

Laboratorioanalytiikan kehittyminen

PIMA-toimintaan liittyvä analytiikka

**Mutku-päivät 2011
Matti Mäkelä, Novalab Oy**

METALLIEN ANALYSOINTI

Jo muinaiset roomalaiset tekivät metallianalyysejä ilmeisesti lähinnä aistinvaraisesti, puremalla, maistamalla, painoa tunnustelemalla, okulaarisesti jne.

Analysoitavia metalleja lähinnä kulta, hopea, tina, lyijy ehkä kupari ja myöhemmin rauta.

Myöhemmin analyysejä tekivät erilaiset alkemistit ja noidat erilaisilla hokkus-pokkus- menetelmillä, joissa oli mukana sen ajan tietämystä ja joiden perusteella lyijystä yritettiin saada kulta. Hallitsijat käyttivät analyysimenetelmänä koemaistajia, jotka tuottivat lähinnä kvalitatiivisen tuloksen.

Tieteen eri alojen, mutta lähinnä fysiikan ja kemian kehittyessä ja alkuainevalikoiman kasvaessa tulivat mukaan erilaiset sakkakokeet ehkäpä lähinnä yrityksen ja erehdyksen kautta.

MÄRKÄKEMIALLISET ALKUAINESANALYYSIT

Reaktioiden tuntemus ja kirjaaminen kehittyi ja useammat henkilöt osallistuivat menetelmien kehittelyyn, jolloin saatiin käyttöön eri alkuaineille märkäkemialliset analyysimenetelmät.

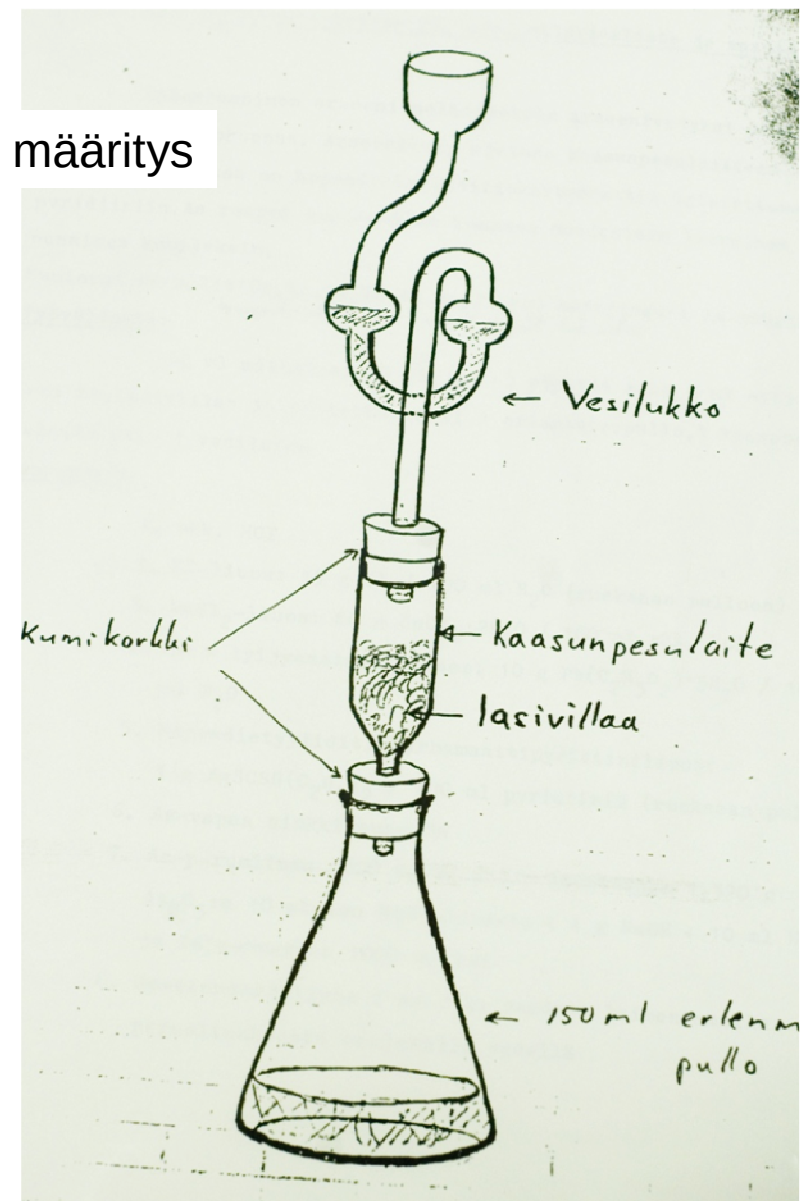
Menetelmät kehittyivät ja uusia reagensseja löydettiin.

