgranges, C.; Poquillon, D.; Lafont, M. C.; Monceau, D. Iron Oxidation at Low Temperature (260-500 °c) in Air and the Effect of Water Vapor. *Oxid. Met.* 73 (2010) 139–162.

- (28) Koelle, U.; Laguna, A. Electrochemistry of Au-Complexes. *Inorganica Chim. Acta* 290 (1999) 44–50.
- (29) Holappa, J. Raudan Eri Hapetuslukujen Analysointi Liuosnäytteistä. Kandidaatin työ, Lappeenrannan yliopisto, 2018.
- (30) Ingmar, P. Ferric Chloride Complexes in Aqueous Solution: An EXAFS Study. *J Solution Chemical* 47 (2018) 797–805.
- (31) Jiang, C.; Garg, S.; Waite, T. D. Hydroquinone-Mediated Redox Cycling of Iron and Concomitant Oxidation of Hydroquinone in Oxidic Waters under Acidic Conditions: Comparison with Iron-Natural Organic Matter Interactions. *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 14076–14084.
- (32) Giokas, D. L.; Paleologos, E. K.; Karayannis, M. I. Speciation of Fe(II) and Fe(III) by the Modified Ferrozine Method, FIA-Spectrophotometry, and Flame AAS after Cloud-Point Extraction. *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (2002) 237–243.

Lisämateriaalit

Sopivien mittaussparametrien etsiminen

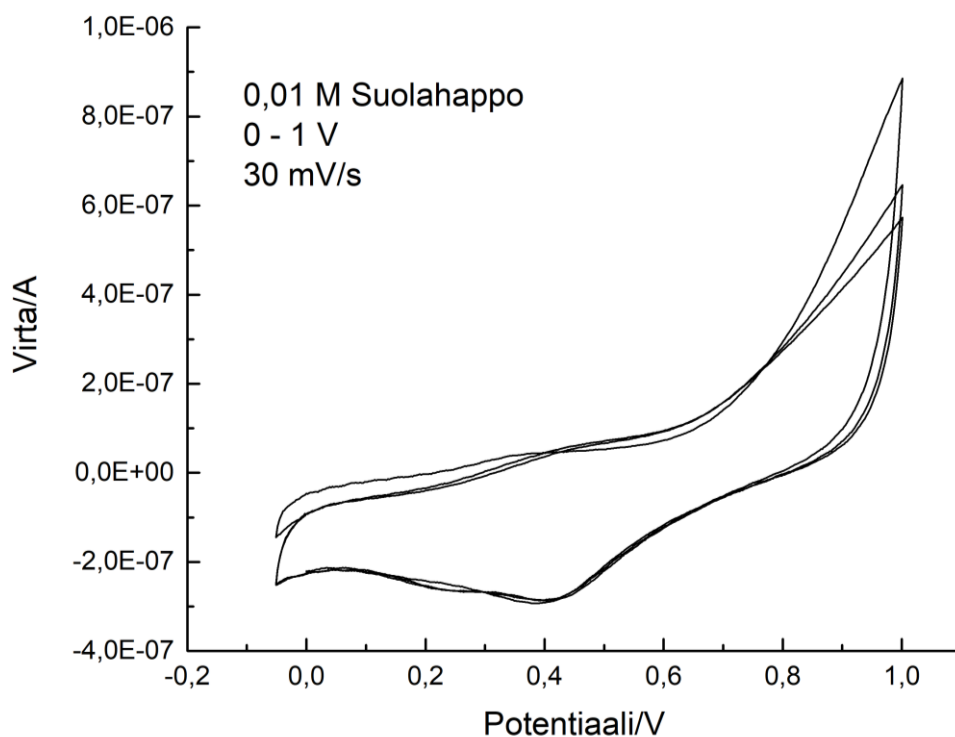
Platinatyöelektrodin sopivuutta suola- ja etikkahappojen liuoksille tutkittiin happojen 0,01 M laimennoksilla potentiaalivälillä -0,1 V – 1,0 V pyyhkäisy nopeudella 30 mV/s. Platinaelektrodilla havaittiin kuplia molemmilla elektrolyyteillä, joten mittausalue rajattiin 0,0 – 1,0 V. (Kuva 1)



Kuva 1 Voltammogrammi platinyöelektrodilla (vs. SCE) mitattuna 0,01 M etikkahapon vesiliuoksella 0 – 1 V (30 mV/s).

