



Vetyperoksidin hajoamisen seuraaminen spektrofotometrisesti ja titrimetrisesti

Anna Anttila
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2021

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	3
2. VETYPEROKSIDI JA KATALYTTINEN MÄRKÄPEROKSIDIHAPETUS	4
3. VETYPEROKSIDIN ANALYSOINNISSA KÄYTETTÄVÄT MENETELMÄT	6
3.1. Spektrofotometrinen määrittäminen	6
3.1.1. Dimetyylifenantroliinikompleksimenetelmä.....	7
3.1.2. Dietyylifenyleenidiamiinin hapetukseen perustuva menetelmä.....	8
3.1.3. Leukokristalliviolettimenetelmä.....	9
3.1.4. Jodometrinen menetelmä.....	9
3.1.5. Peroksidivanadiinimenetelmä.....	10
3.1.6. Titaanimenetelmä	11
3.2. Titrimetrinen määrittäminen	12
3.2.1. Permanganaattimenetelmä.....	12
3.2.2. Jodometrinen menetelmä.....	12
3.2.3. Ceriumsulfattimenetelmä.....	13
4. ANALYYSIMENETELMIEN TARKKUUS JA SUORITUSKYKY	14
5. YHTEENVETO.....	19
6. VIITTEET.....	20

1. JOHDANTO

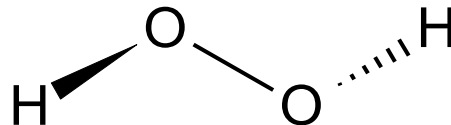
Suuri määrä jätevesiä muodostuu maailmanlaajuisesti useilla teollisuudenaloilla, kuten lääke- ja kemianteollisuudessa, paperiteollisuudessa sekä kotitalouksissa. Tyypillisesti kotitalousjätevedet käsitellään yhdyskuntajätevesien käsittelylaitoksissa, kun taas teollisuuden jätevedet usein tarvitsevat erityistekniikkaa myrkyllisten ja vaikeasti hajoavien yhdisteiden vuoksi. Vetyperoksidia käytetään kehittyneissä hapetusprosesseissa, kuten katalyyttisessä märkäperoksidihapetuksessa, jätevesien orgaanisten komponenttien hajottamiseen. Orgaanisiin komponentteihin kuuluvat esimerkiksi torjunta-aineet, pinta-aktiivisten aineet, väriaineet, lääkkeet sekä hormonitoimintaa häiritsevät kemikaalit. Vetyperoksidin avulla nämä kemikaalit hapetetaan jatkokäsittelyä varten helpommin biohajoavaan muotoon. Katalyyttinen märkäperoksidihapetus perustuu Fenton kemiaan, missä siirtymämetallit pystyvät reagoimaan vetyperoksidin kanssa tuottaen hydroksyyliiradikaaleja, jotka puolestaan hapettavat orgaanisia komponentteja tai yhdisteitä.

Vetyperoksidin hajoamisen seuraamiseksi on olemassa monia menetelmiä, jotka pohjautuvat spektrofotometriaan, titrimetriaan, fluoresenssiin tai kemiluminesenssiin, ja niissä käytettyihin reagensseihin. Vetyperoksidipitoisuuden seuraaminen on siis tärkeää, jotta ko. reagenssia annostellaan sopiva määrä ja tällöin menetelmässä käytettävä vetyperoksidimäärä voidaan optimoida.

Työn tarkoituksena on kartoittaa, mitä erilaisia menetelmiä on käytössä vetyperoksidin hajoamisen seuraamiseksi. Pääpaino kartoituksessa on spektrofotometrisissä analyysimenetelmissä, mutta myös titrimetrisiä analyysimenetelmiä kartoitetaan. Erityisesti keskitytään kehittyneisiin hapetusprosesseihin, kuten katalyyttisessä märkäperoksidihapetuksessa käytettyihin vetyperoksidipitoisuuden määrittämenetelmiin. Työssä vertailtiin myös menetelmien suorituskykyä ja tarkkuutta.

2. VETYPEROKSIDI JA KATALYTTINEN MÄRKÄPEROKSIDIHAPETUS

Vetyperoksidi on kirkas ja väritön neste ja sen viskositeetti on hieman veden viskositeettia korkeampi. Se kykenee sekoittumaan täysin alkoholiin sekä veteen ¹. Rakenteeltaan vetyperoksidi koostuu kahdesta happi ja kahdesta vety molekyylistä. Alla olevassa kuvassa 1 on esitetty vetyperoksidin rakenne



Kuva 1. Vetyperoksidin molekyyli rakenne.

Deprotonoituessaan vetyperoksidi muodostaa protonin ja perhydroksyyli-ionin. Alla on esitetty vetyperoksidin deprotonaatio reaktioyhtälössä 1.



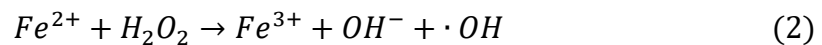
Vetyperoksidi kykenee toimimaan reaktiossa sekä hapettimena että pelkistimenä. Vetyperoksidin yksi käyttökohteista liittyy vahvasti kehittyneisiin hapetusprosesseihin (engl. Advanced Oxidation Processes). Kehittyneissä hapetusprosesseissa vetyperoksidia käytetään orgaanisten yhdisteiden hajottamisessa ². Kehittyneitä hapetusprosesseja on käytetty jätevesien orgaanisten komponenttien kuten torjunta-aineiden, pinta-aktiivisten aineiden, väriaineiden, lääkkeiden ja hormonitoimintaa häiritsevien kemikaalien käsittelyyn².