Esimerkkinä voisi mainita maanäytteiden arseenin määrityksen, jossa arseeni pelkistettiin happoliuoksessa tinakloridilla ja sinkkijauheella arseenivedyksi, joka otettiin talteen pyridiini-liuoksessa olevaan hopeadietyyliditiokarbamaattiin punaiseksi kompleksiksi.



NOVALAB OY

Arseenin määrittäminen



MÄRKÄKEMIALLISET ALKUAINESANALYYSIT

Toisena esimerkkinä voisi mainita maanäytteestä tehtävän molybdeenianalyysin, jossa molybdeeni muodosti rodanidin kanssa värillisen punaisen yhdisteen, mikä uutettiin vesi-pohjaisesta liuoksesta talteen hiilitetrakloridin ja isoamyyli-alkoholin seokseen.

INSTRUMENTTITEKNIIKAT

Edellä mainituissa menetelmissä oli mukana jo instrumentti-analytiikkaa sen verran, että mittaus tehtiin fotometrillä.

Liekkifotometria alkoi kehittyä 1850-luvulla Bunsen-polttimen keksimisen jälkeen. Erilaiset liekkifotometriset menetelmät kehittyivät varsinkin alkali- ja maa-alkalimetalleille sekä värillisen liekin antaville raskasmetalleille. Liekissä ionisoiduttuaan alkuaineet emittoivat valoa palatessaan virittyneestä energiatilasta perustilaan.

Alkuaineiden emittoimaan valoon perustuvien liekkifotometrysten menetelmien kehittyessä tuli rinnalle myös molekyylien valon absorptioon perustuva analyysimenetelmä, jonka pohjalta kehittyi atomiabsorptiotekniikka.

AAS-TEKNIIKAT

AAS-menetelmä kehitettiin 1950-luvulla ja se perustui aluksi alkuaineen määrittämiseen atomisoimalla liekissä, jossa alkuainetta viritettiin säteilyttämällä sitä sopivan aallonpituuden omaavalla valolla, joka oli valittu tutkittavan alkuaineen spektristä.

Ensimmäiset kaupalliset laitteet tulivat käyttöön vasta 1960-luvun alkupuolella.

Atomiabsorptiospektro-
fotometri, AAS



AAS-TEKNIIKAT

AAS-tekniikat kehittyivät ja käyttöön kokeiltiin ja otettiin erilaisia liekkejä, jolloin yleisimmin käytettiin ilma-asetyleen liekkiä. Lisäksi kokeiltiin ilma-propaani liekkiä, mutta sen lämpötila on hieman matalampi kuin ilma-asetyleenin. Tiettyjen alkuaineiden analysointiin tarvittiin korkeampaa lämpötilaa ja se saatiin aikaan ilokaasu-asetyleeniliekillä, jota alettiin käyttää 1960-luvun loppupuolella.

Liekki-AAS ei kuitenkaan ollut tarpeeksi herkkä mittausmenetelmä ja tekniikan kehittyminen toi rinnalle liekittömät grafiittiuuni- sekä kylmähöyry- ja hydriditekniikan alkuaineiden atomisointiin. Niillä päästiin n. 10-100 kertaa pienempiin pitoisuuksiin kuin liekkimenetelmällä. Menetelmissä on mittausten taustankorjaus ja häiriönpoistotekniikka lähes oma tieteenalansa.

ICP-PLASMAEMISSIONTEKNIIKAT

1980-luvulla palattiin kaupallisten metallianalyysilaitteiden osalta taas emissiomittauksiin, mutta liekin asemasta käytettiin alkuaineiden ionisointiin lähinnä argonplasmaa. Tätä menetelmää kutsuttiin ICP-OES-tekniikaksi. Plasmatekniikoita oli muitakin, mutta ICP yleistyi nopeimmin.