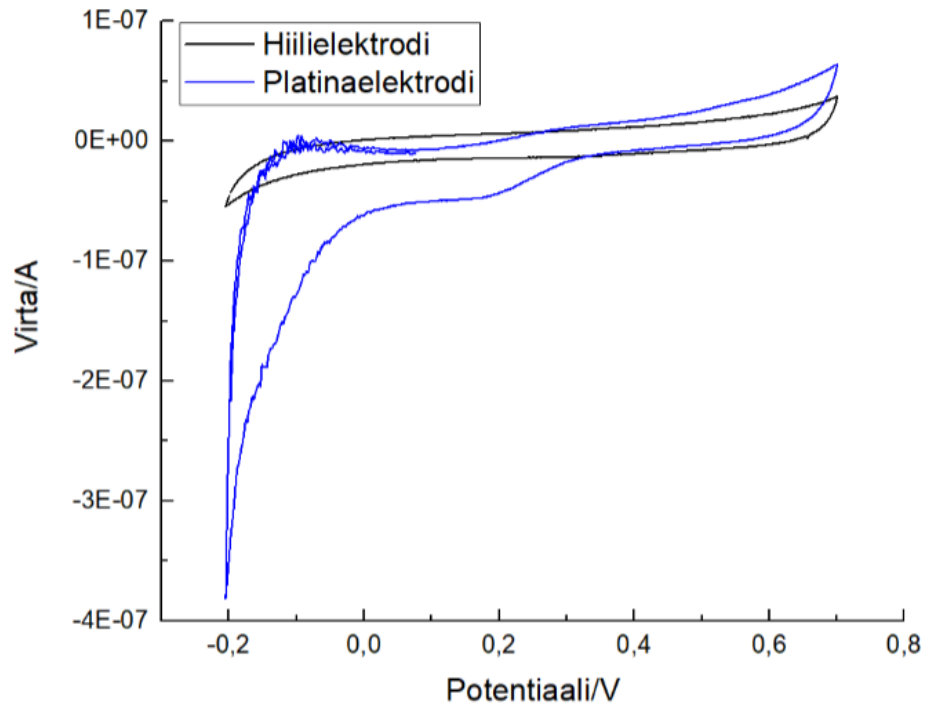
Platinaelektrodilla havaittiin myös vahva pelkistymispiikki noin 0,25 V:n kohdalla etikkahapon mittauksissa. Tämän ja heikon liuotusominaisuuden vuoksi suljettiin etikkahappo pois vaihtoehtoisena liuottimena.

Hiilielektrodilla kuvaaja oli tasaisempi eikä kuplia muodostunut (kuva 2).



Kuva 2 Voltammogrammi hiilityöelektrodilla (vs. SCE) mitattuna 0,01 M HCl-vesiliuoksella 0 - 1 V (30 mV/s).