Kehittyneet hapetusmenetelmät voidaan jaotella hydroksyyli-radikaalien valmistustavan perusteella. Kaikille menetelmille on yhteistä, että käsiteltävään veteen tuodaan energiaa (kemiallinen, sähkö, säteily), joka aikaansaa radikaalien muodostumisen ³. Kehittyneet hapetusprosessit voidaan jakaa näin viiteen eri osa-alueeseen. Näihin kuuluvat otsoni- ja UV-pohjaiset prosessit, sekä elektrokemialliset, fysikaaliset ja katalyyttiset kehittyneet hapetusprosessit. Edellä mainitut prosessit voidaan yhä jakaa omiin alaluokkiinsa. Lajittelu alaluokkien välillä ei ole tiukka, sillä monissa prosesseissa hyödynnetään eri teknologioita ja ne voitaisiinkin jakaa eri luokkiin. Tutkittava katalyyttinen märkäperoksidihapetus kuuluu Fenton kemiaan ja sen yläluokkaan, katalyyttisiin kehittyneisiin hapetusprosesseihin. Jako

voidaan tehdä myös prosessin toteutuksen mukaan eli onko prosessi teollisessa käytössä, vai laboratorio, tai pilotti asteella. Fenton prosessit ovat käytössä täysimittaisesti ⁴.

Katalyyttinen märkäperoksidihapetus (engl. Catalytic wet peroxide oxidation, CWPO) kuuluu kehittyneisiin hapetusprosesseihin. Katalyyttinen märkäperoksidihapetus toimii alle 100 °C:een lämpötiloissa ja normaali ilmanpaineessa⁵.

Katalyyttinen märkäperoksidihapetus perustuu Fenton kemiaan, missä siirtymämetallit, kuten rauta ja kupari, pystyvät reagoimaan vetyperoksidin kanssa tuottaen hydroksyyli radikaaleja. Fenton reaktio koostuu pääasiallisesti rauta(II)-ionin hapetuksesta rauta(III)-ioniksi vetyperoksidin avulla, mikä on esitetty alla olevassa reaktioyhtälössä ²⁵.



Yleisesti ottaen katalyytit jaotellaan tuettuihin ja ei-tuettuihin. Rautapohjaiset katalyytit ovat yleisesti käytettyjä katalyyttisessä märkäperoksidihapetuksessa niiden suhteellisen alhaisen absorptiokapasiteetin vuoksi. Prosessin tehokkuus riippuu suuresti raudan hapetusasteesta katalyytissä. Esimerkiksi Fe^{2+} ionin läsnäolo katalyytissa on suuressa roolissa hydroksyyli radikaalien muodostumisessa ⁶.

Kotitalous- ja teollisuusvedet sisältävät monenlaisia orgaanisia yhdisteitä. Osa näistä jätevesien orgaanisista komponenteista aiheuttaa ongelmia biologisille käsittelyjärjestelmille, sillä biologinen käsittelyjärjestelmä ei kykene hajottamaan kyseessä olevia orgaanisia yhdisteitä tai ne ovat myrkyllisiä biologisen prosessin mikrobeille. Kiinteitä katalyyttejä hyödyntävä Fenton hapetus on havaittu tehokkaaksi kotitalouksista tulevien jätevesien käsittelyssä ja talteenotossa, veden desinfioinnissa sekä lietteen muodostumisen vähentämisessä. Erityisesti katalyyttinen märkäperoksidihapetus on todettu tehokkaaksi menetelmäksi myrkyllisiä ja vaikeasti biohajoavia yhdisteitä sisältävien jätevesien käsittelyssä. ⁵. Katalyyttistä märkäperoksidihapetusta on mahdollista hyödyntää myös ennen biologisia jätevedenkäsittelyä, jolloin voidaan lisätä hankalien orgaanisten yhdisteiden biologista hajoamista ⁶.

3. VETYPEROKSIDIN ANALYSOINNISSA KÄYTETTÄVÄT MENETELMÄT

Vetyperoksidin hajoamisen seuraamisessa on mahdollista hyödyntää esimerkiksi spektrofotometriä tai titrimetriä. Tässä työssä keskitytään erityisesti vetyperoksidipitoisuuden spektrofotometriin määrittämenetelmiin.

3.1. Spektrofotometrinen määrittäminen

Spektrofotometriassa elektromagneettisen säteilyn aallonpituus on ultraviolettivalon alueella 200–380 nm tai näkyvän valon alueella 380–780 nm⁷. Spektrofotometria on analyysimenetelmä, jolla mitataan kemiallisten yhdisteiden valon absorptiota mittaamalla valon intensiteetti sen läpäistessä näyteliuos. Perustana toimii eri komponenttien tietyn aallonpituuden absorptio. Mitä suurempi on mitattava pitoisuus, sitä enemmän valoa absorboituu ja sitä suurempi on absorbanssi.⁸ Tällä keinolla on mahdollista mitata myös eri yhdisteiden, kuten vetyperoksidin pitoisuutta.

Lambert-Beerin lain avulla on mahdollista selvittää esimerkiksi väriaineiden pitoisuuksia liuoksessa spektrofotometriä hyväksi käyttäen. Lambert-Beerin lain mukaan (yhtälö 3)

$$A = -\log_{10} \frac{P}{P_0} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = abc \quad (3)$$

missä A on absorbanssi, P on näytteen läpi menevä säteilyn teho, P₀ on näytteeseen tulevan säteilyn teho, I on näytteen läpi menevän säteilyn intensiteetti, I₀ näytteeseen tulevan säteilyn intensiteetti, a on molaarinen absorptiokerroin, b näytteen (kyvetin) paksuus ja c absorboivan spesieksen konsentraatio^{8,9}.