Ensimmäiset kaupalliset laitteet olivat yksikanavaisia, mutta spektrometrian ja hilojen kehittyessä tulivat mukaan monikanavaiset laitteet, joissa oli kiinteät paikat valomonistinputkille, jotka mittasivat valitun aallonpituuden kohdalta emittoituneen valon intensiteettiä.

ICP-PLASMAEMISSIOTEKNIIKAT

Näitä laitteita kehiteltiin myös UV-alueella tapahtuvia mittauksia varten ja niissä oli valomonistinputket sijoitettu kiinteästi metalliseen vakuumitankkiin, jolloin niillä oli mahdollista mitata myös epämetalleja kuten booria, fosforia ja rikkiä.

ICP-tekniikka viritettiin herkemmäksi kytkemällä argonplasman detektoriksi massaspektrometri, joka mittaa plasmasta tulevien alkuaineiden massoja valon sijasta. Tämä laitteisto soveltuu hyvin vesinäytteiden alkuainepitoisuuksien mittaamiseen, mutta maanäytteillä tarvitaan laimennuksia, jottei koko laite likaannu.

ICP-PLASMAEMISSIOTEKNIIKAT

ICP-tekniikka on parantunut elektroniikan kehittyessä, ja laitteiden koko ja hinta ovat laskeneet vuosien aikana.

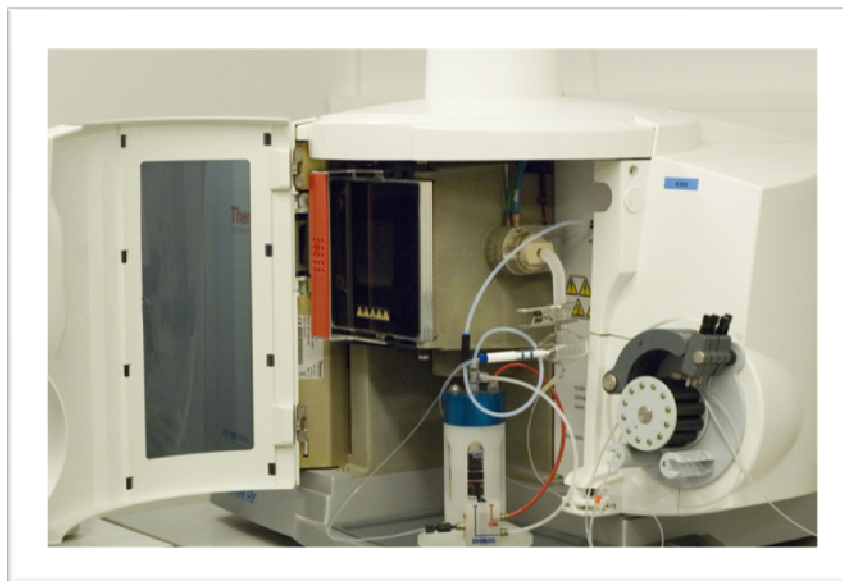
Detektoreina aiemmin käytetyt valomonistinputket on korvattu CID-kennolla, joka toimii hieman digikameran kennoa muistuttavalla periaatteella. Kennon koko on n. 2,5 x 2,5 cm ja sillä pystytään detekoimaan UV:n ja näkyvän valon aallonpituuksilla. Vakuumitankki on korvattu inertillä suojakaasulla, jolla huuhdellaan laitteen valoteitä.

ICP-PLASMAEMISSIOTEKNIIKAT

ICP-mittausten etuna AAS tekniikoihin on se, että samalla mittauksella voidaan analysoida tyypillisesti 10-20 alkuainetta yhtä aikaa. Ongelmana isossa analyysipaketissa on se, että kalibroinnin saa läpi hyväksytysti.

Se on huomattavasti helpompi tehdä hieman suppeamalle analyysipaketille.

ICP-OES-tekniikka soveltuu varsin hyvin varsinkin PIMA-metallien mittaukseen.



ICP-OES



NOVALAB OY

XRF-TEKNIikka

Edellä lueteltujen menetelmien rinnalla on kulkenut myös röntgenfluoresenssitekniikka. Se on varsin kätevä, koska sillä voidaan tehdä mittaukset suoraan kiinteästä materiaalista. Se ei koskaan ole ollut niin suosittu laboratorioissa, kuin em. menetelmät, koska sillä ei ole päästy aivan samaan mittausherkkyyteen. Siitä on tullut kenttäkelpoinen metallien analysointiin juuri kiinteästä näytteestä tehtävien mittausten vuoksi.