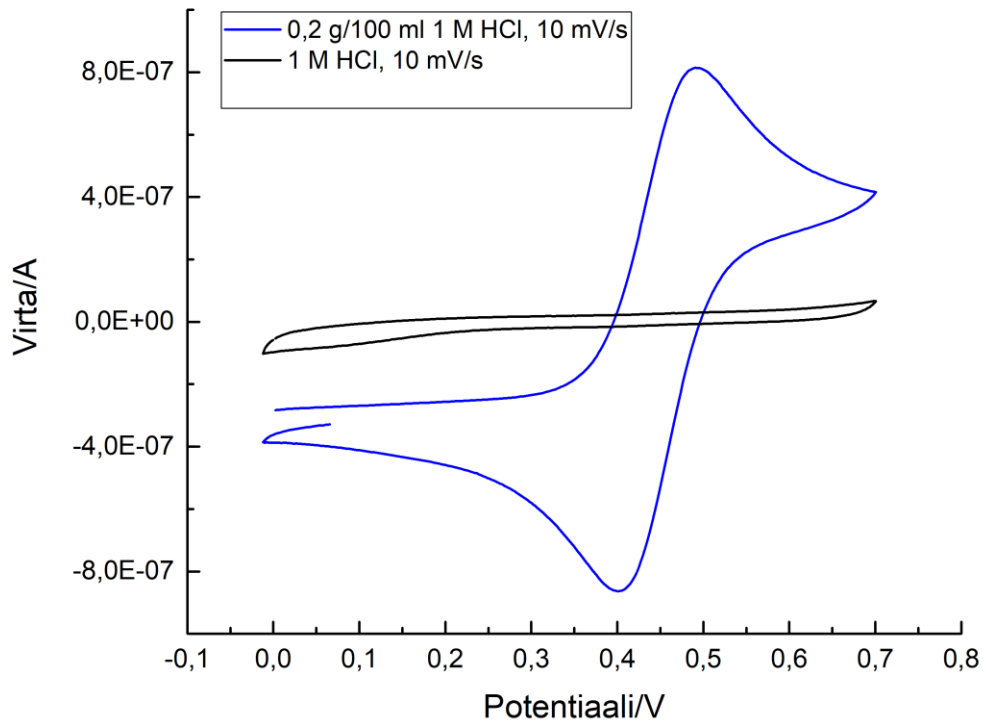
Kuvassa 3 on voltammogrammit suolahapon 1,0 M vesiliuokselle platina- ja hiilielektrodilla pyyhkäisynopeudella 30 mV/s. Kuplien muodostuminen platinaelektrodilla oli voimakkaampaa kuin aiemmin ja jo lähestyessä 0,0 V:a. Hiilielektrodilla kuvaajasta tuli tasainen. Potentiaalialue rajattiin alkamaan -0,2 V:sta, jotta varmistettiin, ettei kuplia muodostu. (Kuva 3)



Kuva 3 Voltammogrammit hiili- ja platinatyöelektrodeilla (vs. SCE) 1,0 M HCl-liuokselle 30 mV/s -0,2 V – 0,7 V.

Liotuskokeilut

Liotuskokeiluissa mitattiin syklisellä voltammetrialla liuoksista voltammogrammeja, jotta nähtiin, oliko näytteestä liuennut rautaa. Kuvassa 1 on syklisellä voltammetrialla todettu raudan liukeneminen liotuskokeilussa, kun 0,2 g rautaa liuotettiin 100 ml:aan 1 M HCl-liuosta. Mittaus tehtiin näytteelle hiilielektrodilla potentiaalialueella 0,0 – 0,7 V 10 mV/s (vs. SCE). (Kuva 4)



Kuva 4 Syklinen voltammogrammi liuotuskokeilussa liuotetulle näytteelle potentiaalialueella 0,0 – 0,7 V 10 mV/s (vs. SCE).

Saman liuosnäytteen vaikutusta kahden- ja kolmenarvoisen raudan pitoisuuksiin tutkittiin tekemällä mittauksia samoista ja erillisistä liuosnäytteistä. Taulukossa 1 on koottuna näytteelle 7 kolmesta eri liuoksesta tehtyjen mittausten tulokset. Liuoksesta 1 hapetus ja pelkistys on tehty samasta liuosnäytteestä. Liuokselle 2 hapetus ja pelkistys on tehty erillisistä liuosnäytteistä. Liuokselle 3 on tehty hapetus ja pelkistys sekä samasta liuosnäytteestä että erillisistä näytteistä.

Taulukko 1 Näytteelle 7 tehtyjen LSV:n tulokset. Mittaukset liuokselle 1 on tehty samasta liuosnäytteestä. Liuokselle 2 hapetus ja pelkistys on tehty eri liuosnäytteistä. Liuokselle 3 on mitattu hapetus ja pelkistys samasta ja eri liuosnäytteestä.