Vetyperoksidin spektrofotometrisessä määrittämisessä käytetty reagenssi joko hapetetaan tai pelkistetään vetyperoksidin avulla, jolloin muodostuva kompleksi saa tietyn värin, jonka absorbanssi on mahdollista mitata. Vetyperoksidin hajoamisen seuraamiseksi on kehitetty useita spektrofotometrisiä menetelmiä, joilla vetyperoksidi voidaan määrittää mikrogrammojen tarkkuudella. Nämä menetelmät voidaan jakaa seuraaviin kategorioihin: metalli-ionien tai metalli kelaattien hapetus, jodidi-ionin ja orgaanisten komponenttien hapetus sekä fluoresenssin tai luminesenssin tapahtuminen¹⁰. Eroavaisuutena menetelmillä ovat

käytetyt reagenssit. Tässä työssä tarkastellaan vetyperoksidin hajoamisen seuraamisessa käytettävistä reagensseista 2,9-dimetyyli-1,10-fenantroliinia (DMP), N,N-dietyyli-p-fenyleenidiamiinia (DPD), leukokristalliviolettiä (LCV), jodia, vanadiinia sekä titaania.

3.1.1. Dimetyylifenantroliinikompleksimenetelmä

Vetyperoksidin hajoamisen seuraamiseen on kehitetty menetelmä, jonka perustana toimivat kupari sekä dimetyylifenantroliinikompleksi (DMP). Reaktiossa muodostuu kuparikompleksin lisäksi happea ja protoneja. Menetelmällä pystytään määrittämään jopa $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l (0,03-10 mg/l) vetyperoksidipitoisuuksia ^{1,11}. Menetelmässä kupari (II)-ioni pelkistyy kupari(I)-ioniksi vetyperoksidin toimiessa pelkistimenä, kun 2,9-dimetyyli-1,10-fenantroliinia (DMP) on ylimäärin ja muodostuu siis $Cu(DMP)_2^+$ -kompleksi, jonka pitoisuus mitataan aallonpituudella 454nm ¹¹. Alla on esitetty reaktioyhtälö 4 yllä kuvatusta reaktiosta



Tuotteeksi muodostuva $Cu(DMP)_2^+$ -kompleksi on stabiili ilma- tai happirikkaissa liuoksissa ja se on mahdollista mitata spektrofotometrisesti. Kompleksi on väritään kirkkaan keltainen¹. Menetelmä on helpommin toteutettava, kuin useimmat muut menetelmät, jotka hyödyntävät esimerkiksi rautaionin hapettamista, sillä menetelmä on kokeellisesti helpommin toteutettavissa, sekä tarkempi ¹¹.

Vetyperoksidinäytteen pH arvon tulisi olla välillä 5–9. pH:n ollessa yli yhdeksän, kupari(II)kompleksi voi hydrolysoitua ja alle viidessä reaktio taas hidastuu selvästi.¹¹ . Jotta menetelmä toimii, pH-arvo on pidettävä optimaal alueella säätämällä sitä esimerkiksi lisäämällä natriumhydroksidia tai rikkihappoa ¹¹.

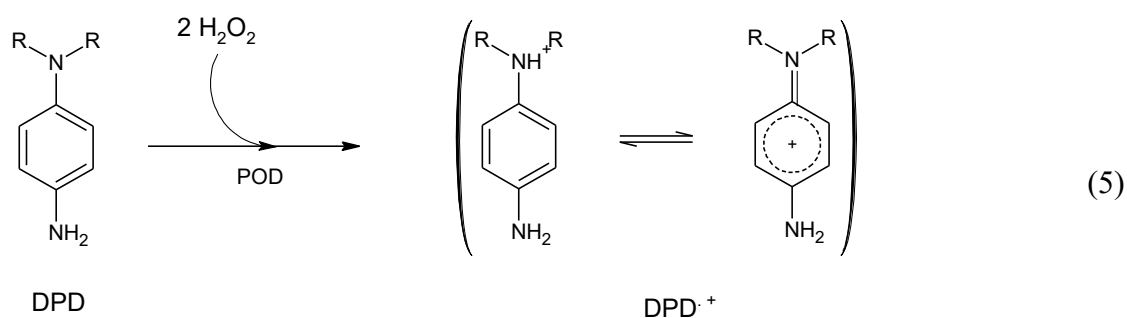
Menetelmässä esiintyy muitakin huomioitavia tekijöitä. Kupari-DMP-kompleksin perkloraatti on suhteellisen liukenematon ja voi saostua perkloraatin suurissa pitoisuuksissa (>0,01 mol/l) analysoitavassa liuoksessa ¹¹.

Kehittyneissä hapetusreaktioissa voi syntyä hapetustuotteena oksaali- ja muurahaihapoja, aminohappoja, 1,10-fenantroliinia sekä 1,1-bipyridiinia. Kun näiden yhdisteiden pitoisuus on

kohtalainen (< 0,01 mol/l), ne eivät häiritse kupari-DMP-kompleksin muodostumista. Näitä edellä mainittuja yhdisteitä syntyy usein orgaanisten komponenttien hajotessa kehittyneissä hajoamisprosesseissa. Baga tutkimusryhmineen tekemän tutkimuksen mukaan peretikkahappo tai m-klooriperoksidibentsoehappo eivät häirinneet vetyperoksidin määrittystä reaktioolosuhteiden ollessa suositusten mukaiset. Tähän kuuluu esimerkiksi pH:n oleminen optimissa. Kloorin jäännökset 0,8 mg/l asti eivät häirinneet käytettävää menetelmää. ¹¹