XRF-tekniikan laitteissa on tapahtunut sama ilmiö kuin muissakin, että elektroniikan kehittyessä laitekoko on pienentynyt. Ensimmäiset laitteet olivat laboratoriokokoluokkaa ja kannettavat laitteet kulkivat selässä (esim. X-met), mutta nykyään ne ovat jo käteen sopivia (esim. Niton).

XRF-laitteiden radioaktiiviset virityslähteet on valittava kohteena olevien alkuaineiden mukaan.

ESIKÄSITTELYMENETELMÄT

Kiinteiden materiaalien metallianalytiikassa oleellista on saada analysoitava näyte riittävän homogeeniseksi, koska sitä ei voida punnita analyysiin kuin 0,5 - 2 g.

Ensimmäinen tehtävä on sekoittaa näyte mahdollisimman hyvin ja saada näyte kuivaksi niin etteivät alkuaineet karkaa.

Joissakin menetelmissä näyte seulotaan 2 mm seulan läpi ja joissakin murskataan 2 mm seulan läpäiseväksi ja seulan alitteesta tehdään metallianalyysi kuningasvesiuuton tai typpihappouuton (Ruotsissa) jälkeen.

Toisessa menetelmässä näyte otetaan kokonaan analyysiin, ja toisessa otetaan huomioon seulalle jäänyt aines laimentavana tekijänä.

ESIKÄSITTELYMENETELMÄT

Kaatopaikkakelpoisuusmäärittämisä varten näyte pitää murskata 4 mm seulan läpäiseväksi ja murskaantumattomat kappaleet otetaan laskuissa huomioon.

Näytteiden murskausta helpottaa mekaaninen leukamurskain. Näytteitä on murskattu aiemmin myös huumareissa, mutta isoilla näytemäärillä tulee helposti jännetupittulehduksesta kärsiviä laborantteja.

Liuotus analyysijä varten voidaan tehdä lasisissa polttoputkissa tai myös mikroaaltoavusteista liuotusta teflonastioissa voidaan käyttää.

Näytteen saaminen liuokseksi on metallianalyysin työläin vaihe nykyään. Mittaus on oikeastaan koko analyysin kliimaksi.