Liuos	Liuosnäyte	Voltammetriset tulokset (%), n=5			XRF (%)
		Fe(II)	Fe(III)	Fe _{kok}	Fe _{kok}
1	sama	5,842	3,884	9,727	8,375
2	eri	5,319	3,252	8,571	
3	sama	5,399	3,69	9,089	
3	eri	-	3,417	8,815	

Taulukosta 1 nähdään, että kun hapetus ja pelkistys tehtiin samasta liuoksesta (liuos 1), kokonaisraudan määrä on selkeästi suurempi (9,727 %), kuin silloin kun mittaukset on tehty eri liuoksista (8,571 %). Tässä on kuitenkin käytetty kahta eri liuosta, jolloin kokonaisrauta voi olla hieman eri. Liuoksella 3 on mitattu hapetus ja pelkistys sekä samasta, että eri liuoksesta. Kokonaisraudan pitoisuus on samasta liuoksesta tehtynä 9,089 %, kun taas eri liuoksista tehtynä tulos oli hieman pienempi (8,815 %). Jotta saman liuoksen vaikutus tuloksiin voitaisiin sulkea täysin pois, täytyisi tehdä useampi rinnakkainen mittaus. Kuitenkin tämän kokeilun perusteella voidaan todeta, että käyttämällä eri liuoksia hapetuksessa ja pelkistyksessä, voidaan vähentää menetelmän mahdollista vaikutusta rautapitoisuuksiin.

Menetelmän vaikutus hapetusasteiden pitoisuuksiin tarkistettiin lisäämällä näytteen 10 liuokseen rautaioneja. Mittauksia varten valmistettiin uusi liuos näytteestä, mutta lisättävän rautakloridin massa laskettiin alkuperäisen mittauksen tulosten perusteella. Siinä Fe(II)-pitoisuus on 6,25 % ja Fe(III)-pitoisuus 4,38 %. Merkitään kahdenarvoisen raudan määrä x :llä, kun sen suhde kokonaisrautaan halutaan olevan 70 %:

$$\frac{x}{x - 4,38} = 0,7$$

$$x(Fe(II)) = 10,22 \%$$

Tällöin 0,2 g:sta villaa kahdenarvoisen raudan osuus on:

$$m(Fe(II)) = 0,1022 \cdot 0,2 \text{ g} = 0,02044 \text{ g}$$

Alkuperäinen Fe(II):n massaosuus näytteessä on:

$$m(Fe(II)) = 0,0625 \cdot 0,2 \text{ g} = 0,0125 \text{ g}$$

Ero alkuperäiseen Fe(II):n määrään:

$$0,02044 \text{ g} - 0,0125 \text{ g} = 0,00794 \text{ g}$$

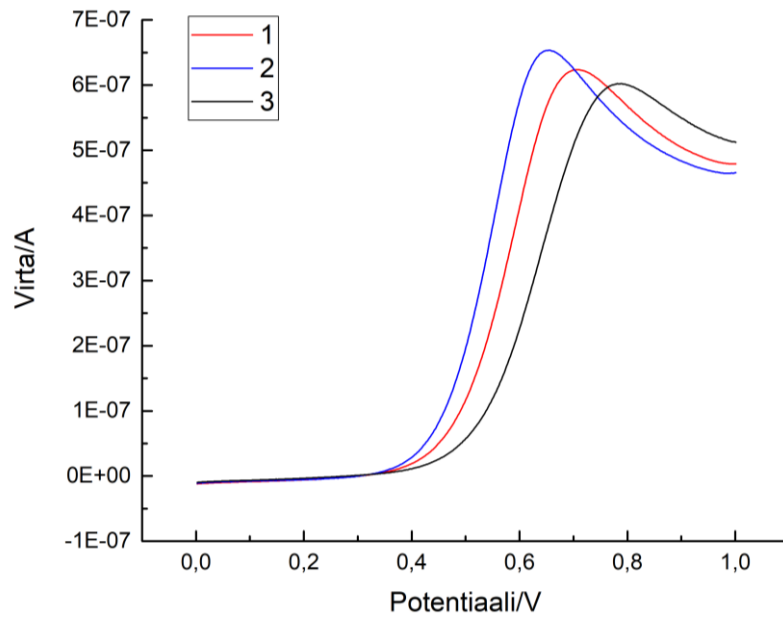
Näin ollen lisättävä $m(FeCl_2)$, kun:

$$n(FeCl_2) = n(Fe(II)) = \frac{m}{M} = \frac{0,00794 \text{ g}}{55,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,000142 \text{ mol}$$

$$m(FeCl_2 \cdot 4 H_2O) = nM = 0,000142 \text{ mol} \cdot 198,814 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,02823 \text{ g} = 28,23 \text{ mg}$$

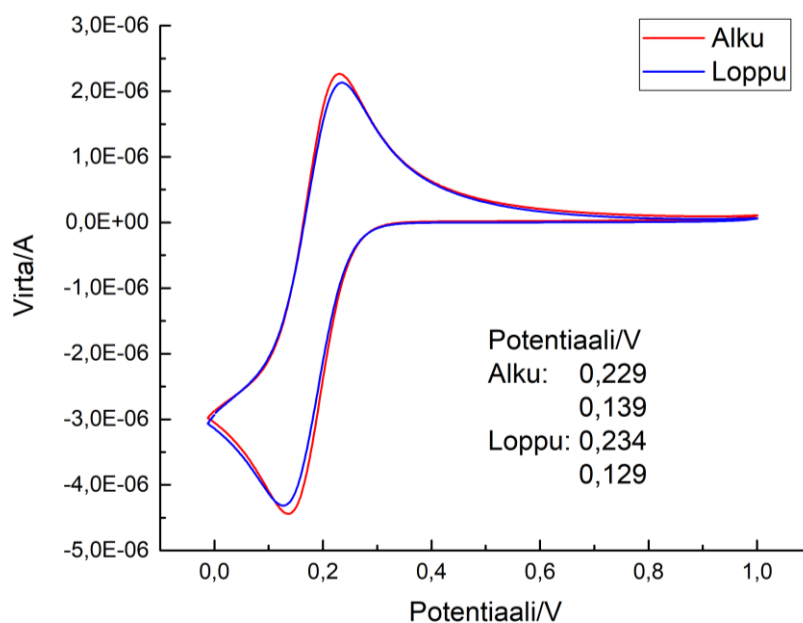
Näin ollen valmistettiin näytteestä 10 liuos, johon lisättiin 28,23 mg $FeCl_2$:a.

Potentiaalin siirtymistä rinnakkaisten mittausten aikana tutkittiin tekemällä uudet mittaukset standardiliuoksille käyttämällä hiilityöelektrodia potentiaalialueella 0,0 – 1,0 V (10 mV/s, vs. SCE). Kahdenarvoiselle raudalle tehtiin vertailut 1,5 mM $FeCl_2$ -liuoksella (Kuva 5).



