

Minna Ketola

ENERGIA- JA YMPÄRISTÖLABORATORION
ANALYYSIMENETELMIEN KEHITTÄMINEN

Energia- ja ympäristötekniikan koulutusohjelma
2020

ENERGIA- JA YMPÄRISTÖLABORATORION ANALYYSIMENETELMIEN KEHITTÄMINEN

Ketola, Minna
Satakunnan ammattikorkeakoulu
Energia- ja ympäristötekniikan koulutusohjelma
Toukokuu 2020
Ohjaaja: Hannelius, Timo
Sivumäärä: 63
Liitteitä: 2

Asiasanat: analyysi, elektrolyysi, spektrofotometri, analyysilaitteet, pommikalometri

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyössä tarkistettiin ja luotiin uusia työohjeita opiskelijoille ympäristölaboratoriossa. Työssä käsiteltiin mm. näytteenottoa, spektrometrisia ja titrimetrisia analyysejä

Työn aikana käytettiin laitteistoja, joita opiskelijat tulevat laboratoriokursseilla käyttämään, kuten liekkiatomiasorptiospektrometri, pommikalometri ja spektrofotometri. Opinnäytteen aikana tutustuttiin myös laitteisiin joita kannattaa hyödyntää opetuksessa, kuten typpianalyysilaitteet ja IR-spektrometri.

Työohjeita laatiessa analyysit testattiin, tarvittavat korjaukset tehtiin ja niiden pohjalta syntyivät uudet työohjeet opiskelijoille. Myös täysin uusia työohjeita laadittiin, esim. lämpöarvon määrittäminen pommikalometrilla ja tetraammiinikupari(II)sulfaatin visuaalinen määrittäminen.

Energia- ja ympäristölaboratorioon mahtuu yhteensä kuusi työparia työskentelemään samanaikaisesti. Laboratorion käyttöastetta voi lisätä, sillä laboratoriossa on meneillään vain yksi laboratoriokurssi. Tarkistettujen analyysien tulokset eivät paljoa poikkea kirjallisuusarvoista ja ne tulokset, joita ei vertailtu kirjallisuusarvoihin pysyvät hyvin teoreettisissa lukemissa.

DEVELOPMENT OF CHEMICAL ANALYSIS IN ENERGY AND ENVIRONMENTAL LABORATORY

Ketola, Minna

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in energy and environmental engineering

May 2020

Supervisor: Hannelius, Timo

Number of pages: 63

Appendices: 2

Keywords: analysis, electrolysis, spectrophotometer, instruments, bomb calorimetry

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to evaluate and create new work instructions concerning the Satakunta university of applied sciences environmental laboratory. The most essential methods, such as spectrometry and titration were explained and used.

Students are going to use the same laboratory equipment, which were tested in this thesis. For the instance the following equipment were used: flame atomic absorption spectrometer, bomb calorimeter and UV-spectrophotometer. During the thesis an IR-spectrometer and a nitrogen analyzer were also inspected.

While making the work instructions the corresponding analyzes were inspected and necessary corrections were made. Completely new work instructions were made to heat value measurement and visual detection of tetra-amine sulphate.

Six work pairs can work simultaneously in the Energy and Environmental laboratory. The utilization degree of the laboratory can be increased, since there is only one course currently using the space. The results don't vary much from the correct values and the ones that weren't compared to the literature values were well within theoretical values.

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	5
2	KÄSITTEET	6
2.1	Mitä näytteenotolla tarkoitetaan ja miten se määritellään?.....	6
2.2	Ioninvaihto	8
2.3	Spektrometria	11
2.4	Titrimetria	12
2.5	Saostus	15
2.6	Elektrolyysi	17
2.7	COD _{Mn}	19
2.8	Liukoisuustulo.....	20
3	ENERGIA- JA YMPÄRISTÖLABORATORIO	21
3.1	Yleistä tietoa	21
3.2	Liekkiatomiabsorptiospektrofotometri (FAAS).....	21
3.3	Pommikalorimetri	25
3.4	UV/VIS Spektrofotometri	27
3.5	Kjeltec 8100-typianalysaattori	30
3.6	Alpha IR-spektrometri	31
4	LABORATORIOTYÖT	32
4.1	Ympäristölaboratoriotyöt.....	32
4.1.1	Kaliumpermanganaattiluvun määrittäminen (KMnO ₄ -luku).....	32
4.1.2	Johtokykytitraus	35
4.1.3	Etikkahapon adsorptio aktiivihiileen	41
4.1.4	Happo-emäs titraus	44
4.1.5	Kuparin elektrolyysi	46
4.1.6	Pommikalorimetrinen määrittäminen	49
4.2	Muut laboratoriotyöt	53
4.2.1	Metallien jännitesarja	54
4.2.2	Parranajokoneenterän rautapitoisuuden määrittäminen.....	56
4.2.3	Kalsiumhydroksidin liukoisuustulon määrittäminen	57
4.2.4	Gravimetrinen määrittäminen	58
4.2.5	Tetra-ammiinikupari(II)sulfaatti.....	61
5	JOHTOPÄÄTÖKSET	62
	LÄHTEET	63
	LIITTEET	

1 JOHDANTO

Työn tavoitteena oli selvittää Satakunnan ammattikorkeakoulun energia- ja ympäristölaboratorion käytettävissä ja suunnitteilla olevien laboratoriotöiden soveltuvuutta oppilastöihin. Tässä opinnäytetyössä käsitellään Satakunnan ammattikorkeakoulun energia- ja ympäristölaboratoriossa suoritettavia analyysejä sekä avataan keskeisimpiä käsitteitä koskien oppilastöitä.

Keskeisimpiä aihepiirejä töissä olivat näytteenotto, spektrometria, titrimetria, saostus, COD_{Mn} sekä liukoisuustulo. Työssä tarkastellaan edellä mainittuja käsitteitä ja käydään läpi keskeisimpiä laboratoriolaitteita ja niiden toimintaperiaatteita.

Energia- ja ympäristölaboratoriossa järjestetään tällä hetkellä yksi laboratoriotyökurssi vuodessa, sen lisäksi laboratoriota käyttävät koululaisryhmät. Laboratorion käyttöastetta voidaan helposti nostaa, sillä tila on muuten käytännössä käyttämättömänä. Laboratoriossa on tilaa enintään kuudelle työparille, jos yksi pari työskentelee liekkiatomiabsorptiospektrometrillä joka on sijoitettu kemikaalivarastoon. Itse laboratorion puolella mahtuu neljä paria työskentelemään.

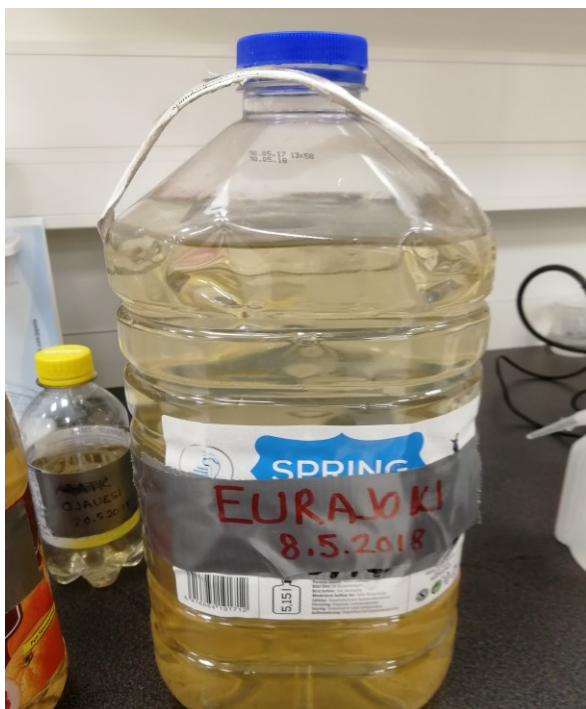
2 KÄSITTEET

Tässä luvussa avataan yleisimpiä käsitteitä, joita käsitellään tekstissä. Avattaviin käsitteisiin kuuluu mm. näytteenotto, spektrometria sekä COD_{Mn}.

2.1 Mitä näytteenotolla tarkoitetaan ja miten se määritellään?

Analyysitulosten luotettavuuden kannalta näytteenotto on erittäin tärkeä vaihe. Mikäli näytteenotossa on tehty virhe, on analyysin tulos väärä vaikka analyysi itsessään olisikin tehty oikein. Näytteenoton virheitä ja puutteita eivät korjaa vaiheet, jotka on tehty näytteenoton jälkeen. Näyte, joka vastaa koko tutkittavaa aineistoa on ihanteellinen; kuten kuvassa 1 oleva vesinäyte. Tutkittavan aineiston ollessa pieni, voidaan koko näyte homogenoida ja ottaa liuoksesta tai massasta tarvittava määrä analyysiä varten. Näytteenotossa mahdollisia virheitä voi tulla, jos näyte likaantuu, näytteenottotapa on virheellinen, näytteellä on väärä jatkokäsittely, väärä tai epäedustava valinta näytteenottopaikalle. /1/.

Nyrkkisääntönä voidaan pitää, että näytettä otettaessa näytepullo huuhdellaan tutkittavalla aineella vähintään kerran, jotta mahdolliset epäpuhtaudet näytteenottoastiasissa eivät aiheuta virheellisiä tuloksia analyysiä suoritettaessa. Näytettä otettaessa on muistettava, että näytteenoton aikana ei paljain käsin saa koskea näytteenottopullon suuosaan tai korkin sisäpintaan epäpuhtauksien minimoimiseksi. Näytettä otetaan pulloon niin, että pulloon jää pienimuotoinen ilmatila ja näytteen ottamisen jälkeen pullo suljetaan välittömästi.



Kuva 1 Joesta otettu vesinäyte kemiallisia analyysejä varten. Näyte voidaan ottaa myös muoviasiaan, jos ei näytteestä aiota tehdä mikrobiologisia määrittäyksiä tai siltä ei vaadita steriilejä olosuhteita.

Järvivedestä näytteenotto tapahtuu steriilillä näytteenottopullolla noin 30cm syvyydeltä pinnasta. Jotta voidaan varmistua näytteen luotettavuudesta, pyritään näyte ottamaan mahdollisimman syvältä, sillä järviveden pintavesi vaihtuu tuulen vaikutuksesta.

Jokivedestä näytteenotto tapahtuu steriilillä näytteenottopullolla noin 30cm syvyydestä joen pinnasta. Luotettavuuden varmistamiseksi näyte otetaan ideaalitilanteessa pystyasennossa. Mikäli joen virtaus on suuri, tulee näyte ottaa myötävirtauksesta, jotta näyte on tasalaatuinen.

2.2 Ioninvaihto

Ioninvaihdon teknisen hyötykäytön katsotaan alkaneen vuonna 1905, kun saksalainen kemisti R. Gans pehmensi vettä ensimmäisen kerran. Hän ajoi kovaa vettä kolonnin läpi, joka oli täytetty maaperästä löytyvällä natriumsilikaatilla. Kolonnissa käynnistyi tiedettävästi ensimmäinen ioninvaihtoprosessi, jossa kovuudesta vastuussa olevat kalsium- ja magnesiumsuolojen kationit vaihtuivat natriumiin jonka tuloksena syntyi pehmeämpää vettä. Ioninvaihtosyklin R. Gans täydensi uusiuttamalla alumiinisilikaatin natriumkloridilla. Nykypäivänä alumiinisilikaattia käytetään harvoin, vaikka termi zeoliitin pehmentäjä on edelleen käytetty kationin vaihtoprosessissa. /5/.

Ioninvaihtohartseja on olemassa neljää erilaista päätyyppiä: vahvoja ja heikkoja kationin-vaihtajia sekä vahvoja ja heikkoja anioninvaihtajia. Vahvat kationinvaihtajat ovat toimivia raskasmetallien (kuten Fe, Cd, Ag, Au ja Hg) poistajia. Heikot kationinvaihtajat sopivat hyvin orgaanisten emästen poistamiseen. Vahvat anioninvaihtajat ovat hydroksidimuodossa, ja ne poistavat kaikki mineraalihapot, mukaan lukien heikot hapot, kuten boori- ja piihapon. Heikko anioninvaihtaja poistaa vain vahvat mineraalihapot kuten suola-, rikki- ja typpihapot. Sovelluksesta riippuen voidaan käyttää anionin- tai kationinvaihtajia yksinään tai erilaisina yhdistelminä. Edellä mainittujen neljän päätyypin lisäksi on nykyisin olemassa suuri joukko spesifisiä ioninvaihtajia, joiden spesifisyys on seurausta niiden rakenteeseen kuuluvista selektiivisistä kelatoivista ryhmistä. Ioninvaihtohartsi voi olla rakenteeltaan joko luonnollinen tai synteettinen. Synteettistenhartsien etuna on suuri kapasiteetti, hyvä kemiallinen ja mekaaninen kestävyys, luonnonhartsien taas yleensä edullinen hinta ja tuotteen biohajoavuus.