NÄYTTEENSYÖTTÖ METALLIANALYTIKASSA

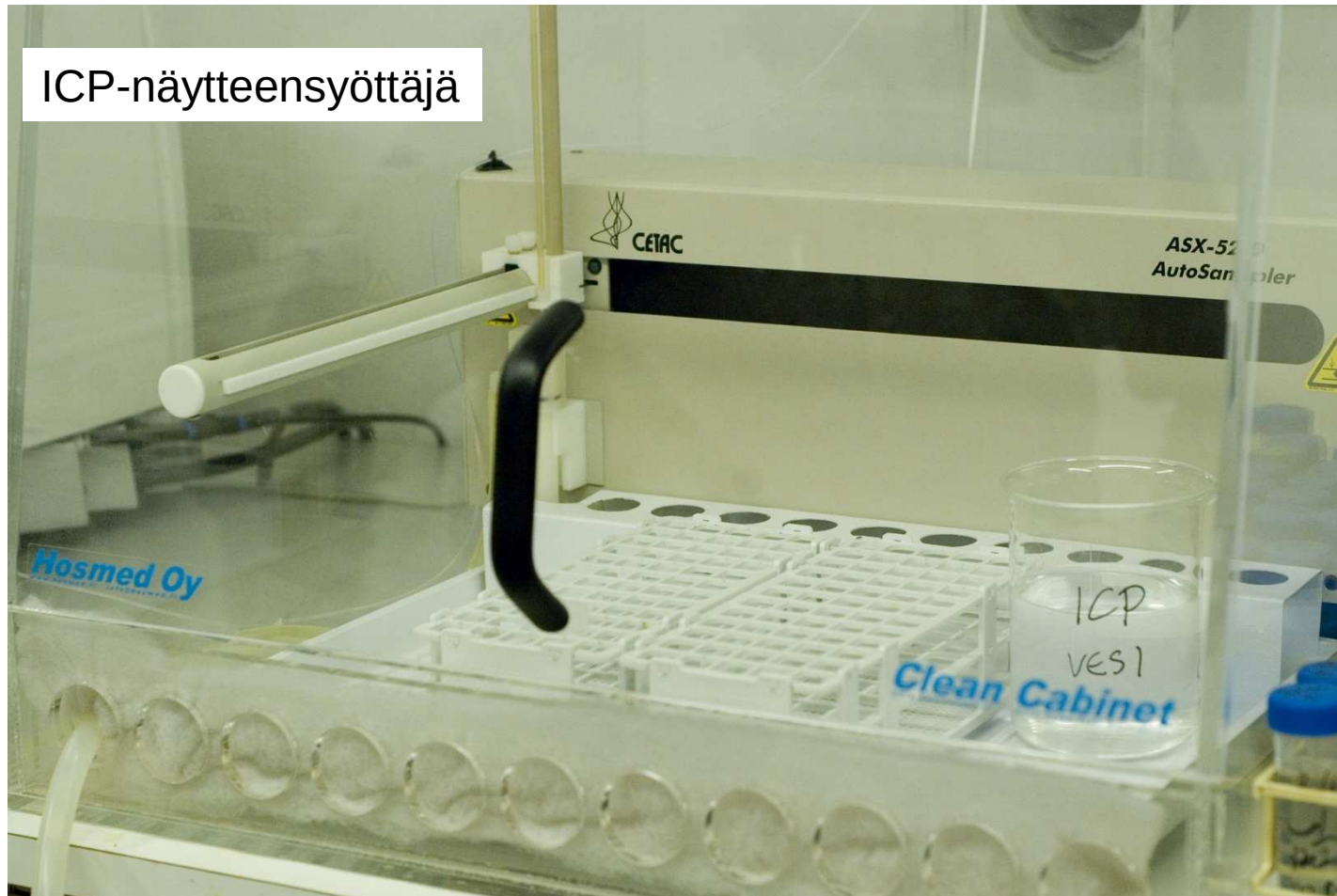
Näytteiden analysointinopeus on myös kasvanut menetelmien kehittyessä. Entinen esimieheni kertoi, että 1960-luvulla laborantti teki 5-10 kuparianalyysiä maanäytteistä viikossa.

1970-luvulla olivat jo AAS-laitteet yleisessä käytössä ja niillä pystyttiin tekemään jo kymmeniä tai satoja mittauksia päivässä. Näytteensyöttö perustui lähinnä manuaaliseen näytepullon vaihtoon liekkilaitteilla ja tai käsin pipetillä tehtävään injektointiin grafiittiuuni- ja hydridilaitteilla.

Näytteensyöttöautomaatiikan kehittyessä ja ICP-laitteiden käytön myötä pystytään yhdellä laitteella tekemään nykyään satoja tai jopa tuhansia mittauksia päivässä.

NÄYTTEENSYÖTTÖ METALLIANALYTIKASSA

ICP-näytteensyöttäjä



HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

ORGAANISTEN YHDISTEIDEN ANALYSOINTI

Orgaanisten yhdisteiden analysointikin perustui varmaan aluksi lähinnä aistinvaraiseen maisteluun, haisteluun ja vaikutusten kokeiluun.