3.1.2. Dietyylifenyleenidiamiinin hapetukseen perustuva menetelmä

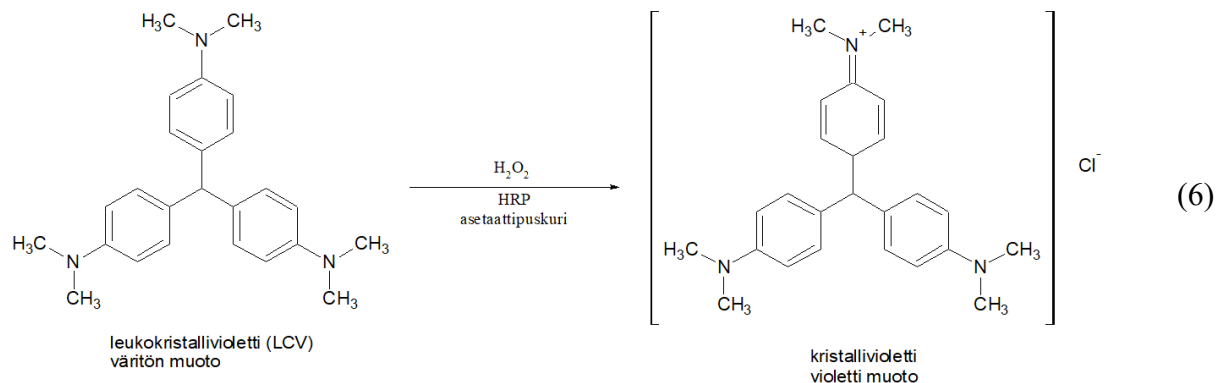
Bader tutkimusryhmineen¹² kertoo vuonna 1988 julkaistussa artikkelissaan menetelmästä, jossa N,N-dietyyli-p-fenyleenidiamiini (DPD) läsnä ollessa vetyperoksidille tapahtuu POD-katalysoitu (peroksidaasi-katalysoitu) hapettuminen värilliseksi $DPD^{\cdot+}$ kationeiksi. Radikaali kationi $DPD^{\cdot+}$ stabilisoituu ollessaan resonanssimuodossa, tuottaen kaksi kappaletta absorptiopiikkejä ¹². Alla on esitetty DPD menetelmän reaktioyhtälö 5.



Stabiloitunut radikaali absorboi aallonpituuksilla 510 nm ja 551 nm ¹². Analysointi tulee suorittaa jo muutamien minuuttien päästä hapettumisreaktiosta, sillä väri ei ole pysyvä ¹³. Kirjallisuudessa vetyperoksidin määrittysrajan on raportoitu olevan 0,02 mg/l. DPD on herkkä kloorille ja muille hapettimille näiden ollessa läsnä reaktiossa. Menetelmän tehokkuus laskee muiden hapettimien läsnä ollessa ¹.

3.1.3. Leukokristalliviolettimenetelmä

Piparjuuriperoksidaasia hyödyntävä menetelmä tunnetaan nimellä leukokristalliviolettimenetelmä. Analyysi toteutetaan lisäämällä leukokristalliviolettiä, piparjuuriperoksidaasiliuosta (HRP) sekä asetaattipuskuria, vetyperoksidia sisältävään astiaan. Inkubaatioajan (5–60 min lähteestä riippuen) jälkeen mitataan violetin liuoksen absorbanssi aallonpituudella 596 nm¹³. Alla on esitetty reaktioyhtälö 6 reaktiolle¹⁴



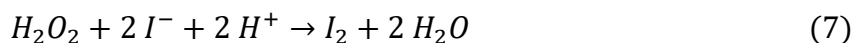
Vetyperoksidin määritysrajojen on raportoitu olevan alhaisimmillaan 20 µg/l. Menetelmän etuna on peroksidaasin käyttö reaktiossa¹². Peroksidaasi nopeuttaa reaktiota alhaisissa pitoisuuksissa ja antaa reaktiolle hyvän selektiivisyyden¹⁰. Menetelmän huonona puolena on todettu, että pintavesissä leukokristallivioletti menetelmä oli mahdollista kalibroida vain suurempiin vetyperoksidin pitoisuuksiin kuin 0,1 µM.¹²

Horacio tutkimusryhmineen totesi tutkimuksessaan, että adeniini, valiini, tyrosiini, peroksisulfaatti tai kromaatti eivät häirinneet vetyperoksidin pitoisuuden määrittystä. Cerium(IV) häiritsi vetyperoksidin määrittystä, mutta sen vaikutus voidaan eliminoida aikaisin saostamalla se cerium(IV)hydroksidiksi¹⁰.

3.1.4. Jodometrinen menetelmä

Jodometrisen menetelmän perustana toimii I_3^- -ionin aiheuttaman värin spektrofotometrinen määrittäminen, joka voidaan mitata aallonpituudella 351 nm. Menetelmässä jodi-ioni reagoi vetyperoksidin kanssa muodostaen vettä ja jodia, mikä on esitetty alla olevassa reaktioyhtälössä 7. Reaktio vetyperoksidin ja jodidi-ionin välillä on hidaskin, jolloin voidaan

käyttää katalyyttinä puskuroitua ammoniummolybdaattia reaktiota nopeuttamaan. Puskurina voidaan käyttää esimerkiksi kaliumvetyftalaatin KHP ja natriumhydroksidin NaOH seosta. Jodidi-ionin ollessa liuoksessa ylimäärä, tasapaino siirtyy kohti I_3^- -ionia reaktiossa, mikä on esitetty alla reaktioyhtälössä 8¹⁵.