Ioninvaihtimina toimivat muun muassa luonnosta peräisin olevat orgaaniset aineet, synteettiset orgaaniset hartsit, nestemäiset ioninvaihtajat, synteettisesti tuotetut epäorgaaniset aineet ja synteettisesti tuotetut orgaaniset aineet. Ioninvaihtimissa käytetty hartsi on tavallisesti pallomaista raetta ja halkaisija voi vaihdella 0,04mm sekä 1mm välillä. Halkaisijaltaan 1mm:n rae sisältää jopa 10^{18} aktiivista adsorptiopaikkaa. Ioninvaihtohartsilla on rajallinen kyky vaihtaa ioneja ja rajan tullessa vastaan hartsit regeneroidaan eli elvytetään käyttäen vahvaa happoa. Elvytys tapahtuu vastavirtamenetelmällä. /6/.

Vastavirtamenetelmässä vahvaa happoa pumpataan ioninvaihtimen lävitse vastavirtaan tulosuuntaan nähden, jolloin hartsit saadaan elvytettyä. Menetelmässä poistetaan hartseihin kiinnittyneet metalli-ionit, kuten Na^+ , Mg^{2+} ja Ca^{2+} . Metallionit korvataan vetyioneilla, jolloin ionivaihdettu vesi happamoituu. Epämetalli-ionit kuten Cl^- ja SO_4^{2-} korvataan hydroksyyli-ioneilla samalla menetelmällä, jolloin puolestaan hapan vesi neutraloituu reaktioyhtälön (1) mukaisesti. /6/. Pesuhappo ohjataan metalli-ioneineen sekä epämetalli-ioneineen omaan tankkiinsa. Tankin pesuhappo on vaihdettava tietyin väliajoin.



Kuvassa 2 on oppilaitoksen laboratorion ioninvaihtaja joka on yksialustainen eli sekaioninvaihdin, jossa kationin- ja anioninvaihtohartsit ovat keskenään sekoittuneena samassa säiliössä.



Kuva 2 Oppilaitoksen yksialustainen ioninvaihtaja.

2.3 Spektrometria

Termiä spektrometria voidaan käyttää silloin kun, erilaiset analyysitekniikat perustuvat mittauksiin. Kreikan sana *metron* tarkoittaa sanaa *mitata*. Spektroskopia tarkoittaa samaa asiaa kuin spektrometria ja vanhemmassa kirjallisuudessa sanaan saattaa törmätä. Spektroskopia sanana viittaa Kreikan kielen sanaan *skopeion*, joka käännettynä tarkoittaa sanaa *katsoa* ja näin viittaa spektrin katsomiseen. /1/

Spektrometria tutkii aineen sekä säteilyn välistä transaktiota, joita säätelevät kvanttimekaniikan lait. Spektrometrisissä menetelmissä valon emissio tai absorptio on verrannollinen näytteessä olevan aineen pitoisuuteen tai määrään.

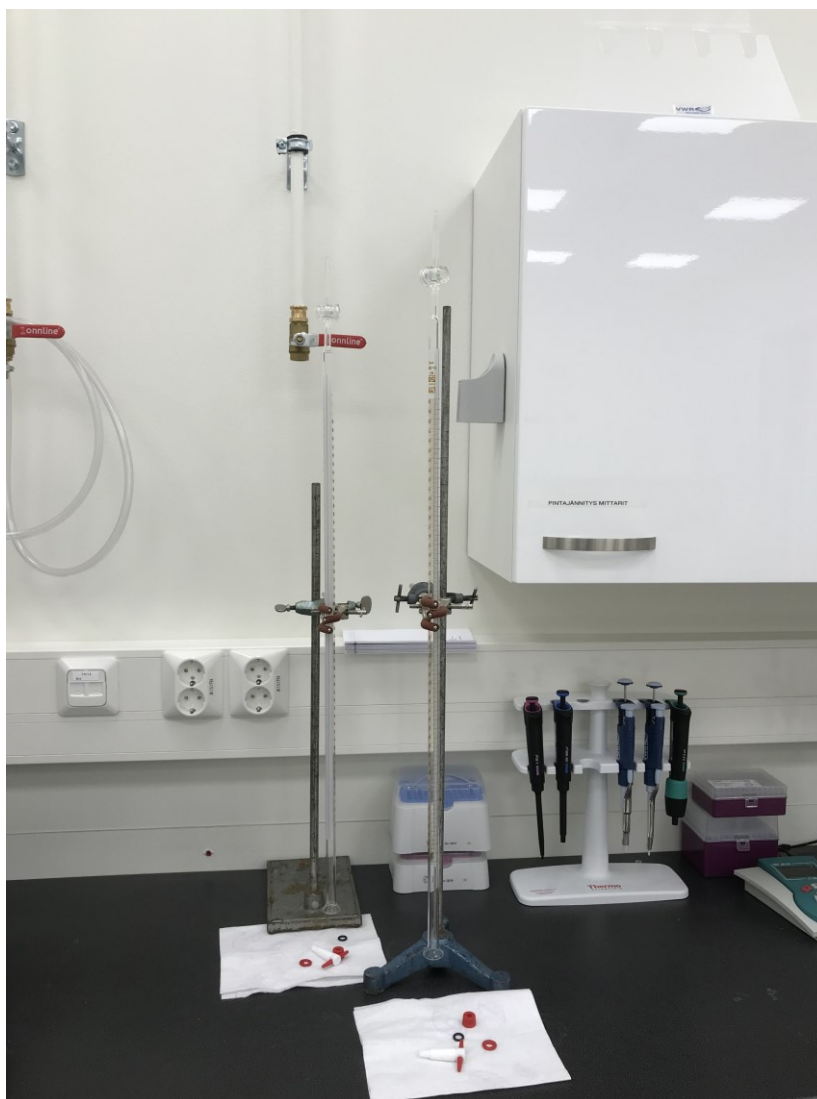
Atomi ei perustilassaan lähetä säteilyä, sillä sen energia on nollassa. Energiatilan muuntaminen vaatii tietyn suuruisen kvantin eli energia-annoksen. Absorptiossa atomi muuntuu perustilastaan korkeammalle energiatasolle eli virittyy. Jotta absorptiota voi tapahtua, pitää säteilyn olla tismalleen yhtä suuri kuin perustilan ja virittyneen tilan energiaero. Absorption jälkeen atomi tai molekyyli on virittynyt. Absorption voidaan katsoa olevan energian siirtoa, sillä virittynyt atomi pyrkii takaisin perustilaansa. Käänteinen tapahtuma absorptiolle on nimeltään emissio, jossa atomi luovuttaa ylimääräisen energiansa lämpönä tai valona. /1/.

Spektrometrinen analyysin vaiheet ovat seuraavat: Laboratorioon tuodaan näyte, joka käsitellään haluttuun muotoon. Yleensä näyte saatetaan nestemäiseen muotoon. Näytteelle valmistetaan vertailustandardit ja niillä kalibroidaan myös spektrometri. Laitteen kalibroinnilla selvitetään tunnetun ainemäärän aiheuttama absorptio tai emissio. Kalibroinnin jälkeen spektrofotometriin syötetään näyte. Tulosten käsittelyssä saaduista mittaustuloksista joko lasketaan näytteen pitoisuus tai vastaavasti piirretään kalibrointikäyrä, jolta luetaan analyysitulokset.

2.4 Titrimetria

Titrimetria eli toiselta nimeltään mitta-analyysi, on mitta-analyyttinen eli volumetrinen analyysimenetelmä. Nimestä voi päätellä, että titrimetrialla saa vastauksen kysymyksiin kuinka paljon tunnettua ainetta on näytteessä ja mikä on sen pitoisuus.

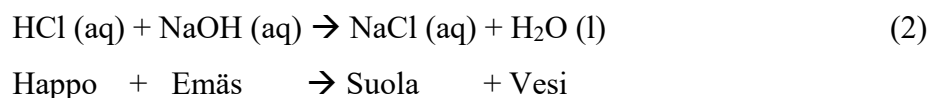
Titrausprosessia varten valmistetaan liuoksia, joiden pitoisuus tunnetaan tarkasti ja itse titraus tapahtuu käyttäen byrettiä, (ks. kuva 3). Titrauksella voidaan tehdä mm. seuraavia määrittäyksiä: happo- tai emäsliuoksen pitoisuuden määrittäminen, veden kovuuden määrittäminen sekä ruostumattoman teräksen rautapitoisuuden määrittäminen.



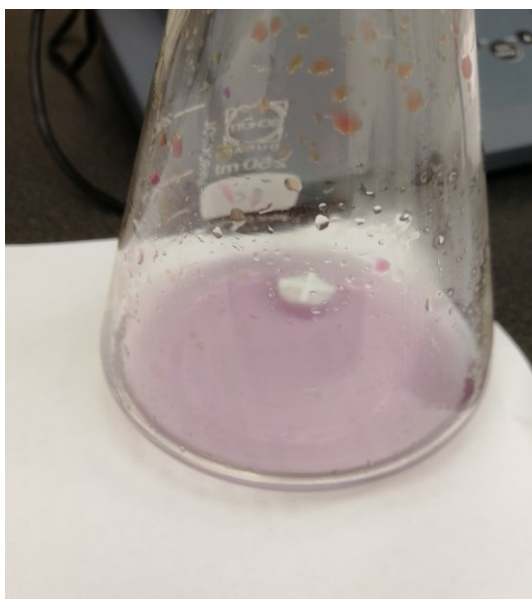
Kuva 3 Statiiviin kiinnitetty byretti.

Titraukset voidaan jakaa reaktiotyyppin mukaisesti neljään erilaiseen kategoriaan: happoemästitraukset, kompleksometriset titraukset, saostustitraukset ja hapettumis-pelkistymistitraukset. /1/.

Titraustyypeistä happoemästitraus on yleisin titraustyyppi. Reaktioyhtälöstä 2 voidaan nähdä, kuinka suolahappo neutraloi natriumhydroksidin muodostaen vettä sekä suolaa:



Happoemästitrausta käytetään yleisimmin happojen ja emäksien määrittämiseen. Yleensä byrettiin laitetaan joko vahvaa happoa tai vahvaa emästä, jolloin ekvivalenttipisteestä (värinvaihdoksesta) tulee terävä ja helposti havaittava. Kun näyte vaihtaa väriä sopivan indikaattorin avulla, on näyte neutraloitunut ja tämä tarkoittaa, että hapon ja emäksen määrät ovat ekvivalenttiset. /1/.



Kuva 4 Neutraloitunut näyte, jossa fenolftaleiini-indikaattori näkyy punaisena.

Kompleksometrisella titrauksella pystytään määrittämään liuoksessa olevien metalli-ionien ainemäärä, massa tai pitoisuus. Tässä titraustyyppissä käytetään yleensä titrausreagenssina EDTA:ta eli etyleenidiamiinitetraetikkahappoa. EDTA muodostaa kompleksin useimpien kaksi- ja kolmearvoisten metalli-ionien kanssa. EDTA ja metalli-ionit reagoivat ainemääräsuhteessa toisiinsa eli yksi molekyyli EDTA:ta sitoo yhden metalli-ionin. /1/.

Liukoisuustasapainoon perustuvaa titrimetristä menetelmää kutsutaan saostustitraukseksi. Titrauksessa pitää huomioida, että heterogeenisten seosten tasapainoreaktiot ovat hitaita ja vaikeuttavat erilaisten titrausmenetelmien soveltamista saostureaktioihin. Etenkin laimeilla liuksilla on saostumien muodostuminen hidasta ja tasapainon saavuttaminen erittäin hidasta ekvivalenttipisteen läheisyydessä. Titrauksen päätepiste tulee todeta nopeasti ja varmasti, mikä rajoittaa saostustitrauksen käyttöä. Saostustitrauksessa usein käytetään takaisintitrausta, jossa reagenssiylimäärä titrataan takaisin ekvivalenttipisteeseensä. Ongelmia saostustitrauksessa voi aiheuttaa myös kersaostuminen eli saostumisen yhteydessä saostuu epäpuhtauksia, jotka muuten olisivat liukoisia. Lopputulokseen saattaa vaikuttaa myös lämpötila, pH, liuoksessa olevat vieraat ionit ja niiden pitoisuus sekä nopeus, jolla mittaliuosta lisätään. /1/.