GRAVIMETRINEN MENETELMÄ

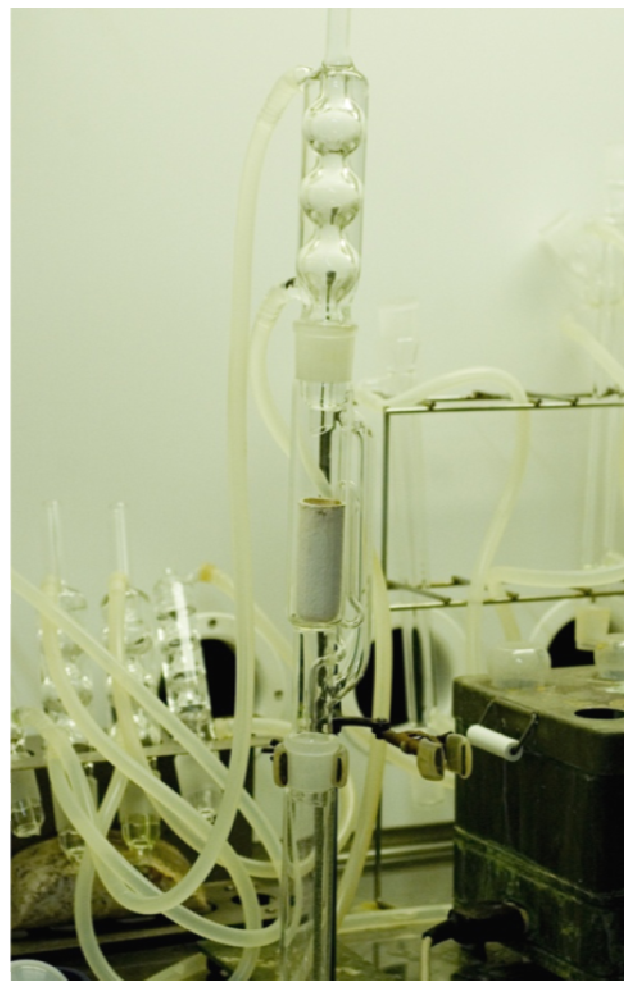
Hiilivetyjen analysointi perustui raskaampien hiilivetyjen osalta aluksi liuottimella tehtävään uuttoon ja kolonnissa alumiinioksidilla tapahtuvaan poolisten yhdisteiden poistoon. Analysointi tehtiin pääasiassa gravimetrisella menetelmällä I. uuttoastiaan jäänyt saalis punnittiin. Menetelmä soveltuu öljyjakeisiin, jotka ovat kevyttä polttoöljyä tai sitä raskaampia.

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

**Uutto tehtiin kiinteille näytteille
Soxhlet-uuttona ja
vesinäytteille ravistelu-uuttona.**

**Menetelmää käytettiin vielä
1990-luvulla mm. talousvesi- ja
maanäytteiden öljypitoisuuden
analysoinnissa.**

**Menetelmää käytetään edelleen
joidenkin asiakkaiden
erikoisnäytteille.**



Soxhlet-uuttolaitteisto

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

Menetelmän yhtenä heikkoutena voidaan pitää sitä, että esim. liejusavista liukenee orgaaniseen liuottimeen alkuaineista rikkiä, joka nostaa "hiilivetypitoisuutta" huomattavasti.

Toinen heikkous on korkeahko määrittysraja, joka johtuu mm. lasiastian kyvystä sitoa ilmasta kosteutta. Jos punnittavan astian ottaa suoraan eksikkaattorista vaa'alle muuttuu vaa'an lukema koko punnituksen ajan. Tämä voidaan välttää antamalla lasiastian tasaantua huoneen kosteustasoon ennen analyysiä ja myös sen jälkeen.

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

Öljyhiilivedyille kehittyneempi analyysimenetelmä oli liuotinuutto hiilitetrakloridilla tai freonilla ja puhdistus kolonnissa I. poolisten yhdisteiden poisto esim. alumiinioksidilla. Tämän jälkeen liuoksesta mitattiin öljyhiilivetyjen määrä IR-tekniikalla.

Hiilivetyjen kokonaismäärä analysoitiin tässäkin menetelmässä kuten edellisessäkin mittaamalla kokonaishiilivety määrä ennen alumiinioksidipuhdistusta.

Molemmissa menetelmissä saatiin rasvojen määrä kokonaishiilivety pitoisuuden ja öljypitoisuuden erotuksena. IR-menetelmän määrittämisraajat olivat pienemmät kuin gravimetrisen menetelmän.

IR-menetelmä poistui käytöstä, kun hiilitetrakloridi ja freoni kiellettiin liuottimina niiden syöpävaarallisuuden ja otsonikerrosta vaurioittavan koostumuksen vuoksi.

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

KROMATOGRAFIA

Öljyhiilivetyjä on analysoitu erilaisilla kromatografisilla tekniikoilla, joita ovat olleet pylväskromatografia ja ohutlevykromatografia. Nämä ovat olleet lähinnä tutkimuskäytössä olleita tekniikoita. Kromatografian perusteet luotiin 1900-luvun alussa.

Hiilivetyjä on fraktioitu myös erilaisilla tislaustekniikoilla.

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

KAASUKROMATOGRAFIA

Kaasukromatografiaa alettiin käyttää yhdisteiden analysointiin 1950-luvun alkupuolella. Aluksi käytettiin pakattuja kolonneja, joissa oli erottelevana materiaalina kiinteä adsorbentti. Kolonnien pituus oli maksimissaan muutamia metrejä ja paksuutta niillä oli muutamia millimetrejä. Pituutta rajoittavana tekijänä oli jauhemaisen täytemateriaalin pakkaaminen ohueen putkeen.