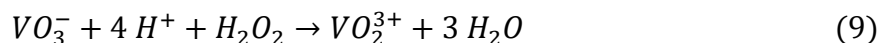


Menetelmän vetyperoksidin määritysrajaksi määritettiin 50 µg/l. Liuos voidaan mitata välittömästi tai vaihtoehtoisesti viimeistään viiden minuutin kuluttua pimeässä säilytyksen jälkeen ¹. Liuoksen tulee olla määrittystä varten lähellä neutraalia pH:ta tarkkoja määrittäviä varten, sillä happamien liuosten huomattiin lisäävän absorbanssia ajan kuluessa ¹⁵. Adeniinin, valiinin ja tyroksiinin havaittiin häiritsevän menetelmää ¹⁰.

Jodometrinen on vähemmän sensitiivinen orgaanisille yhdisteille verrattuna esimerkiksi titrimetrisessä määrittämisessä käytettävään permanganaatti menetelmään. Suurimmaksi epävarmuudeksi menetelmässä nousi vetyperoksidin reaktio käytettävän puskuriliuoksen kanssa. Tätä reaktiota voidaan vähentää laskemalla käytettävien puskurien pitoisuutta tai käyttämällä eri puskuria ¹⁵.

3.1.5. Peroksivanadiinimenetelmä

Peroksivanadiini menetelmä hyödyntää vetyperoksidia pelkistämällä vanadiini(V):n vanadiini(III):ksi. Maksimaalinen absorbanssi yhdisteelle mitattiin aallonpituudella 450 nm. Metavanadaatti-ioni reagoi vetyperoksidin kanssa muodostaen väriltään punaoranssin peroksvanadaatti-ionin ja vettä ¹⁶. Alla on esitetty reaktioyhtälö 9 reaktiolle.



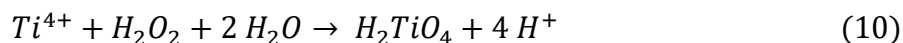
Peroksivanadaatti menetelmän määritysraja on suhteellisen korkea, 4 mg/l. Valmistettu liuos säilyy stabiilina ennen mittausta huoneenlämpötilassa jopa 180 tuntia pitoisuuden ollessa välillä 1–3 mM. Vetyperoksidin pitoisuuden ollessa välillä 6–9 mM, ovat näytteet stabiileja 35 tuntiin asti. Toisaalta kaikki liuokset ovat erittäin stabiileja säilytettäessä 4°C asteessa ¹⁶.

Rubio-Clemente tutkimusryhmineen validoi menetelmän ja tutki useiden vedessä esiintyvien ionien vaikutusta menetelmään. Vedessä esiintyviin tutkittuihin ioneihin kuuluivat Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} , F^- , K^+ , CO_3^{2-} ja Ca^{2+} . Tutkituista ioneista Fe^{2+} sekä CO_3^{2-} häiritsivät menetelmää eniten. Menetelmän ollessa suhteellisen vapaa häiriöistä, sitä voidaan hyödyntää monille erilaisille vesinäytteille ¹⁷.

3.1.6. Titaanimenetelmä

Titaani menetelmä perustuu titaani-ionin Ti^{4+} reaktioon vetyhydroksidin kanssa, jolloin saadun väriltään oranssinkellertävän liuoksen absorbanssi on mahdollista mitata¹⁸. Reaktiossa syntyy peroksititaani kompleksi, jonka maksimaalinen absorbanssi yhdisteelle mitattiin aallonpituudella 400 nm ¹⁹. Menetelmässä voidaan hyödyntää esimerkiksi kaliumtitaani(IV)oksalaattia ($\text{KTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) tai titaani(IV)sulfaattia ($\text{TiO}(\text{SO}_4)$) ¹⁹. Käytettäessä menetelmän reagenssina titaani(IV)sulfaattia, säilyi väri stabiilina 6 tuntia ²⁰. Käytettäessä reagenssina kaliumtitaani(IV)oksalaattia, määrittysraja on 100 $\mu\text{g/l}$ ¹.

Alla on esitetty reaktion reaktioyhtälö ¹⁸



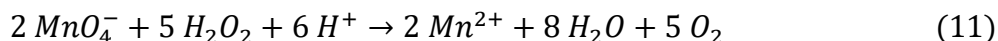
Korkeat happopitoisuudet liuoksessa estävät muodostuvan titaani(IV)hydroksidin saostumisen ja varmistavat, että peroksidia sisältävässä liuoksessa voi olla suhteellisen suuria määriä emästä häiritsemättä menetelmää. Seller tutkimusryhmineen suosittelee artikkelissaan, ettei emäspitoisuus liuoksessa kuitenkaan tulisi ylittää 0,1 M ¹⁹.

Menetelmää häiritsevät esimerkiksi fluoridi-ionit, jotka voivat helposti muodostaa reaktiossa stabiilin titaaniheksafluoridi-ionin TiF_6^{2-} . Menetelmä on kuitenkin suhteellisen vapaa häiriöistä, ja vaikuttaa olevan sopiva vetyperoksidin määrittämiseen kompleksoivien ja pelkistävien aineiden läsnä ollessa reaktiossa ¹⁹. Kaliumtitaani(IV)oksalaatin haittana on reaktiossa vetyperoksidin kanssa syntyvä titaani-ioni, joka on raskasmetallia ja haitallista ympäristölle ²⁰.