Hapettumis-pelkistymisreaktioita voidaan hyödyntää myös titrauksissa. Hapettavalla reagenssilla voidaan titraamaan pelkistyvää reagenssia ja pelkistävällä reagenssilla voidaan titrata hapettuvaa ainetta. Hapettavana aineena voidaan käyttää esim. kaliumpermanganaatin (KMnO_4) tai kaliumdikromaatin ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) vesiliuosta. Kun pelkistävää reagenssia ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) on läsnä happamien liuosten permanganaatissa, liuoksessa oleva mangaani pelkistyy kahden arvoiseksi Mn^{2+} -ioniksi, kuten reaktiosta 3 voidaan todeta:



Permanganaatti-ioni on väriltään voimakkaan violetti ja Mn^{2+} -ioni on väritön. Ennen ekvivalenttipistettä permanganaatin violetti väri häviää ja kun pelkistävä aine näytteessä on kulunut loppuun, jää permanganaatin vaalean violetti väri liuokseen näkyviin. Hapettumis-pelkistymisreaktiota voidaan seurata myös potentiometrisesti. Titrauksen kulku esitetään titrauskäyrän avulla, jossa esitetään hapettumis-pelkistymispotentiaali titratun osan funktiona: $E = f(x)$. Hapetustitrauksessa E kasvaa määrittelyn aikana, mutta pelkistytitrauksessa E alenee. /1/.

2.5 Saostus

Saostuksessa eli gravimetriassa analysoitava aine kiteytetään liuoksesta astian pohjalle käyttäen sopivaa saostavaa reagenssia. Tätä tapahtumaa seuraa ns. induktioperiodi eli liuokseen syntyy pieni kidealkio. Joissain tapauksissa kyseinen periodi on hyvin lyhyt ja kidealkio muodostuu välittömästi, kun liuokseen on lisätty saostava reagenssi. Saostumisen edetessä liuokseen ei juurikaan synny uusia kidealkioita, vaan ensimmäisen kidealkion koko kasvaa. Aluksi kidealkio on hyvin pieni, ettei sitä näe paljain silmin. Saostusolosuhteet tulee valita niin, että saostumasta tulee puhdas ja suurikiteinen, jolloin saostuma on helppo suodattaa ja pestä. Tutkittava aine suodatetaan käyttäen apuna joko imua tai painovoimaa.

Saostumaan voi jäädä epäpuhtauksia, jotka vääristävät tutkittavasta aineesta saatuja analyysituloksia. Tapahtumaa kutsutaan kersaostumiseksi. Niukkaliukoisien yhdisteiden saostuessa ja muodostaessa kiteitä ympäröivästä liuoksesta saostuu epäpuhtauksia, jotka jäävät kiteiden väliin. Kersaostuminen voi johtua pinta-adsorptiosta, okklusiosta tai isomorfisesta sulkeumasta. /1/.

Pinta-adsorptiossa kaikkien saostumien pintaan adsorboituu ioneja. Epäpuhtaudet luovat saostuman pintaan kemiallisen sidoksen ja synnyttävät näin saostuman ympärille joko positiivisen tai negatiivisen sähkökentän. Syntyneen sähkökentän tasaamiseksi liuoksesta siirtyy ioneja, jolla on vastakkainen varaus kuin kemiallisesti sitoutuneella epäpuhtaudella. Epäpuhtauksista eroon pääsemiseksi saostumaa voidaan pestä vedellä tai laimealla elektrolyyttiliuoksella, jotka haihtuvat saostuman kuivuessa. /1/.

Okkluusiossa eli sulkeumassa vieraat ionit adsorboituvat kidealkion pintaan ja jäävät nopeasti kasvavien kiteiden sisään. Kiteiden sisään voi jäädä liuotinta sekä epäpuhtauksia. Epäpuhtaudet jakaantuvat epätasaisesti saostumaan, jolloin kidevirheitä saattaa syntyä. Okklusion aiheuttamaa virhettä ei voi pestä, mutta saostuman voi liuottaa sopivalla hapolla ja uudelleen kiteyttää. /1/.

Isomorfisiksi kutsutaan yhdisteitä, joilla on samantyyppinen kaava ja kiderakenne sekä samankokoiset kiderakenteiden dimensiot. Näissä yhdisteissä ionit voivat korvata toisiaan muodostaen näin sekakiteen. Isomorfinen sulkeuma voidaan parhaiten hävittää poistamalla saostusta häiritsevä ioni ensin. /1/.

Saostuksessa on olemassa vaara jälkisaostukselle, jossa saostuma on kauan kosketuksissa emäliuoksen kanssa saostuman pinnalle alkaa adsorboitumaan vieraita ioneja. Tapahtumaa kutsutaan jälkisaostumiseksi, sillä vieras sakka laskeutuu vasta sen jälkeen, kun haluttu sakka on jo muodostunut. Jälkisaostuman aiheuttama virhe voi olla paljon suurempi kuin keraasaostuman aiheuttama virhe.

Suodattamalla voidaan erottaa kiinteä aine liuoksesta. Suodatukseen käytetään yleensä suppiloa ja suodatinpaperia tai lasisintteriä eli suodatinupokasta. Saostumaa pesemällä voidaan erityisesti pienentää pinta-adsorption aiheuttamaa virhettä. Epäorgaanisten saostumien pesuun käytetään harvoin vettä, vaan yleensä käytetään laimeaa elektrolyyttiliuosta. Pesunestettä käytetään niin vähän kuin mahdollista ja samalla pesunesteellä huuhdotaan myös saostusastiasta viimeiset saostumaripheet.



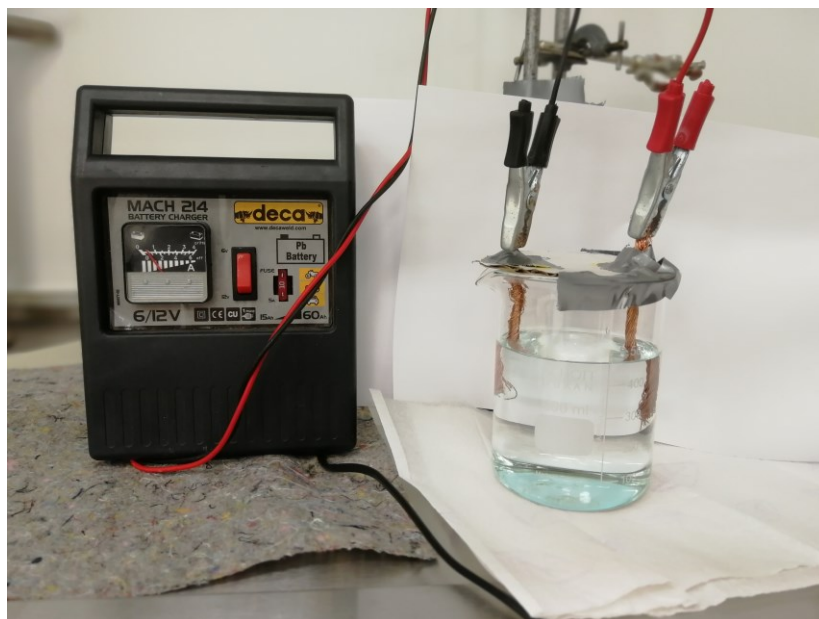
Kuva 5 Näytteen suodatus suppilolla ja suodatinpaperilla.

Saostuma kuivataan lämpökaapissa tunnetun painoisen kellolasin päällä 110°C :n lämpötilassa vähintään 12 tuntia. Kuivumisen jälkeen saostuma kellolaseineen siirretään eksikaattoriin jäähtymään, jonka jälkeen kokonaisuus punnitaan.

2.6 Elektrolyysi

Elektrolyysissä pakotetaan hapetus-pelkistysreaktio tapahtumaan sähkövirran avulla. Tapahtumassa käytetään sähköä johtavaa elektrolyyttiä, joka voi koostua hapon, emäksen tai suolan vesiliuoksesta. Elektrolyysiin vaaditaan yleensä 1-3 V:n jännite.

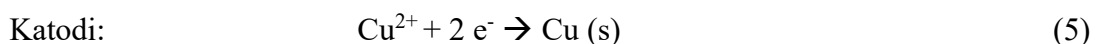
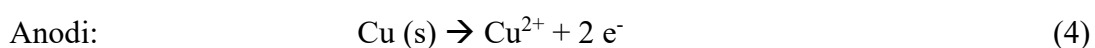
Elektrolyysissä käytetään elektrodipareja, jotka tunnetaan nimillä anodi ja katodi. Katodille johdetaan ulkoisesta virtalähteestä negatiivinen jännite ja anodille vuorostaan positiivinen jännite (ks. kuva 6). Elektrolyytissä olevat positiiviset ionit saadaan näin kulkeutumaan katodille ja vastaavasti negatiiviset ionit anodille. Elektrolyysissä katodilla tapahtuu pelkistyminen ja anodilla hapettuminen.



Kuva 6 Vasemmalta; virtalähde, katodi sekä anodi, elektrolyytinä rikkihappo.

Elektrolyysissä voi vapautua haitallisia kaasuja, kuten anodilta esimerkiksi kloorikaasua (Cl_2) ja katodilta vetykaasua (H_2). Haitalliset kaasut häviävät riittäväällä tuuletuksella. Ympäristölaboratoriossa tehdyssä elektrolyysissä käytössä oli kaksi noin 15cm:n palaa kuorittua sähköjohtoa. Elektrolyytinä käytössä oli kidevedellistä kuparisulfaattiliuosta.

Kuparin elektrolyysissä elektrodireaktiot 4 ja 5 ovat seuraavanlaiset:



Reaktioista voidaan päätellä, että kupari liukenee anodilta liuokseen ja siirtyy elektrolyysissä katodille. Anodi kuluu elektrolyysin aikana ja katodi paksuuntuu puhtaan kertyneen kuparin ansiosta.

2.7 COD_{Mn}

Lyhenne COD tulee sanoista Chemical Oxygen Demand ja tarkoittaa kemiallista hapenkulutusta, lyhenteen perässä oleva Mn puolestaan viittaa permanganaatti-ioniin. Permanganaattiluku ja COD_{Mn} tarkoittavat samaa asiaa. COD_{Mn} mittaa orgaanisten aineiden määrää, jotka hapettavat kemiallisesti vedessä. Permanganaatti-iona (MnO_4^-) käytetään hapettimena, sillä se on vahva hapetin. Orgaanisia aineita vesistöissä voivat olla mm. humus, jätevesi, karjatalouden päästöt tai luonnonhuuhtouma. Laskettu COD_{Mn}-arvo ilmoitetaan tuloksissa mg O₂/L. Lisäksi COD_{Mn}-määritys kuvaa myös veden humusleimaisuutta, sillä määrityksessä hapettuvat osittain myös humusyhdisteet. /2/.

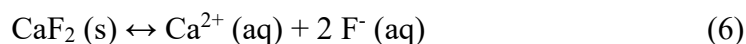
Kemiallisen hapenkulutuksen analyysi tapahtuu analysoimalla tunnettu määrä tutkittavaa näytettä ja vertaamalla sitä nolla näytteeseen. Analysointi suoritetaan titraamalla tutkittava ja nolla näyte esimerkiksi natriumtiosulfaatilla. Nolla näytteellä tarkoitetaan näytteen määrää vastaavaa tilavuutta ionivaihdettua vettä. Jos tarkoituksena ei ole analysoida näytettä heti, voidaan näyte kestävöidä mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen. Kestävöinti tapahtuu siten, että näytteeseen lisätään tietyn konsentraation omaavaa rikkihappoa suhteella 1:100, eli 1 ml tietyn väkevyyistä rikkihappoa 100 ml näytettä kohti. Näytteet voidaan säilyttää väkevöitynä enintään viikon verran, kun ne säilytetään pimeässä ja viileässä paikassa. Kuvassa 7 on luonnonvesistä otettuja näytteitä, joiden värin aiheuttaa orgaaninen aines.



Kuva 7 Luonnonvesistä otettuja näytteitä.

2.8 Liukoisuustulo

Aineen liukoisuudella tarkoitetaan kiinteän aineen pitoisuutta kylläisessä liuoksessa. Liukoisuustulo on luku, josta voidaan päätellä, kuinka paljon kiinteää ainetta voidaan liuottaa johonkin tiettyyn liuottimeen. Liukoisuuteen vaikuttaa mm. lämpötila, liuotin ja liuotettava aine. Esimerkkinä voi käyttää kalsiumfluoridin liukenemista veteen, ks reaktioyhtälö 6:



Reaktioyhtälöstä 6 saadaan liukoisuustulo kaavalla 7:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \quad (7)$$

Kaavassa 7 hakasulkeet kuvaavat konsentraatiota. /3/.