Putken materiaalina oli lasi tai teräs.

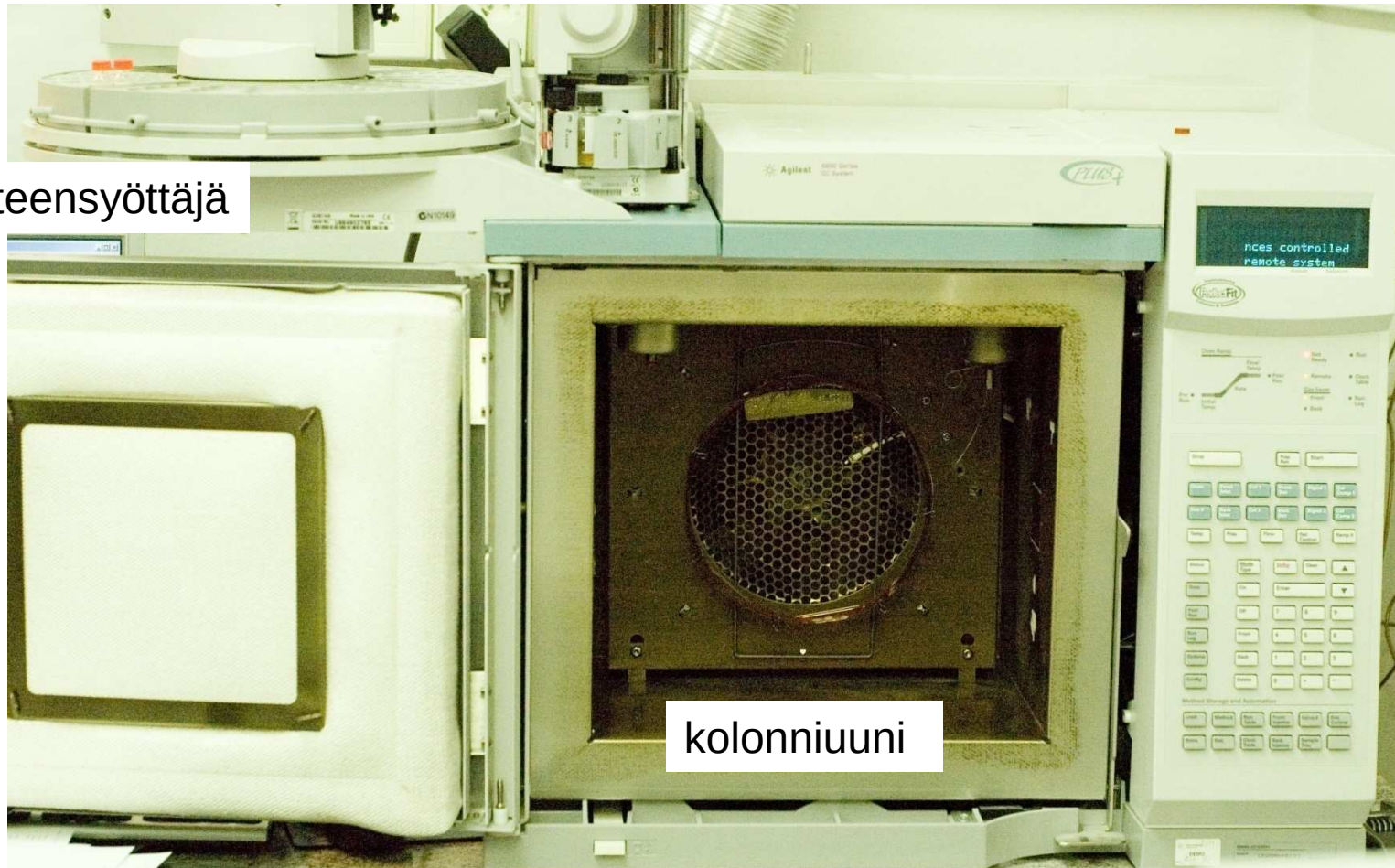
Menetelmällä pystytään pääosin analysoimaan yhdisteitä, jotka ovat stabiileja ja kaasumaisia n. 300 °C lämpötilassa.