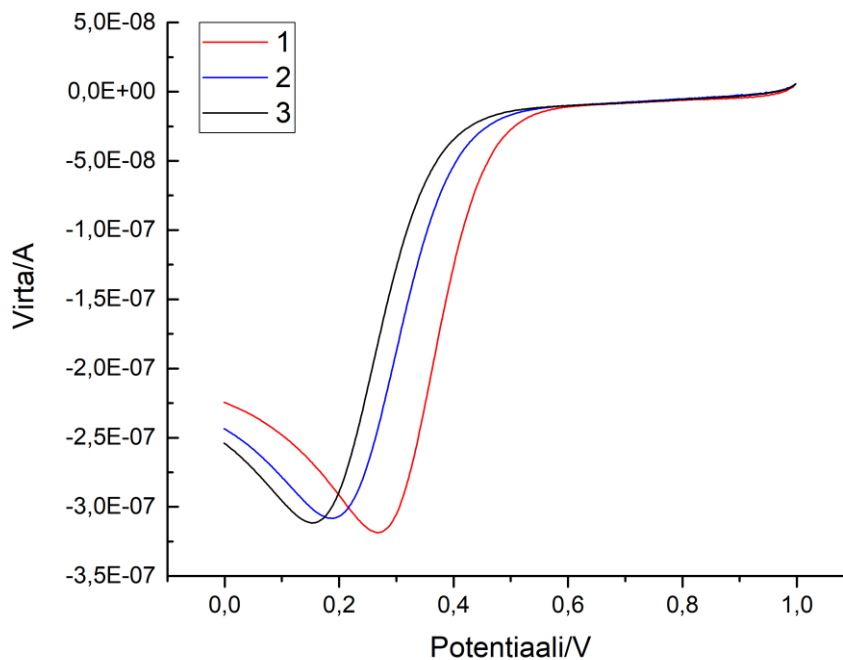
Kuva 5 Kolme rinnakkaista mittausta tehty FeCl_2 -liuoksen eri liuosnäytteille (1-3). Potentiaalinsiirtymistä havaitaan mittausten kesken.

Lisäksi referenssielektrodi kalibroitiin ennen ja jälkeen mittausten (kuva 6).



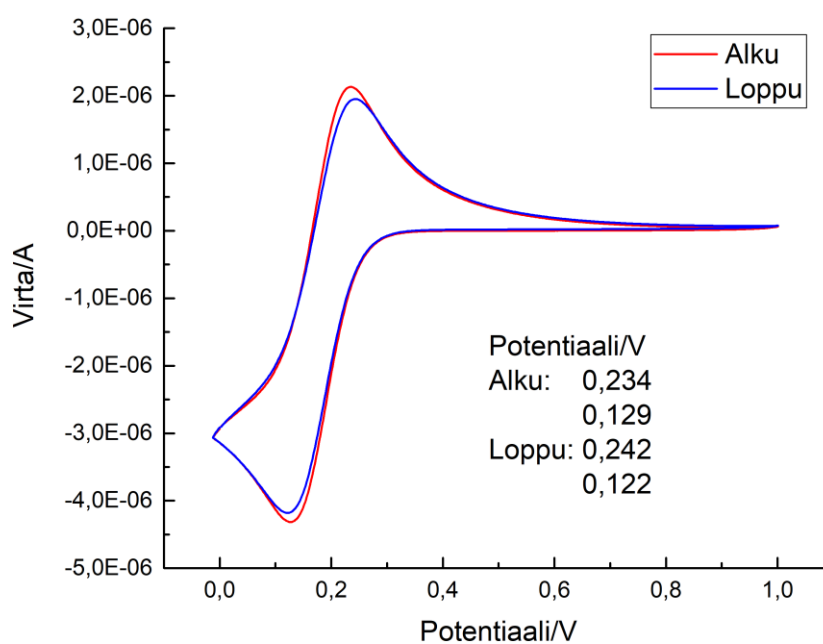
Kuva 6 Referenssielektrodin kalibrointi ennen ja jälkeen FeCl_2 -liuoksen uusintamittauksia.

Kolmearvoiselle raudalle vertailut tehtiin 0,75 mM FeCl_3 -liuoksella (Kuva 7).



Kuva 7 Kolme rinnakkaista mittausta tehty FeCl_3 -liuoksen eri liuosnäytteille (1-3). Potentiaalinsiirtymistä havaitaan mittausten kesken.

Referenssielektrodi kalibroitiin enne ja jälkeen mittausten (kuva 8).



Kuva 8 Referenssielektrodin kalibrointi ennen ja jälkeen FeCl_2 -liuoksen uusintamittauksia.

Potentiaalin muutosta havaittiin rinnakkaisten mittausten kesken (kuva 5 ja 7). Koska Referenssielektrodien kalibroinnissa ei havaittu selkeää potentiaalin siirtymistä, potentiaalin muutos ei johdu apuelektrodista (kuva 6 ja 8). Referenssielektrodi ollessa kunnossa, työtä jatkettiin potentiaalin siirtymisestä huolimatta.