Esimerkiksi:

Selvitetään, kuinka monta moolia CaF_2 -suolaa liukenee yhteen litraan vettä. Moolimassa CaF_2 -suolalle on 78,08 g/mol. Lasketaan kalsiumfluoridille liukoisuustulo 25°C:ssa, kun tiedetään, että CaF_2 -suolaa liukenee veteen 0,0167 g/L (25°C).

$$[\text{CaF}_2] = \frac{m}{V * M} = \frac{0,0167 \text{ g/L}}{78,08 \text{ g/mol}} = 2,139 * 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Kun otetaan huomioon, että jokainen CaF_2 -atomi tuottaa veteen yhden Ca^{2+} -ionin sekä kaksi F^- , joten;

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,139 * 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{F}^-] = 2 * 2,139 * 10^{-4} \text{ mol/L} = 4,278 * 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{F}^-]^2$$

$$K_s = 2,139 * 10^{-4} \text{ mol/L} * (4,278 * 10^{-4} \text{ mol/L})^2$$

$$\approx 3,9 * 10^{-11} (\text{mol/L})^3$$

Liukoisuustulokseksi kalsium fluoridille 25°C:ssa saadaan $3,9 * 10^{-11} (\text{mol/L})^3$. /4/.

Tulos vastaa hyvin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja.

3 ENERGIA- JA YMPÄRISTÖLABORATORIO

3.1 Yleistä tietoa

Energia- ja ympäristölaboratorio sijaitsee Satakunnan ammattikorkeakoulun Porin kampuksella tilassa B153. Laboratorion pinta-ala on n. 40 m² ja siinä mahtuu työskentelemään enintään 6 työparia. Laboratorion lisäksi on varasto- ja kemikaalien varastotilat (n. 25 m²) erikseen. Laboratoriolaitteiston tärkeimpiin laitteisiin kuuluu mm. liekkiatomiabsorptiospektrofotometri (FAAS), pommikalorimetri sekä UV-VIS spektrofotometri. Laboratoriossa puhdistetaan vettä ioninvaihtimella analyysyjä varten.

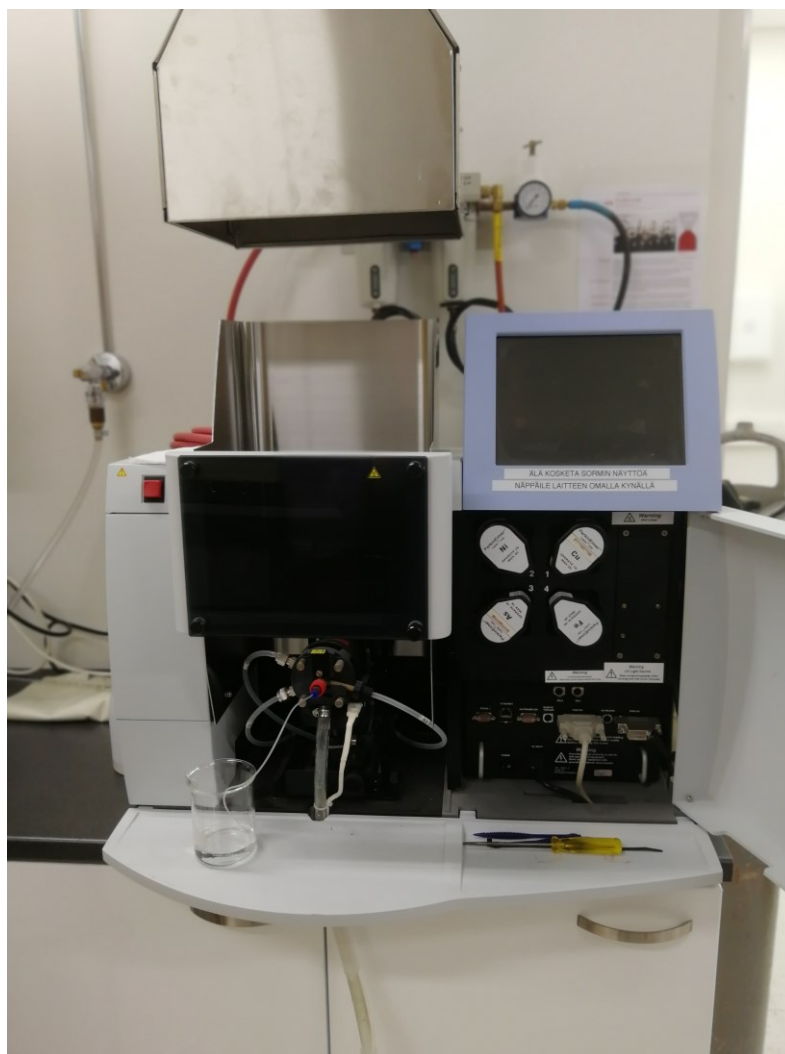
Seuraavaksi esitetään tärkeimmät analyysi- ja mittauslaitteet.

3.2 Liekkiatomiabsorptiospektrofotometri (FAAS)

Metallien alkuainemäärittäykseen käytetään atomiabsorptiospektrometriaa (AAS) ja sillä voidaan määrittää pieniäkin pitoisuuksia. Mutta menetelmällä ei pystytä määrittämään epämetalleja, koska epämetallien emissio- ja absorptioaallonpituudet sijaitsevat UV-alueella. Atomi on perustilassa, kun sen elektronit ovat mahdollisimman alhaisella energiatasolla. Atomien energian siirtymiset tapahtuvat törmäysten välityksellä, kun joko lämpö- tai sähköenergia siirtyy perustilassa oleviin atomeihin, saaden ne virittymään. Siirtyneen energian määrä saattaa olla erisuuruinen eri atomeilla. /7/.

Laitteen heikkouksiksi voidaan todeta, ettei laite pysty määrittämään kuin yhtä alkuainetta kerrallaan, eikä se tunnista yhdisteitä. Kuvassa 8 nähdään ympäristölaboratorion oma liekkiatomiabsorptiospektrofotometri sekä onttokatodilamppujen kannat.

Laite kalibroidaan standardiliuoksilla, jotka ovat hyvin yksinkertaisia. Standardiliuokset valmistetaan analysoitavasta metallista. Kalibroidessa pitää ottaa huomioon, että standardiliuokset vastaavat analysoitavan näytteen koostumusta.



Kuva 8 Porin kampuksen ympäristölaboratorion liekkiatomiabsorptiospektrofotometri ja onttokatodilamppujen kannat.

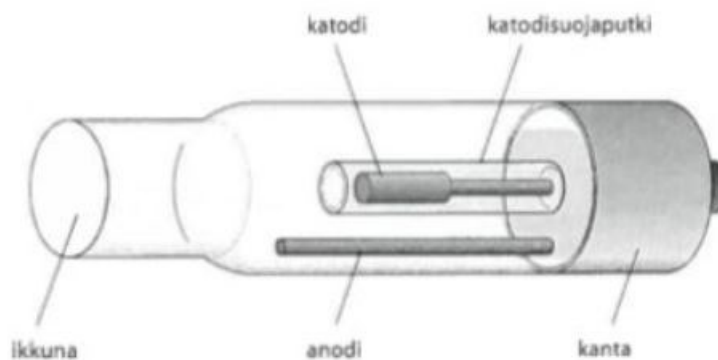
FAAS:n toimintaperiaate perustuu metallisen alkuaineen kykyyn absorboida säteilyä, jonka aallonpituus on tiedossa. Koulun liekkiatomiabsorptiospektrofotometri käyttää liekkitekniikkaa. FAAS muodostuu sanoista Flame Atomic Absorption Spectrometry. Näyte höyrystetään liekillä, jolloin se muuttuu atomimuotoon ja analyysi pystytään suorittamaan. FAAS-laitteen määritysraja on n. 0,5 mg/L, tätä pienempiä pitoisuuksia ei laitteella voi määrittää. Valonlähde lähettää tietynlaista säteilyä liekin lävitse, saaden virittymättömät atomit virittymään ja samanaikaisesti absorboimaan säteilyä. Absorption määrään vaikuttaa näytteen pitoisuus ja mitattava suure on absorption määrä.

Näytteen syöttö atomiabsorptiospektrometrin liekkiin tapahtuu käyttämällä pneumaattisia sumuttimia. Näytettä voidaan syöttää myös ultraääni- tai elektrostaattisilla sumuttimilla. Pneumaattisessa sumuttimessa kaasuvirralla on suuri nopeus ja se hajottaa näytteen pisaroiksi. Kaikkia näytteitä ei kuitenkaan pystytä sellaisenaan analysoimaan, sillä tutkittavien näytteiden pitää olla riittävän laimeita, ettei sumuttimeen ja polttimen sisäosiin kerry likaa ja kiteydy suoloja. Lisäksi pintajännitys ja viskositeetti on oltava lähellä toisiaan. Pneumaattisen sumuttimen sekoituskammiossa on yleensä jokin kiinteä pinta tai pallo. Pisan hajotin on asetettu kapillaariputkesta tulevan näytesuihkun eteen, lähelle sumuttimen kärkeä. /7/.

Sekoituskammiossa pisarasumu ja palava kaasun sekoittuvat. Itse seosta haihtuu rahtusen verran ja tiivistyneet pisarat poistuvat kammion alaosaan. Sekoituskammiossa paine tulee pitää tasaisena, jotta mahdolliset paine-erot eivät pääse vaikuttamaan signaaliin. Usein sekoituskammioon on laitettu spoileri, joka sekoittaa pisarat ja kantajakaasun toisiinsa. Näin pystytään varmistamaan nestesumun homogeenisuus. Sekoituskammioon pääsee myös ilmaa, joka sekoittuu kantajakaasuun. Palava kaasun nostaa kaasunesteseoksen lämpötilaa ennen polttimoa, jotta liekin lämpötila polttimessa ja virittyminen eivät pääse muuttumaan. /7/.

Valonlähteinä spektrometreissä käytetään erilaisia lamppeja, jotka lähettävät säteilyä tietyillä aallonpituuksilla. Valonlähteen tarkoituksena on tuottaa kapeaviivaista spektriä, jolla tietyn metallin absorptio tapahtuu. Yleisimmin käytetään onttokatodilamppuja, joiden katodi on tutkittavaa metallia. Koulun atomiabsorptiospektrometri käyttää onttokatodilamppuja. /7/.

Onttokatodilamput ovat valmistettu lasista ja lasiputken päätyikkuna on usein kvartsia. Anodilanka on sijoitettu katodin viereen, joka on sylinterimäinen. Katodi puolestaan on tutkittavaa alkuainetta. Kuva 9 selventää onttokatodilampun rakennetta. Lamppu sisältää myös inerttiä kaasua, kuten argonia tai neonia. Lamppujen sisältämä täytekaasu ei saa kuitenkaan aiheuttaa minkäänlaista häiriötä ja lampun säteilyn on oltava juuri oikealla aallonpituudella.



Kuva 9 Onttokatodilampun rakenne. /1/.

3.3 Pommikalorimetri

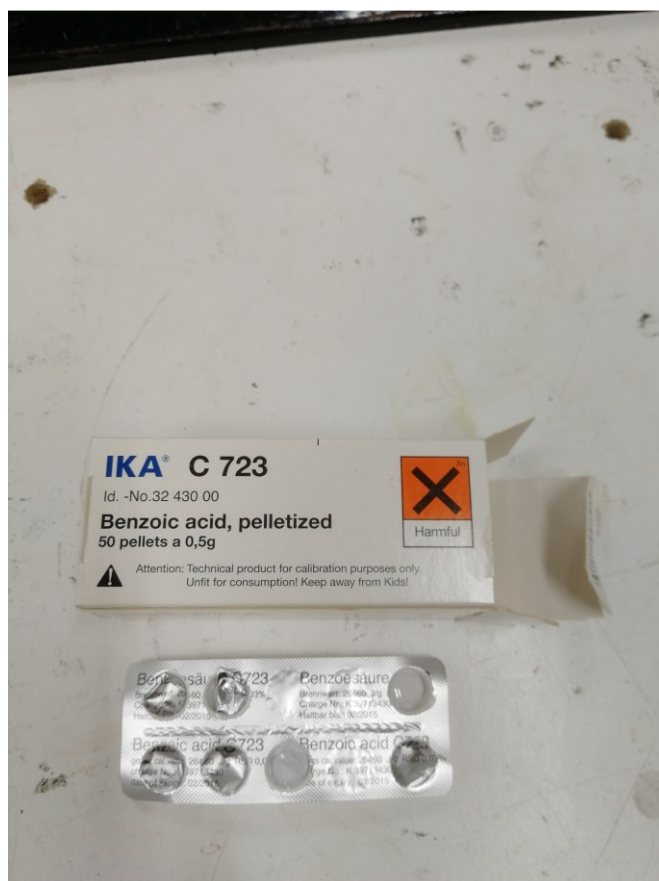
Ympäristölaboratorion laite on nimeltään IKA C200 (ks. kuva 10). Laitteella tutkitaan polttoaineiden palamislämpöjä, joita voidaan verrata kirjallisuusarvoihin. Laite on käytännössä adiabaattinen, mutta laitteen kansi päästää lämpöä vähän lävitseen ja ei siksi täytä täysin adiabaattisen pommikalorimetrin vaatimuksia. Laite pysyy hyvin annetuissa ohjearvoissa, kun näytteistä analysoidaan rinnakkaismääritykset. Laitteella saadaan määritettyä sekä nesteiden että kiinteiden polttoaineiden lämpöarvoja.