Tässäkin menetelmässä laitteet ja materiaalit ovat matkan varrella muuttuneet ja kehittyneet. Nykyään käytetään kolonneja, jotka ovat paksuudeltaan millimetrin kymmenysosia ja pituudeltaan tyypillisesti 15-60 m.

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

KAASUKROMATOGRAFI

näyttesyöttäjä



kolonniuuni



NOVALAB OY

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI



kaasukromatografi, massadetektorilla



Head-space-näytteensyöttäjä

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

PAH- ja PCB-yhdisteiden kaasukromatografinen analysointi on todennäköisesti kehittynyt samaan aikaan muiden hiilivetyjen analytiikan kanssa. Pääosin varmasti ensin tutkimustarkoituksessa, mutta ympäristö- ja terveystietämyksen lisääntyessä niistä on tullut arkipäiväistä analytiikkaa.

PAH-yhdisteiden analysointi on todennäköisesti liittynyt aluksi kivihiilitervan yhdisteiden tunnistamiseen. PAH-yhdisteitä voidaan analysoida myös nestekromatografisilla menetelmillä, mutta kaasukromatografia on suositumpi menetelmä paremman herkkyytensä takia.

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

PCB-yhdisteet keksittiin USA:ssa 1920-luvulla, ja yhdisteiden fraktiointiin lienee aluksi käytetty ohutlevy- ja paperikromatografiaa. PCB-yhdisteillekin löytyy nestekromatografisia analyysimenetelmiä, mutta kaasukromatografiassa päästään pienempiin pitoisuuksiin.

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

HAIHTUVAT YHDISTEET

Haihtuvia, kuten muitakin hiilivetyjä, on analysoitu aistinvaraisesti ja kiehumispisteisiin perustuvilla tekniikoilla, kun kyseessä ovat isommat ainemäärät, mutta niilläkin kaasukromatografiasta on tullut tärkein analysointimenetelmä herkkyytensä ja erilaisten detektorien myötä ja koska samalla ajolla pystytään mittaamaan kymmeniä eri yhdisteitä

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

DETEKTORIT

Hiilivetyjen kaasukromatografisessa analytiikassa on käytetty detektorina mm. nenää, FID:ä, ECD:ä, massaspektometriä, ja MSMS:ä eli tuplamassaspektrometriä. Lisäksi mm. dioksiinien ja furaanien kaasukromatografisessa analytiikassa käytetään korkean erotuskyvyn massaspektrometrejä detektoreina.

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

ESIKÄSITTELY

Maanäytteiden hiilivetyanalytiikassa on ongelmana metallianalyyseihin verrattuna se, että näytteet on analysoitava "tuoreena". Tämä aiheuttaa omat ongelmansa ja nostaa analyysien mittausepävarmuutta. Näytteitä ei voi ennen määrittäksiä kuivata, eikä kovin voimakkaasti vatkata, etteivät aromit karkaa. Näytteiden homogenointi on myös oma ongelmansa, kun märkä näyte tahtoo tarttua joka paikkaan kiinni.

HIILIVETYJEN ANALYSOINTI

Hiilivety-yhdisteet uutetaan asetonia apuaineena käyttäen yleensä alifaattiseen orgaaniseen liuottimeen esim. pentaaniin, heksaaniin tai heptaaniin. Orgaaninen uute puhdistetaan esim. alumiinioksidilla ja kuivataan natriumsulfaatilla, minkä jälkeen se voidaan analysoida GC-laitteella. Vedestä uutteen tehdään suoraan orgaaniseen liuottimeen.

Haihtuvat yhdisteet uutetaan maasta yleensä metanoliin, josta yhdisteet voidaan analysoida suoralla injektoinnilla tai head space-tekniikalla. Vesinäytteet voidaan analysoida suoraan esim. head space-tekniikalla ja käyttää massaspektrometriä detektorina.

YHTEENVETO

Paljon muidenkin yhdisteiden analytiikan kehityksestä voisi kertoa, mutta aika on rajallista. Samat suuntaviivat kuitenkin ovat olemassa, eli aistien varassa ja käsityönä tehtävistä analyyseistä on vuosikymmenten aikana siirrytty instrumentaaliseen ja automaattiseen mittaukseen ja tiedon tallennuksen. Tämä on mahdollistanut sen, että aiemmin mahdollisesti vuosia kestäneet mittaukset voidaan tehdä nykytekniikalla viikossa.

KIITOS!