3.2. Titrimetrinen määrittely

3.2.1. Permanganaattimenetelmä

Menetelmässä permanganaatti-ioni pelkistetään vetyperoksidilla. Menetelmän stoikiometria on esitetty alla olevassa reaktioyhtälössä 11



Menetelmän määrittelyraja vetyperoksidille on välillä 0,25–70 massaprosenttia ¹ Visuaalisen värin tarkkailun vuoksi menetelmän tarkkuus on rajoittunut ¹⁵. Permanganaatin titrauksessa on raportoitu monia muunnelmia, mutta tutkimuksessa Bright tutkimusryhmineen raportoidaan kohtuullisesti eroavien menetelmien eronneen toisistaan vain 0,2 %²¹. Titraus suoritetaan happamissa olosuhteissa. Vetyperoksidiliuosta titrataan, kunnes saavutetaan haluttu vaaleanpunainen väri ¹⁵. Menetelmän haittana on permanganaatin mahdollinen reagoiminen sekä orgaanisten että epäorgaanisten yhdisteiden kanssa ¹. Yksi menetelmän haittana olevista yhdisteistä on Fe²⁺ -ionit, sillä ne voivat muodostaa komplekseja permanganaatin kanssa. Permanganaattititraus on yksi vetyhydroksidin määrittelyksen käytetyimmistä menetelmistä ¹⁷.

3.2.2. Jodometrinen menetelmä

Jodidi-ioni on mahdollista hapettaa kvantitatiivisesti jodiksi vesiliuoksessa olevan vetyperoksidin avulla. Reaktio tapahtuu happamassa olosuhteissa, liuoksen pH:n ollessa 4. Menetelmän määrittelyraja on 0,1–6 massaprosenttia. Reaktioyhtälö on sama kuin spektrofotometrisessä analyysimenetelmässä (yhtälö 7).

Happi hapettaa jodidi-ionin, mikäli liuoksen pH on alle kahden, muodostaen tällöin häiriön. Tämän vuoksi liuos on puskuroitu pH 4. Tällöin reaktio on kuitenkin verrattain hidas ja tarvitsee apua ammoniummolybdaattiliuokselta, joka toimii reaktiossa katalyyttinä. Ammoniummolybdaattiliuos tekee reaktiosta lähes välittömän, mutta lisäksi se nopeuttaa ilmakehän jodivetyhapon hapettumista^{22 23}. Alla olevassa reaktioyhtälössä 12 on esitetty jodin titraus natriumtiosulfaatilla ¹.

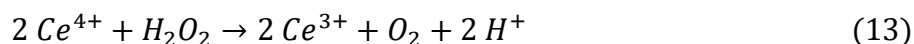


Jodin ja natriumtiosulfaatin välisestä titrauksesta saatu liuos on väriltään haalean keltainen. Tärkkelyksen lisääminen indikaattoriksi, muodostaa tummansinisen värin, joka muuttuu värittömäksi titrauksen päätepisteessä. Tärkkelys lisätään titrauksen loppupuolella, jotta voidaan välttää liukenemattomien yhdisteiden muodostumista jodin ja tärkkelyksen välille ¹
²². Jodi-peroksidiliuosta tulee säilyttää pimeässä noin 15 minuutin ajan ennen titrauksen aloittamista.

Jodometrisen menetelmän etuna on, että jotkut kemikaalit, kuten glyseroli, boorihappo, ja salisyylihappo, vaikuttavat vähemmän tuloksen tarkkuuteen kuin käytettäessä esimerkiksi permanganaattimenetelmää ^{1,23}.

3.2.3. Ceriumsulfaattimenetelmä

Menetelmässä vetyperoksidin pitoisuus määritetään titraamalla vetyperoksidi ceriumsulfaatilla ($Ce(SO_4)_2$). Titrauksessa cerium(IV) pelkistyy cerium(III) vetyperoksidin läsnä ollessa happamissa olosuhteissa. Menetelmän määrittäysraja toimii välillä 1–13 massaprosenttia ¹. Reaktio on esitetty alla olevassa reaktioyhtälössä ¹³



Titrauksessa voidaan käyttää indikaattorina ferriinia tai N-fenyyliaantraniilihappoa ²³. Vetyperoksidin titraus ceriumsulfaatilla on tarkka liuksissa, jotka ovat kohtalaisesti happamoituja suolahapolla, rikkihapolla, typpihapolla tai etikkahapolla ²⁴.

4. ANALYYSIMENETELMIEN TARKKUUS JA SUORITUSKYKY

Spektrofotometrinen analyysimenetelmien koonti on esitetty taulukossa 1. Taulukossa 1 on esitettyinä eri spektrofotometrinen analyysimenetelmien määrittämisraajat, reaktiomekanismit, mittausaallonpituus sekä suorituskyvyn arviointi.

Taulukko 1. Spektrometriset analyysimenetelmät taulukoituna.