Analysoitaessa lämpöarvoja tulee ottaa huomioon, että palotapahtuman aikana metallisessa kammiossa on suuri paine. Liian suuri näyte voi aiheuttaa pommiin ylipaineen, joten on tärkeää annostella suositeltu määrä tutkittavaa näytettä. Pommi nimitetään juuri virheellisestä näytteenvalmistamisesta.



Kuva 10 Ympäristölaboratorion pommikalorimetri IKA C200.

Pommikalorimetrin sisällä on metallikammio, jonka tilavuus tunnetaan. Kammioon johdetaan korkeassa paineessa happea, jotta aikaiseksi saadaan näytteen koko palaminen. Näytettä laitetaan vain 1g kalorimetrin omaan upokkaaseen. Ennen varsinaisen analyysin suorittamista koulun pommikalorimetri kalibroidaan käyttäen apuna bentsoehappotabletteilla (C_6H_5COOH), jotka ovat yksittäispakattuja (ks. kuva 11).



Kuva 11 Laitteen omat yksittäispakatut bentsoehappotabletit.

Analyysiä suorittaessa punnitaan tarkka määrä näytettä laitteen omaan upokkaaseen. Pommin telineeseen kiinnitetään pieni pala lankaa, jotta voidaan varmistaa koko näytteen palaminen (ks. kuva 12). Savukaasujen sitomista varten käytetään ionivaihdettua vettä, joka laitetaan pommin ulkokuoreen. Teline upokkaineen laitetaan pommin ulkokuoren sisälle ja pommi kasataan käsikireyteen. Pommi kyllästetään käyttämällä hajustettua happea. Pommin kanteen liitetään sytytin ja pommi asetetaan kalorimetriin kolmen tapin väliin. Laitteeseen ohjelmoidaan näytteen paino ja

kalorimetri täytetään vedellä. Kalorimetri on automaattinen ja itse analyysi kestää muutamia minuutteja.

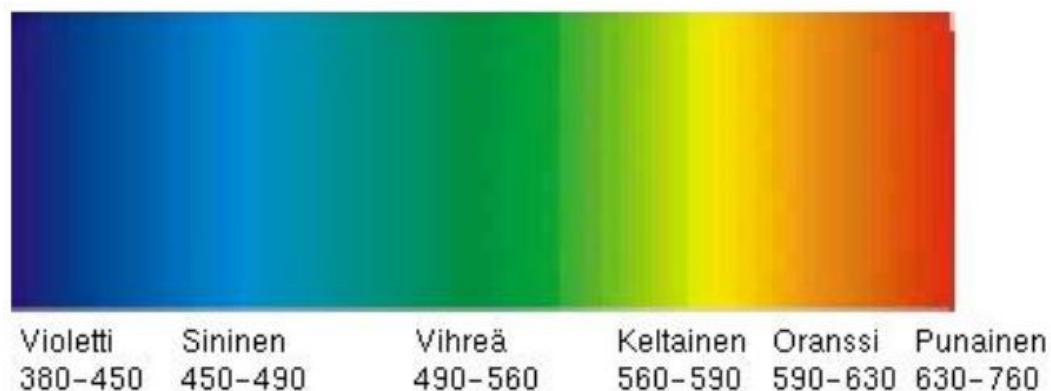


Kuva 12 Näytteeseen upotettu lanka.

3.4 UV/VIS Spektrofotometri

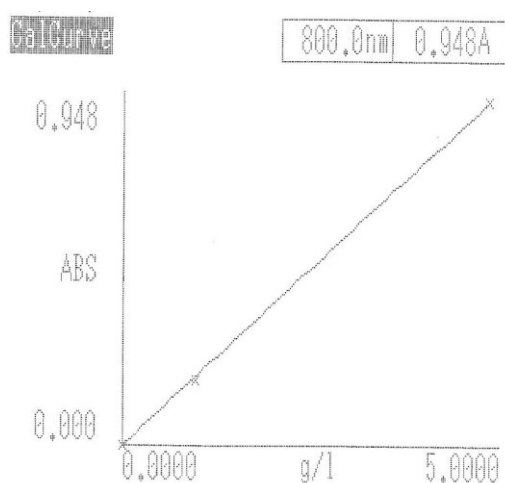
Molekyylien ajateltavissa olevat energiatilat jaetaan elektroneihin sitoutuneeseen elektronienergiaan, sidosten värähtelyenergiaan ja rotaatioenergiaan. Elektronienergian muutokset ovat mahdollisia UV-VIS-säteilyn alaisena. UV/VIS-lyhenne tarkoittaa ultraviolettia ja näkyvää valoa. /1/.

Aallonpituus näkyvälle valolle on noin 400-750nm ja UV-säteilylle aallonpituus on noin 180-400nm. Jokaisella värillä on ominainen aallonpituus, jota väri absorboi parhaiten. Kuvasta 13 voidaan nähdä värien aallonpituudet.



Kuva 13 Näkyvän valon värit ja aallonpituudet

Laitteistolla mitataan näytteeseen saapuvaa ja sen läpi mennyttä säteilyä sekä sen voimakkuuden suhdetta tietyllä aallonpituudella. Säteilyn voimakkuutta kuvataan myös sanalla *transmissio*. Transmission käänteisluvun suhde on absorbanssi, joka on lineaarisesti riippuvainen näytteen pitoisuudesta; kuten kuvan 14 kuparisulfaattiliuoksen kalibrointikäyrästä voidaan nähdä.



Kuva 14 Kalibrointikäyrä kuparisulfaattiliuokselle.

UV-VIS spektrofotometriaa käytetään muun muassa orgaanisessa kemiassa kvantitoimissa yhdisteitä, jotka sisältävät useita kaksoissidoksia sekä aromaattisia- ja karbonyyliyhdisteitä. Menetelmä soveltuu erinomaisesti epäorgaanisten näytteiden, esim. metalli-ioneiden, kvantitatiiviseen määrittelyyn.

Koulun laitteisto koostuu UV/VIS-spektrofotometristä sekä tulostimesta (kuva 15). Koulun laitteella on tehty erilaisia määrittämiä kuten kuparisulfaatin määrittämiä ja elektrolyysin elektrolyytin määrittämiä.



Kuva 15. ympäristölaboratorion UV/VIS spektrofotometri.

3.5 Kjeltec 8100-typianalysaattori

Ympäristölaboratorion Kjeltec 8100 laite on puoliautomaattinen ja sillä tehdään typpiyhdisteiden analyysyjä. Laitteella voidaan määrittää typpeä tai proteiinia nopeasti erilaisista näytteistä kuten viljoista, karjanrehusta ja elintarvikkeista. Laite tislaa näytteen käyttäen apunaan höyryä sekä alkalista liuosta, saaden aikaan kemiallisen reaktion. Reaktion loputtua typpipitoisuus on luettavissa laitteen näytöltä. Koulun typpianalysaattori on kuvassa 16.



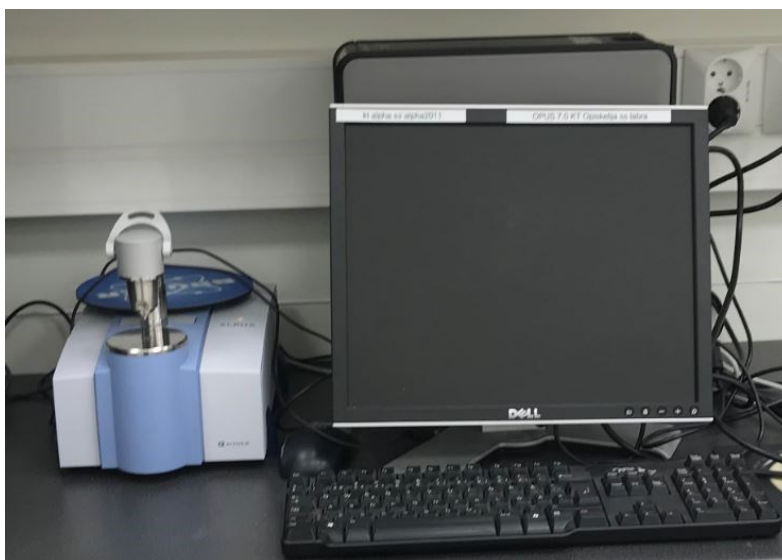
Kuva 16 Koulun typpianalysaattori

3.6 Alpha IR-spektrometri

Infrapuna-alue sijoittuu sähkömagneettisen säteilyn spektrissä näkyvän valon ja mikroaaltoalueen väliin. IR-säteilyn aallonpituudet ovat pienempiä kuin näkyvän valon ja sen värähdysten lukumäärä sekunnissa eli taajuus on pienempää kuin näkyvällä valolla.

Valon dispersioon perustuvassa IR-spektrometriassa valonlähteen lähettämä säteily kuljetetaan näytteen läpi, josta se ohjautuu monokromaattorille ja edelleen detektorille. Valonlähteenä käytetään keraamista lämpösäteilijää, jonka lämpötila on noin 1300-2000°C. Monokromaattorina laitteessa toimii diffraktiohila. Laitteen diffraktiohila vaihtuu automaattisesti, sillä sen käyttöalue on hyvin kapea. Detektorina laitteessa on terminen ilmaisim. /1/.

Koulun IR-spektrometri käyttää menetelmää, jossa ajan suhteen mitatusta spektristä saadaan taajuuden suhteen ilmoitettu spektri. Koulun laite on nähtävissä kuvassa 17. Tätä spektriä kutsutaan Fourier-muunnokseksi (Fourier Transformation, FT). Laitteiston etuna on kyky detektoida suuria aallonpituusalueita. Sekunnin kestävänä mittausaikana laitteen interferometriin voidaan kerätä tuhansia mittauspisteitä. Laitteen eduksi voidaan katsoa myös, ettei laitteessa tarvita resoluutiota rajoittavaa rakoa ja laitteen hyvä aallonpituustarkkuus.



Kuva 17 Ympäristölaboratorion IR-laitteisto.

KOKEELLINEN OSIO

4 LABORATORIOTYÖT

4.1 Ympäristölaboratoriotyöt

Opinnäytetyössä keskityttiin tarkastamaan ja kehittämään työohjeita Satakunnan ammattikorkeakoulun energia- ja ympäristötekniikan opiskelijoille sekä muille opiskelijaryhmille, jotka hyödyntävät koulun laboratoriotiloja.

4.1.1 Kaliumpermanganaattiluvun määrittäminen (KMnO_4 -luku)

Ensimmäisessä työssä määritettiin permanganaattiluku seuraaville näytteille: ionivaihdettu vesi, laimentamaton Eurajoen vesi ja turve. Ionivaihdettu vesi edusti nollanäytettä.

Työ aloitettiin pesemällä tarvittavat koeputket vahvalla KMnO_4 - ja rikkihappoliuoksella (H_2SO_4). Pesun jälkeen koeputkiin pipetoitiin 10 ml näytettä sekä 0,002M KMnO_4 - liuosta ja 4M rikkihappoa. Kemikaalien annostelun jälkeen koeputken sisältö sekoitettiin lasisauvalla ja suljettiin huolellisesti käyttäen alumiinifoliota korkkina. Koeputkia keitettiin vesihauteessa 20 minuuttia ja keiton jälkeen jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi, (ks. kuva 18). Jäähdytyneisiin koeputkiin lisättiin kaliumjodidiliuosta (KI) sekä tärkkelystä jokaiseen koeputkeen, jolloin koeputkien sisältö värjäytyi siniseksi. Näyte titrattiin 0,01M natriumtiosulfaatilla ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ekvivalenttipisteeseen saakka. Taulukossa 1 on esitetty kaliumpermanganaattiluvun tulokset ionivaihdetulle vedelle, jokivedelle sekä turpeelle.



Kuva 18 Koeputkia jäähtymässä kylmässä vesihauteessa. Permanganaatti näkyy liuosten eri väreinä. Mitä enemmän permanganaattia sitä enemmän väriä on liuoksessa.

Kaliumpermanganaattiluku laskettiin kaavalla 8:

$$COD_{Mn} = (V_0 - V_1) c 800 f \quad (8)$$

jossa:

COD_{Mn} = Kemiallinen hapenkulutus, mg/L

V_0 = Natriumtiosulfaatin kulutus nollanäytteessä, ml

V_1 = Natriumtiosulfaatin kulutus näytteessä, ml

c = Natriumtiosulfaatin konsentraatio, mol/L

f = Laimennuskerroin

Kaliumpermanganaattiluku ionivaihdetusta vedestä lasketaan kaavalla 8:

$$(2,15 - 1,75) * 0,01 * 800 * 1 = 3,2$$

Taulukko 1 COD_{Mn} -luvun tulokset.

Näyte	COD_{Mn} -luku (mg/L)
Ionivaihdettu vesi	0
Jokivesi	3,2
Turve	10,8

Tuloksissa ionivaihdetun veden tulos on negatiivinen, joten sitä merkitään nollalla. Ionivaihdetussa vedessä ole yhtään humusta, joten toimenpiteitä ioninvaihtimen hartsiin vaihtamiseksi ei tarvita. Jokiveden ja turpeen tuloksissa on pienehkö ero johtuen siitä, että suolla vesi seisoo enemmän ja joessa vesi vaihtuu virtauksien mukana. Humus esiintyy vesistössä kiinteänä, liuenneena sekä kolloidina, joka on kiinteän ja liuenneen välimuoto. Humus aiheuttaa väri- ja makuhaittoja vesistöihin.

Tuloksissa jokiveden ja turpeen COD_{Mn} luvut ovat hieman koholla, joten analyysi voitiin suorittaa käyttäen standardia SFS 3036. Standardin mukaan COD_{Mn} -analyysi voidaan suorittaa, kun COD_{Mn} -arvo on yli 1mg/l ja paljaalla silmällä havainnointuna COD_{Mn} -arvo on suurempi kuin standardin velvoittama arvo. Epäorgaaniset aineet saattavat vaikuttaa myös tuloksiin jonkin verran, esimerkkeinä kloridi, nitriitti, rikkivety, rikkidioksidi ja kahdenarvoisen raudan hapettuminen. Luetelluista epäorgaanisista aineista voidaan rikkivety ja rikkidioksidi poistaa johtamalla ilmavirta kestäväidyn näytteen läpi. Käsittelyn aikana on riskinä helposti haihtuvan orgaanisen aineen poistuminen näytteestä, jolloin tuloksista tulee pieniä tuloksia. Tehdyssä työssä ei kuitenkaan näytettä oltu kestäväity lainkaan.

4.1.2 Johtokykytitraus

Tämä työ sisälsi happo-emäs-titrauksen ja etikkahapon johtokykytitrauksen.

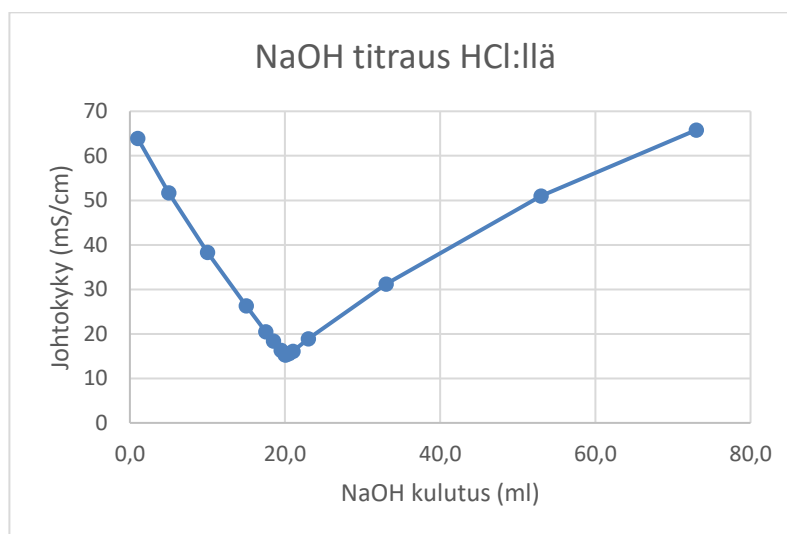
Ensimmäisenä suoritettiin happo-emäs-titraus käyttäen 1,0M suolahappoa (HCl) ja 1,0M natriumhydroksidia (NaOH). Työ aloitettiin erottamalla 20ml 1,0M HCl-liuosta ja lisäämällä pipetoitu määrä happoa ionivaihdettuun veteen. Valmiiseen laimennokseen lisättiin 3-4 tippaa fenolftaleiiniä. Laimennetun sekä laimentamattoman HCl-liuoksen johtokyvyt mitattiin ja niitä käytettiin myöhemmin muodostamaan titrauskäyrä. HCl-liuoksen titraus aloitettiin lisäämällä NaOH-liuosta ensin 1ml ja odotettiin johtokyvyn tasaantumista. Lisäykset toistettiin, kunnes saavutettiin 15ml:n kulutus. Lähestyttäessä ekvivalenttipistettä lisäyksiä tehtiin säännöllisemmin, 0,5ml:n välein. Ekvivalenttipisteessä liuos sai vaaleanpunaisen värin, kuten kuvasta 19 voidaan todeta. Titrausta NaOH-liuoksella jatkettiin vielä lisäämällä ensin kuusi kertaa 0,5ml ja sen jälkeen viisi kertaa 10ml. Saatujen suorien leikkauspisteestä luettiin ekvivalenttipistettä vastaava määrä NaOH-liuosta ja niistä koostettiin taulukko 2. Teoreettinen tiitterikulutus oli 20ml NaOH-liuosta. Tuloksista koostettiin kuvaaja, josta voidaan nähdä suorien leikkauspisteen sekä lukea ekvivalenttipisteen (ks. kuva 20). Laimennetun ja laimentamattoman HCl-liuoksien johtokyvyt olivat: 65,9 μ S/cm ja 349mS/cm lämpötilassa 21,8°C.



Kuva 19 Ekvivalenttipisteen saavuttanut näyte.

Taulukko 2 Johtokyvyn mittaus happo-emäs titrauksessa.

NaOH-kulutus (ml)	Johtokyky (mS/cm)
1	63,9
5	51,7
10	38,3
15	26,3
17,5	20,5
18,5	18,4
19,5	16,3
20	15,3
20,1	15,3
20,5	15,6
21	16,1
23	18,9
33	31,2
53	51,0
73	65,8



Kuva 20 1,0M suolahapon titraus 1,0M natriumhydroksidilla.

Ensimmäisen työn tuloksista ja kuvaajasta voidaan nähdä, että ekvivalenttipiste saavutettiin, kun tiitteriä oli kulunut 20,1ml. Teoreettinen tiitterinkulutus tällä perustitrauksella on 20ml, joten tehdyllä työllä ja teoriassa suoritettulla työllä on vain 0,1ml:n erotus. Ero on pieni ja saattaa johtua esim. byretin lukuvirheestä tai liian hitaasta reagoinnista värinvaihdokseen, jolloin byretin hana ei sulkeutunut tarvittavan nopeasti ja tiitteriä kului enemmän kuin tarvittiin.

Toisena työnä suoritettiin etikkahapon johtokykytitraus käyttäen 10 p-% etikkahappoliuosta (CH_3COOH) ja titraamalla liuosta 1M NaOH-liuoksella. Titraus aloitettiin pipetoimalla 20ml ja toteamalla punnituksella, että 20ml CH_3COOH :ta painaa 20g. Pipetoitu määrä CH_3COOH :ta lisättiin ionivaihdettuun veteen. Liuokseen lisättiin myös 3-4 tippaa fenolftaleiiniä, joka sekoitettiin hyvin. Titraus aloitettiin lisäämällä ensin 1,0M NaOH-liuosta millin välein, kunnes saavutettiin 10ml:n kulutus. Seuraavat lisäykset tehtiin tiheämmin 0,5ml:n välein, kunnes ekvivalenttipiste saavutettiin. Titraamista jatkettiin lisäämällä NaOH-liuosta vielä kuusi kertaa 0,5ml sekä viisi kertaa 1ml. Titraustuloksista koostettiin taulukko sekä piirrettiin suorat, joiden leikkauspisteistä luettiin ekvivalenttinen NaOH-kulutus. Lopuksi laskettiin ekvivalenttikulutuksen perusteella kaupallisen etikan moolimäärä 20ml:ssa ja etikan massa grammoina. Lopputuloksena saatiin CH_3COOH -pitoisuus yksikössä g/L, jota puolestaan verrattiin kaupallisen etikan antamiin pitoisuusmerkintöihin. Taulukosta 3 on nähtävissä osa tiitterin kulutuksesta sekä johtokyvyn muutoksesta.

Näiden pohjalta on tehty kuvaaja, josta voi nähdä ekvivalenttipisteen sekä titrauksessa tapahtuneen johtokyvyn kasvun (ks. kuva 20).

Natriumhydroksidin ja etikkahapon reaktioyhtälöstä nähdään, että etikkahappo ja natriumhydroksidi reagoivat 1:1 suhteella (ks. kaava 9).



Kaupallisen etikan moolimäärä laskettiin natriumhydroksidin kautta kaavalla 10:

$$c = \frac{n}{V} \quad (10)$$

jossa:

c = konsentraatio, mol/l

n = ainemäärä, mol

v = tilavuus, l

Kaavalla 10 ratkaistu kaupallisen etikan moolimäärä:

$$n = 0,035 \text{ l} * 1 \text{ mol/l} = 0,035 \text{ mol}$$

Kaavalla 11 ratkaistu kaupallisen etikan määrä grammoina:

$$n = \frac{m}{M} \quad (11)$$

jossa:

n = ainemäärä, mol

m = massa, g

M = moolimassa, g/mol

Kaavalla 11 ratkaistuna kaupallisen etikan määrä:

$$m = 60,1 \text{ g/mol} * 0,035 \text{ mol} = 2,103 \text{ g}$$

Kaupallisen etikan tiheys on 1,012 g/ml ja tiheyttä hyödyntäen laskettiin näytteen paino, kun näytettä oli 20ml (ks. kaava 12):

$$m(\text{koko näyte}) = 1,012 \text{ g/ml} * 20 \text{ ml} = 20,24 \text{ g} \quad (12)$$

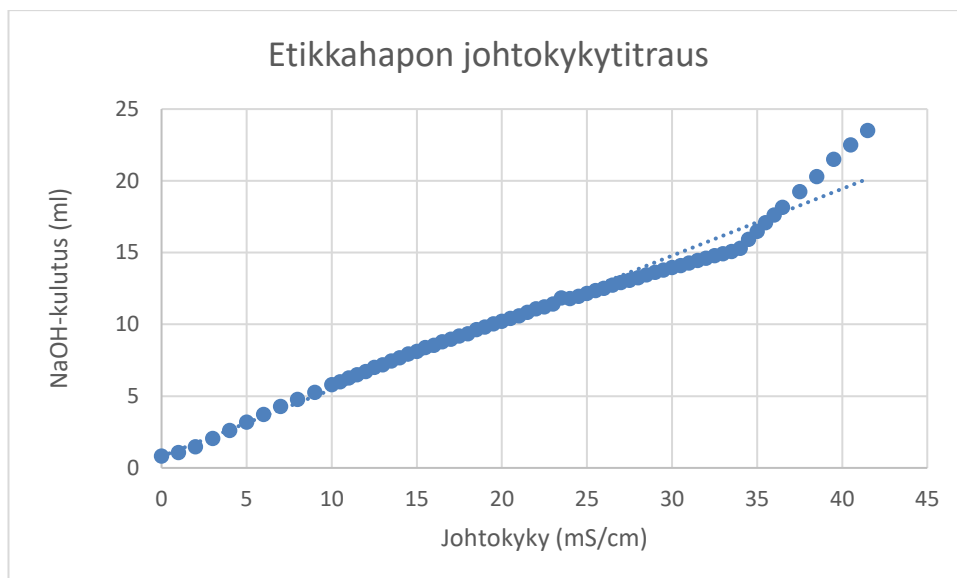
Kaavalla 13 selvitettiin koko näytteen etikkapitoisuus painoprosentteina (p-%):

$$p - \% = \frac{\text{kaupallisen etikan määrä grammoina}}{\text{koko näytteen paino}} * 100\% \quad (13)$$

$$p - \% = \frac{2,103\text{g}}{20,24\text{g}} * 100\% = 10,390\%$$

Taulukko 3 Etikkahapon johtokyky ja tiitterin kulutus.