Menetelmä	Määrittysraja (mg/l)	Reaktiomekanismi	Mittausaallonpituus	Suorituskyvyn arviointi
Dimetyyli-fenantroliini-kompleksimenetelmä	0,03–10 (1 µmol/l)	Kupari(II)-ionin pelkistyminen ja kupari-DMP-kompleksin muodostuminen	454 nm	pH arvon tulee olla välillä 5–9. Stabiili väri. DMP-kompleksin perklooraatti voi saostua suurissa pitoisuuksissa; . Pienet kloorin jäännökset (alle 0,8 mg/l), Oksalaatti, formiaatti, aminohapot, 1,10-fenantroliini sekä 1,1-bipyridiini eivät häirinneet menetelmää kohtalaisissa pitoisuuksissa (alle 0,01 mol/l)
Dietyylifenyleeni-diamiinin hapetukseen perustuva menetelmä	0,02	Perustuu DPD:n hapetukseen vetyperoksidilla peroksidaasientsyymi katalyytin läsnä ollessa.	510 nm ja 551 nm	Herkkä kloorin ja muille hapettimille niiden ollessa läsnä reaktiossa. Väri ei ole pysyvä
Leukokristalliviolettimenetelmä	0,02	Leukokristallivioletin hapettaminen vetyperoksidilla asetaattipuskurin ja piparjuuriperoksidaasiliuoksen (HRP) läsnä ollessa reaktiossa	596 nm	Peroksidaasin käyttö menetelmässä nopeuttaa reaktiota alhaisissa pitoisuuksissa ja antaa reaktiolle hyvän selektiivisyyden. Väri kehittyy hitaasti. Pintavesissä menetelmä mahdollista kalibroida vain suurempiin vetyperoksidin pitoisuuksiin kuin 0,1 µM. Cerium(IV) häiritsee määritystä.
Jodometrinen menetelmä	0,05	Jodi-ioni hapetetaan jodiksi puskuroidun ammoniummolybdaatin ollessa reaktiossa katalyyttinä.	351 nm	Mitattava lähes välittömästi pimeässä olon jälkeen. pH arvon tulee olla lähellä neutraalia. Adeniinin, valiinin ja tyroksoenin havaittiin häiritsevän menetelmää. Suurin epävarmuus vetyperoksidin reaktio käytettävän puskuriliuoksen kanssa.
Peroksivanadiini-menetelmä	4	Vanadiini(V) pelkistäminen vetyperoksidilla	450 nm	Korkea määritysraja, suhteellisen vapaa häiriöistä, Fe ²⁺ sekä CO ₃ ²⁻ häiritsevät menetelmää. Pysyy stabiilina pitkään ennen mittausta.
Titaanimenetelmä	0,1 (titaani(IV)-oksalaatti)	Titaani-ionin reaktio vetyperoksidin kanssa. Muodostuu peroksititaani kompleksi	400 nm	Fluoridi-ionit häiritsevät menetelmää

Alhaisimmat määrittämissrajat vetyperoksidille löytyvät leukokristalliviolettimenetelmästä ja dietyylifenyleenidiamiinin (DPD) hapetukseen perustuvasta menetelmästä. Näiden menetelmien määrittämissraja on 0,02 mg/l. Taulukosta 1 nähdään myös, että peroksidivaniidiini menetelmällä on spektrofotometrisistä menetelmistä korkein määrittämissraja. Toisaalta peroksidivaniidiini menetelmällä on suhteellisen vähän häiriötä ja liuos pysyy stabiilina pitkään.

Spektrofotometrisen määrittämissksen häiriötekijöihin eri menetelmissä kuuluvat mahdollisten ionien häirintä reaktion aikana, stabiilisuuden lyhytaikaisuus, mahdollinen tietty pH alue, ja väri ei välttämättä osassa menetelmissä pysyvä. Kirjallisuudessa oli lueteltu eri määrä häiriötekijöitä menetelmästä riippuen.

Bader tutkimusryhmineen vertasi dietyylifenyleenidiamiinin hapetukseen perustuvaa menetelmää leukokristallivioletti menetelmään. Näin oli mahdollista tehdä, sillä leukokristallivioletin ja dietyylifenyleenidiamiinin hapetus ovat keskenään verrattavissa. Tutkimusryhmä totesi leukokristallivioletti menetelmän olevan epäluotettavampi vetyperoksidin määrittämissksessä, sekä kalibrointikertoimien että muiden pintavesissä olevien substraattien aiheuttaman häiriöiden suhteen ¹².

Titrimetriset analyysimenetelmien koonti on esitettyinä taulukossa 2. Taulukossa 2 on esitettyinä eri titrimetristen analyysimenetelmien määrittämissrajat, reaktiomekanismit sekä suorituskyvyn arvioinnit.

Taulukko 2. Titrimetriset analyysimenetelmät

Menetelmä	määritysraja (m-%)	Reaktiomekanismi	Suorituskyvyn arviointi
Permanganaatti menetelmä	0,25–70	Permanganaatti titrataan vetyperoksidilla	Permanganaatti voi reagoida orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden kanssa. Titraus suoritetaan happamissa olosuhteissa
Jodometrinen menetelmä	0,1–6	Jodi-ioni hapetetaan jodiksi vesiliuoksessa olevan vetyperoksidin avulla. Katalyyttinä toimii ammoniummolybdaattiliuos	Glyseroli, boorihappo ja salisyylihappo vaikuttavat tuloksen tarkkuuteen hieman
Ceriumsulfaatti menetelmä	1–13	Vetyperoksidi titrataan ceriumsulfaatilla	Tarkka kohtalaisesti happamoituneissa liuoksissa

Titrimetrisiä analyysimenetelmiä katsottaessa taulukosta 2, huomataan jodometrisen menetelmän sopivan parhaiten alhaisille massaprosenteille. Toisaalta myös permanganaatti menetelmä sopii alhaisille massaprosenteille. Suurin sopiva määritysväli titrimetrisessä määrityksessä on permanganaatti menetelmällä, sen soveltuessa 70 massaprosenttiin asti, kun toiseksi tuleva ceriumsulfaatti menetelmä soveltuu välille 1–13 massaprosenttia.

Kirjallisuudessa ei löytynyt mainintoja ceriumsulfaatti menetelmän mahdollisista häiriötekijöistä. Sen sijaan permanganaatti menetelmään häiriötekijöistä löytyi kirjallisuutta huomattavasti enemmän.

5. YHTEENVETO

Vetyperoksidin hajoamisen seuraamiseksi olevista analyysimenetelmistä seurattiin spektrofotometriaa ja titrimetriä. Spektrofotometrinen menetelmä perustana on käytettävän reagenssin hapetus tai pelkistys vetyperoksidilla, jolloin liuokseen muodostuneen värin absorbanssi voidaan mitata. Spektrofotometrisistä analyysimenetelmistä seurattiin dimetyylifenantroliinikompleksimenetelmää, dietyylifenyleenidiamiinin hapetukseen perustuvaa menetelmää, leukokristalliviolettimenetelmää, jodometristä menetelmää, peroksyivanadiinimenetelmää sekä titaanimenetelmää. Vetyperoksidi voidaan määrittää spektrofotometrisillä menetelmillä mikrogrammojen tarkkuudella litrassa. Spektrofotometrisistä analyysimenetelmistä käyttökelpoisin määritysrajojen puitteissa on dietyylifenyleenidiamiinin hapetukseen perustuvaa menetelmä ja leukokristalliviolettimenetelmä, niiden määritysrajojen ollessa 0,02 mg/l.

Titrimetriset menetelmät perustuvat vetyperoksidin titraamiseen käytettävällä reagenssilla mahdollisten katalyyttien läsnä ollessa reaktiossa. Työssä tutkittuja titrimetrisiä menetelmiä ovat permanganaattimenetelmä, jodometrinen menetelmä sekä ceriumsulfaattimenetelmä. Titrimetrisistä analyysimenetelmistä käyttökelpoisin määritysrajojen puitteissa on permanganaattimenetelmä, sen määritysrajan ollessa laajin eli 0,25–70 m-%.

Kirjallisuudesta löytyi vaihtelevasti tietoa spektrofotometrinen ja titrimetrinen menetelmien häiriötekijöistä. Häiriötekijöihin lukeutuvat esimerkiksi ionien vaikutuksen reaktioon, värin kehittyminen, ja liuoksen mahdollinen lyhtyaikainen stabiilisuus.

6. VIITTEET

1. Brandhuber, P. J.; Korshin, G. Methods for the Detection of Residual Concentrations of Hydrogen Peroxide in Advanced Oxidation Processes. Watereuse Foundation **2009**.
2. Stasinakis, A. S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment. Global NEST Journal **2013**, 10, 376-385.
3. Andreozzi, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis today **1999**, 53, 51-59.
4. Miklos, D. B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K. G.; Drewes, J. E.; Hübner, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. Water Res. **2018**, 139, 118-131.
5. Duprez, D.; Cavani, F. Handbook Of Advanced Methods And Processes In Oxidation Catalysis: From Laboratory To Industry; Imperial College Press: London, 2014.
6. Márquez, J. J. R.; Sillanpää, M.; Levchuk, I. Application of Catalytic Wet Peroxide Oxidation for Industrial and Urban Wastewater Treatment: A Review. Catalysts **2018**, 8.
7. Marczenko, Z.; Balcerzak, M.; Kloczko, E. Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis; Elsevier Science: 2000; pp 528.
8. Swinehart, D. F. The Beer-Lambert Law. J. Chem. Educ. **1962**, 39, 333.
9. Mayerhöfer, T. G.; Pahlow, S.; Popp, J. The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure. ChemPhysChem **2020**, 21, 2029-2046.
10. Mottola, H. A.; Simpson, B. E.; Gorin, G. Absorptiometric determination of hydrogen peroxide in submicrogram amounts with leuco crystal violet and peroxidase as catalyst. Analytical Chemistry **1970**, 42, 410-411.

11. Baga, A. N.; Johnson, G. R.; Nazhat, N. B.; Saadalla-Nazhat, R. A. a Simple Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide at Low Concentrations in Aqueous Solution. *Analytica chimica acta* **1988**, 204, 349-353.
12. Bader, H.; Sturzenegger, V.; Hoigné, J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). *Water Res.* **1988**, 22, 1109-1115.
13. Gordon, G.; Cooper, W. J.; Rice, R. G.; Pacey, G. E. Methods of Measuring Disinfectant Residuals. **1988**, 94-108.
14. Bramble, S. K. Deep red to near infrared (NIR) fluorescence of gentian violet-treated latent prints. *Journal of forensic identification* **2000**, 50, 33.
15. Klassen, N. V. H₂O₂ Determination by the I₃⁻ Method and by KMnO₄ Titration. *Anal. Chem. (Wash.)* **1994**, 66, 2921-2925.
16. Nogueira, R. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta (Oxford)* **2005**, 66, 86-91.
17. Rubio-Clemente, A.; Cardona, A.; Chica, E.; Peñuela, G. A. Sensitive spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in aqueous samples from advanced oxidation processes: Evaluation of possible interferences. *Afinidad [online]* **2017**, 74, 161-168.
18. Eisenberg, G. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Industrial & engineering chemistry. Analytical edition* **1943**, 15, 327-328.
19. Sellers, R. M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium(IV) oxalate. *Analyst (London)* **1980**, 105, 950.
20. Wang, D.; Qiu, S.; Wang, M.; Pan, S.; Ma, H.; Zou, J. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in water by oxidative decolorization of azo dyes using Fenton system. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* **2019**, 221.

21. Fowler Robert, M.; Bright Harry, A. Standardization of Permanganate solutions with sodium oxalate . National Bureau of Standards **1935**, 15, 493-501.
22. Kieber, R. J. Two-method verification of hydrogen peroxide determinations in natural waters. Anal. Chem. (Wash.) **1986**, 58, 2312-2315.
23. Vogel, A. I.; Jeffery, G. H. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis; Longman scientific & technical: Harlow, 1989; , pp 877.
24. Furman, N. H. Applications of Ceric Sulfate in Volumetric Analysis. VI. Oxidation of Hydrogen Peroxide by Ceric Sulfate. Indirect Determination of Lead. J. Am. Chem. Soc. **1929**, 51, 1449-1453.