NaOH- kulutus (ml)	Johtokyky (mS/cm)
0	0,826
4	2,610
10	5,790
14	7,660
18	9,350
20	10,220
24	11,790
28	13,240
32	14,600
33	14,920
33,5	15,080
34	15,290
36	17,610
39,5	21,500
41,5	23,500



Kuva 21 Etikkahapon titraus 1,0M Natriumhydroksidilla.

Taulukosta 3 nähdään johtokyvyn kasvavan tasaiseen tahtiin natriumhydroksidin kulutuksen kanssa. Ekvivalenttipiste saavutettiin kuvasta 20 katsottuna lukemassa 33,5ml, jolloin liuoksen väri muuttui ja jonka jälkeen liuoksen johtokyky nousee terävämmin kuin ennen ekvivalenttipistettä. Koska natriumhydroksidi ja etikkahappo reagoivat suhteella 1:1, niin yksi mooli natriumhydroksidia neutraloi yhden moolin etikkaa. Ekvivalenttikohdassa liuos muuttui happamasta neutraaliksi, sillä asetaatti-ioni on heikko emäs. Tulos 10,390 p-% on hieman korkeampi verrattaessa kaupallisen pöytäetikan pulloon, mutta tuloksen suuruus johtuu etikan hygroskooppisesta ominaisuudesta eli etikka imee itseensä kosteutta ilmasta ja laimenee ajan myötä.

4.1.3 Etikkahapon adsorptio aktiivihieeseen

Tässä työssä tutkittiin orgaanisen heikon hapon eli etikkahapon adsorptiota aktiivihieeseen kahdessa eri lämpötilassa. Etikkahappopitoisuus analysoitiin happoemästitrauksella ja tuloksista laskettiin adsorptiosaanto.

Ensimmäinen koe suoritettiin huoneenlämpöiseen liuokseen, eli noin 20°C. Etikkahaposta valmistettiin 0.2M ja 0.5M liuokset 100ml:n mittapulloihin. Liuosten lämpötilat mitattiin ja tulokseksi saatiin 19°C-20°C, joka oli hyvin asetetussa raja-arvossa. Neljään erlenmeyeriin punnittiin 2.0g pulverimaista aktiivihietä. Jokaiseen erlenmeyeriin kaadettiin 50ml etikkahappoa aktiivihieen päälle. Erlenmeyerit suljettiin käyttämällä parafilmiä ja erlenmeyereitä ravisteltiin 10 minuuttia, jonka jälkeen liuosten lämpötila mitattiin. Havaittiin, että etikkahapon ja aktiivihieen reaktio on eksoterminen eli reaktio tuotti lämpöä. Erlenmeyerit jätettiin tasoittumaan 10 minuutiksi, jonka jälkeen liuokset suodatettiin dekantterilasiin. Suodatuksessa käytettiin suppiloa sekä suodatinpaperia taitettuna kartionmalliseksi. Suodosta saatiin hieman alle 50ml. Suodoksesta erotettiin tarkasti 20ml dekantterilasiin ja suodos laimennettiin 100ml:llä ionivaihdettua vettä. Näytteen joukkoon lisättiin muutama tippa fenolftaleiiniä ja näyte titrattiin 0.1M NaOH-liuoksella ekvivalenttipisteeseensä asti, jolloin näytteen väri muuttui värittömästä fuksiaksi. Tulokset on koottu taulukkoihin 4 ja 5. Adsorboitunut määrä happoa laskettiin kaavalla 14:

$$y_{HAc} = M_{HAc} (C_{HAc} V_0 - C_{HAc} V_{NaOH}) \quad (14)$$

jossa:

y_{HAc} = adsorboituneen etikkahapon määrä aktiivihieessä, g

M_{HAc} = etikkahapon moolimassa, g/mol

c_{HAc} = käytetyn etikkahapon pitoisuus, mol/l

V_0 = näytteeksi pipetoidun etikkahappoliuoksen tilavuus, l

V_{NaOH} = kuluneen NaOH:n määrä, l

Adsorboitunut määrä etikkahappoa laskettuna kun etikkahapon pitoisuus on 0,2 mol/l:

$$60,052 * (0,2 * 0,2 - 0,1 * 0,027) = 0,078\text{g}$$

Taulukko 4 Huoneenlämpöisten etikkahappoliuoksien adsorbtio.

CH ₃ COOH konsentraatio (mol/l)	Adsorboitunut määrä (g)
0,2	0,078
0,5	0,270

Taulukko 5 47°C:n lämpötilaan lämmitettyjen etikkahappoliuosten adsorbtio.

CH ₃ COOH konsentraatio (mol/l)	Adsorboitunut määrä (g)
0,2	0,069
0,5	0,260

Toisessa kokeessa etikkahappoliuoksien lämpötilat olivat 40-50°C. Erlenmeyerit asetettiin lämpöhauteeseen, jonka lämpötila oli säädetty 40-50°C. Kokeet toistettiin samalla tavalla kuin ensimmäisessä lämpötilassa. Toisessa lämpötilassa laskettiin adsorptiosaanto, laskemalla ensin suhteellinen saanto jakamalla kaava 3 hiilen massalla, kuten kaavassa 15 on tehty. Tulokset on taulukoitu taulukkoihin 6 ja 7.

$$Y = \frac{n_{HAc(ads)}}{n_{HAc,0}} * 100\% \quad (15)$$

jossa:

Y = Adsorptiosaanto, %

$n_{yHAc(ads)}$ = hiileen adsorboitunut etikkahapon moolimäärä, mol

$n_{HAc,0}$ = alkuperäisen etikkahapon moolimäärä, mol

$$Y = \frac{0,0013}{0,004} * 100\% = 32,5\%$$

Taulukko 6 Adsorptiosaanto lämmittämättömällä etikkahappoliuoksella.

CH ₃ COOH konsentraatio (mol/l)	Adsorptiosaanto (%)
0,2	32,5
0,5	45,0

Taulukko 7 Adsorptiosaanto lämmitetyllä etikkahappoliuoksella.

CH ₃ COOH konsentraatio (mol/l)	Adsorptiosaanto (%)
0,2	29,0
0,5	43,4

Suhteellisella saannolla pystytään ilmaisemaan kuinka monta prosenttia alun perin liuoksessa olevasta etikkahaposta on adsorboitunut hiileen. Taulukoista 6 ja 7 voidaan havaita, että adsorptiosaanto on suurempi huoneenlämpöisellä liuoksella kuin lämmitetyllä liuoksella. Lämmitys ei edistä etikkahapon adsorptiota aktiivihiiileen, vaan päinvastoin huonontaa sitä, sillä reaktio aktiivihiiilen kanssa on jo itsestään eksoterminen eli lämpöä tuottava eikä lisälämmitykselle ole siis tarvetta.

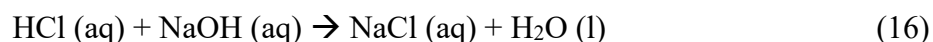
4.1.4 Happo-emäs titraus

Analyysissä oli tarkoitus määrittää pitoisuudeltaan tuntemattoman vetykloridihapon (HCl) konsentraatio. Määrittäminen suoritettiin happo-emästitrauksella, jossa tiitterinä käytettiin natriumhydroksidiliuosta (NaOH), jolla oli tarkka konsentraatio, 0,1 mol/l. HCl-liuoksesta otettiin tarkasti 20ml:n suuruinen näyte erlenmeyeriin ja lisättiin ekvivalenttipisteen havaitsemiseksi 3-4 tippaa fenolftaleiinia. Titraus NaOH-liuoksella aloitettiin päästämällä ensin 1-2 ml:ä ja lähempänä ekvivalenttipistettä hidastettiin titrausta niin, että näytteeseen laskettiin 0,5-1 ml:ä tiitteriä. Juuri ennen ekvivalenttipistettä tiitteriä tiputettiin pisara kerrallaan, jotta ekvivalenttipiste voitiin havaita heti, kun liuos vaihtoi väriä värittömästä vaaleanpunaiseen. Työssä tehtiin neljä rinnakkaismäärittystä, jotta HCl-liuoksen konsentraatio voitiin todeta oikeaksi. Tiitterikulutukset ovat nähtävissä taulukossa 8.

Taulukko 8 Happo-emästitrauksen tiitterin kulutus.

Näyte	Tiitterikulutus (ml)
1.	20,1
2.	20,0
3.	19,9
4.	20,2

Titrauksessa tapahtui neutraloitumisreaktio, jossa syntyi suolaa ja vettä:



Reaktiosta 16 nähdään, että HCl sekä NaOH reagoivat suhteella 1:1 eli molempien ainemäärät ovat samat. Kun ekvivalenttipiste oli saavutettu, kaikki HCl oli neutraloitunut. HCl-liuoksen konsentraation voi ratkaista käyttämällä laimennoskaavaa (ks. kaava 17), sillä tiedossa on tiitterin kulutus, NaOH-liuoksen konsentraatio sekä näytteen määrä:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (17)$$

jossa:

C_1 = Tunnetun hapon konsentraatio, mol/l

V_1 = Tunnetun hapon tilavuus, l

C_2 = Tuntemattoman hapon konsentraatio, mol/l

V_2 = Tuntemattoman hapon tilavuus, l

Laskussa selvitetiin tuntemattoman hapon konsentraatio ratkaisemalla kaavasta 17, C_2 , tuntemattoman hapon konsentraatio:

$$C_2 = \frac{0,1 \cdot 0,0201}{0,020} = 0,1005 \text{ mol/l}$$

Taulukko 9 HCl-liuoksen konsentraatio.

Näyte	Tuntemattoman hapon konsentraatio (mol/l)
1.	0,1005
2.	0,1
3.	0,0995
4.	0,101

Happo-emästitrauksen teoreettinen kulutus on 20ml tiitteriä, kun näytettä on 20ml. Tulosten keskiarvon perusteella voidaan sanoa, että HCl-liuoksen konsentraatio on 0,10025 mol/l. Tulos on sama kuin NaOH-liuoksen konsentraatio, joten työ onnistui hyvin vaikka tulokset hieman heittelevät. Tiitterin kulutuksessa on pieniä eroja, jotka saattavat johtua byretin lukeman luvusta tai hitaasta reagoinnista ekvivalenttipisteen värin vaihdokseen. Tiitterin kulutuslukemat ovat kuitenkin niin lähellä toisiaan ettei, toimenpiteitä yhdenkään tuloksen hylkäämiseksi tarvita.

4.1.5 Kuparin elektrolyysi

Työssä tutkittiin kuparin elektrolyysiä kun käytettämällä sähköjohdosta kuorittua kuparikaapelia. Kaapelista otettiin 15cm:n pituiset palat ja ne kytkettiin kiinni virtalähteeseen toisesta päästään ja toisesta päästään palat upotettiin elektrolyyttiin, joka koostui vesiliuoksesta, jossa oli väkevää rikkihappoa ja ionivaihdettua vettä. Elektrolyysiliuoksen pitää olla hapanta, jotta kuparin normaalipotentialiaali on suurempi kuin vedyllä, jota kehittyy reaktion aikana. Kuvassa 22 on elektrolyysilaitteisto sekä elektrodeina toimivat kaapelipalat.



Kuva 22 Elektrolyysilaitteisto, jossa nähdään jännitelähde ja elektrolyysikennon.

Elektrodeille syötettiin 6,0V:n jännitettä ja 0,4A:n virtaa. Elektrolyysiä seurattiin tunti tehden havaintoja elektrolyytissä ja elektrodeissa. Elektrolyysiä käynnistämisen aikana tehtiin havainto, jossa katodi alkoi kuplimaan heti elektrolyysin alettua. Kahden minuutin jälkeen oli havaittavissa elektrolyytin heikko sinertävä väri ja elektrolyytti jatkui tummentumistaan vielä pari minuuttia, kunnes kuuden minuutin kohdalla anodi alkoi selvästi tummumaan. 15 minuutin elektrolyysin jälkeen katodi alkoi katodi tummentumaan sekä elektrolyytti vaihtoi väriään vaaleammaksi. Kun elektrolyysi oli ollut päällä tunnin anodi rupesi hajoamaan pieniksi paloiksi eli anodiromuksi.

Katodilla tapahtuva kupliminen johtuu runsaasta vedyn muodostumisesta reaktion aikana. Anodin tummuminen ja hajoaminen johtuu puolestaan, positiivisuudesta sekä anodin kyvystä luovuttaa elektroneja elektrolyyttiin. Sähkövirran ollessa läsnä katodille siirtyvät anodin luovuttamat elektronit saaden kuparin saostumaan katodille. Elektrolyysissä katodi on negatiivinen ja vetää sen vuoksi anodin positiivisia elektroneja puoleensa.

Tunnin tarkkailun jälkeen elektrolyytistä erotettiin 100ml liuosta ja elektrolyytistä mitattiin absorbanssi käyttämällä aallonpituutta 800nm. Absorbanssiksi saatiin lukema 0,311. Absorbanssin perusteella voidaan sanoa, että anodia on liuennut elektrolyyttiin jonkin verran mikä aiheuttaa liuoksen sinisen värin, sillä sinistä väriä näkee aallonpituudella 450-490nm. Elektrolyytin sinisen värin aiheuttaa liuokseen liuennut kupari ja sen muodostama kuparisulfaattipentahydraattiyhdiste, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Elektrolyytistä sekä alkuperäisestä H_2SO_4 :sta otettiin 20ml:n näytteet ja näytteet titrattiin 0,1M NaOH:lla käyttäen ekvivalenttipisteen havaitsemiseksi fenolftaleiiniä. Rikkihapon titrauksesta saatu tiitterikulutus oli 39,8ml ja elektrolyytin titrauksesta saatu tiitterin kulutus puolestaan 38ml. Elektrolyysiliuosnäytettä titrattaessa dekanterilasin pohjalle muodostui sinistä kuparihydroksidisakkaa ($\text{Cu}(\text{OH})_2$).

Huuhdeltujen elektrodien massat punnittiin ja punnitustulosten perusteella laskettiin näytteessä olleen kuparin massa. Kennon läpi kulkeva sähkömäärä saadaan laskettua käytetyn virran ja ajan perusteella käyttäen kaavaa 18:

$$Q = I * t \quad (18)$$

jossa:

Q = kennon läpi kulkeva sähkömäärä, As eli C (coloumbi)

I = elektrolyysissä käytetty virta, A

t = aika, s

Kaavaa 18 hyödyntäen saadaan kennon läpi kulkenut sähkömäärä:

$$0,4\text{A} * 3600\text{s} = 1440 \text{ As}$$

Puolireaktioiden avulla voidaan selvittää, kuinka monta moolia elektroneja yksi mooli hapettuvaa ainetta luovuttaa tai pelkistynvä aine vastaanottaa. Elektrolyysissä käytetyn sähkömäärän, reagoivan ainemäärän sekä siirtyvien elektronien välille voidaan kirjoittaa kaava 19:

$$I * t = n * z * F, \quad (19)$$

jossa:

I = Elektrolyysissä käytetty virta, A

t = aika, s

n = hapettuvan tai pelkistyvän aineen moolimäärä, mol

z = elektronien ainemäärä yhtä moolia kohti hapettuvaa tai pelkistyvää ainetta, mol

F = Faradayn vakio, 96485 As/mol

Kaavasta ratkaistuna ainemäärä, pystyttiin ratkaisemaan liuenneen kuparin ainemäärä katodilla ja edelleen katodille saostuneen kuparin massa teoriassa.

$$n = \frac{1440As}{2 \cdot 96485As/mol} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Jotta kuparin massan voi laskea, tarvitaan kaavaa 20:

$$n = \frac{m}{M} \quad (20)$$

jossa:

n = ainemäärä, mol

m = massa, g

M = moolimassa, g/mol

Kaavasta 20 ratkaistuna massa, m, saadaan selville katodille saostuneen kuparin massa.

$$m = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 63,55 \text{ g/mol} = 0,474 \text{ g}$$

Katodille olisi pitänyt saostua 0,474g puhdasta kuparia. Ennen elektrolyysin aloitusta anodi painoi 14,944g ja elektrolyysin aikana anodi pelkistyi ja tummentui. Elektrolyysin jälkeen anodi painoi 14,0855g, joten anodia oli liuennut 0,85g, mutta katodikuparia oli saostunut vain 0,02g. Käytännössä kaikki anodissa ollut kupari on liuennut liuokseen ja muodostanut kuparisulfaattia, siksi elektrolyytti oli edelleen sinertävää ja katodikuparia on muodostunut vain vähän.

4.1.6 Pommikalorimetrinen määrittäminen

Pommikalorimetrillä tehtiin työ, jossa määritettiin bentsoehappotabletin, turpeen, pelletin ja rypsiöljyn lämpöarvot. Työ aloitettiin täyttämällä pommikalorimetrin vieressä sijaitseva lämmitysvesiallas ja lämmittämällä altaan vesi 21°C:seen. Työ aloitettiin kahdella bentsoehappotabletilla, sillä ne toimivat standardina laitteelle. Bentsoehappotabletit punnittiin suoraan laitteen omaan upokkaaseen ja upokastelineeseen kiinnitettiin langanpätkä, jonka tarkoituksena oli saada aikaan kontakti laitteen ja analysoitavan näytteen välillä. Pommikalorimetri täytettiin vedellä ja itse pommin ulkokuoreen annosteltiin noin 5ml ionivaihdettua vettä, jonka tarkoituksena oli sitoa polton aikana syntyneet happamat savukaasut. Pommin kansi kasattiin käsikireyteen ja panostettiin noin 30 sekuntia hapella (ks. kuvat 23 ja 24).

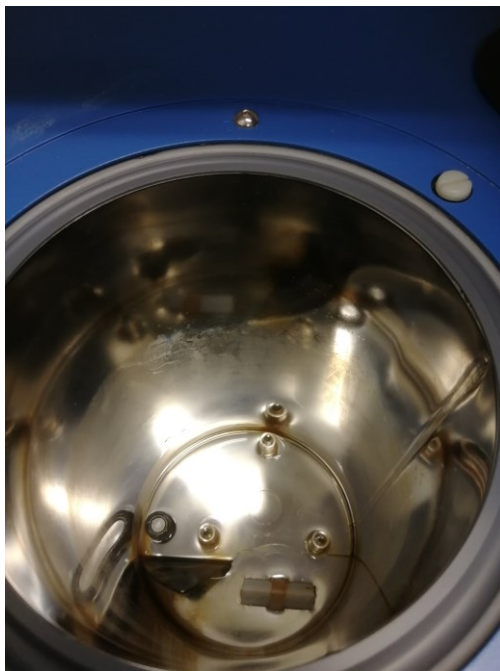


Kuva 23 Hapella panostus.



Kuva 24 Hapippanostuksen happipullo.

Laitteessa käytetään hajustettua happea, joka ei ole vaaraksi mutta huolimattomalla käsittelyllä saa aikaan räjähdysen. Hapella panostamisen jälkeen pommiin kiinnitettiin sytytinosa ja pommi asetettiin kalorimetriin sisälle laitteen pohjassa olevien kolmen tapin väliin (ks. kuva 25), jotta pommi pysyy tukevasti paikoillaan analysoinnin ajan.



Kuva 25 Laitteen pohjassa olevat kohdistustapit.

Pommi täytettiin vedellä lähelle ylärajaa ja analyysi käynnistettiin. Laite analysoi näytettä noin 20 minuuttia, jonka jälkeen laite tyhjensi itsensä automaattisesti. Pommin purkamisen jälkeen pommin ulkokuoreen oli jäänyt hieman hapanta liuosta, joka osoittaa poltossa syntyneen jonkin verran savukaasuja, kuten kuvassa 26 näkyy.



Kuva 26 Pommikalorimetrin jäännösvesi määrityksen jälkeen.

Taulukko 11 Pommikalorimetrillä saadut tulokset ja kirjallisuusarvot.

Näyte	Punnittu (g)	Laitteen antama tulos (MJ/kg)	Kirjallisuusarvo (MJ/kg)
Bentsoehappotabletti	1,0029	26,417	26,5
Turve (ilmakuiva)	0,5109	14,995	13,0
Pelletti (ilmakuiva)	0,8785	18,900	18,8
Rypsiöljy	0,9898	39,647	36,9

Taulukkoon 11 on kirjattu pommikalorimetrillä saadut arvot ja kirjallisuusarvot vertailua varten. Työssä tehtiin muista töistä poiketen vain yksi määrittäminen näytettä kohden, joten tulokset hieman poikkeavat kirjallisuusarvoista. Yleinen sääntö koulun laitteelle on, että näytettä tulee punnita yksi gramma laitteen omaan upokkaaseen. Aina tämä ei kuitenkaan ole mahdollista, jos esimerkiksi näyte on paljon tilaa vievää kuten turpeen kohdalla osoittautui. Jos näyteturve olisi ollut kosteaa, olisi ollut mahdollista muotoilla turpeesta pieni pallonmuotoinen näyte, jolloin turvetta olisi voinut mennä näytteeseen hieman enemmän. Työssä käytetty näyte oli kuivaa ja ilmavaa, joten sitä ei mennyt kuin puolet vaaditusta määrästä. Tästä huolimatta tulos ei jäänyt kovin kauas kirjallisesta arvosta. Rypsiöljystä saatu tulos on kirjallisuusarvoon nähden ylittynyt, ylitys voi johtua epäpuhtaudesta upokkaassa tai pommissa, sillä pommin ulkokuori huuhdeltiin tavallisella vesijohtovedellä. Yksityiskohtaisen työohjeen voi lukea liitteestä 1.

4.2 Muut laboratoriotyöt

Opinnäytteen kokeellisessa osiossa laadittiin työohjeita myös muille opiskelijaryhmille, suunnaten erityisesti lukiolaisryhmiin, jotka käyttävät koulun laboratoriota opiskeluissaan. Työt ovat nopeita tehdä, sillä lukiolaisilla on käytössään rajallinen aika käsittäen analysoinnin ja laskemisen.

Työohjeet syntyivät ensin analysoimalla alkuperäisten työohjeiden mukaisesti ja niiden pohjalta kehitettiin uudet työohjeet, jotka varmistavat analyysin kulun myös ilman apua opettavalta opettajalta.

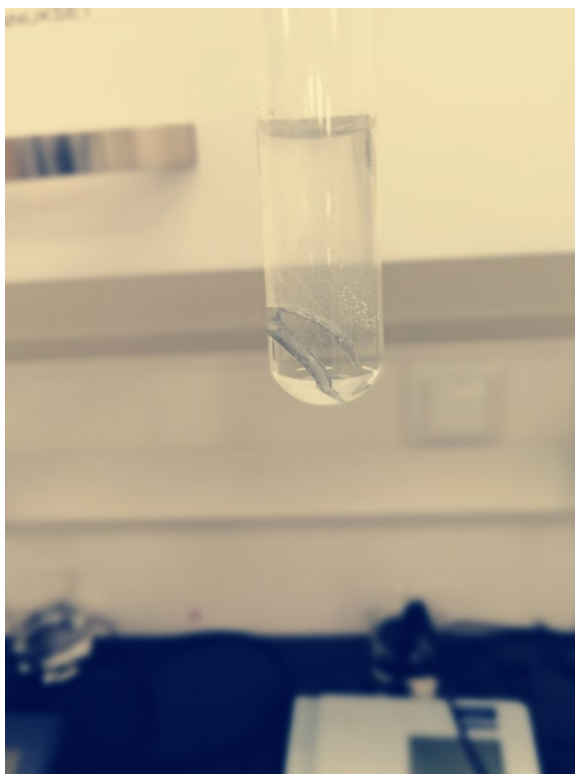
4.2.1 Metallien jännitesarja

Metallien kyky luovuttaa elektroneja vaihtelee hyvin suuresti. Metallit, jotka ovat metallien jännitesarjassa vedyn vasemmalla puolella ovat hyvin elektroposiivisia, kun taas jännitesarjassa vedyn oikealla puolella ovat elektronegatiivisia. Vedyn vasemmalla puolella sijaitsevat epämetallit ja vastaavasti vedyn oikealla puolella sijaitsevat jalometallit, vety on sisällytetty metallien jännitesarjaan vertailukohteeksi. Jalot metallit eivät hapetu herkästi ja ne voivatkin esiintyä luonnossa metallimuodossa. Epäjalot metallit puolestaan esiintyvät luonnossa ainoastaan yhdisteinä. /8/.

Kun metalli on kemiallisesti tai sähköisesti kosketuksissa itseään jalomman metallin ionien kanssa, se hapettuu ja pelkistää jalomman metallin ionit metallimuotoon. Jännitesarja osoittaa, että jos epäjalo metalli on kosketuksissa H^+ -ionien kanssa, epäjalo metalli hapettuu ja sen luovuttamat elektronit pelkistävät H^+ -ionit vetykaasuksi. Tähän reaktioon perustuu epäjalojen metallien liukeneminen useimpiin happoihin. /8/.

Metallit voidaan listata pelkistymispyrkimyksensä mukaan jännitesarjaksi: Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

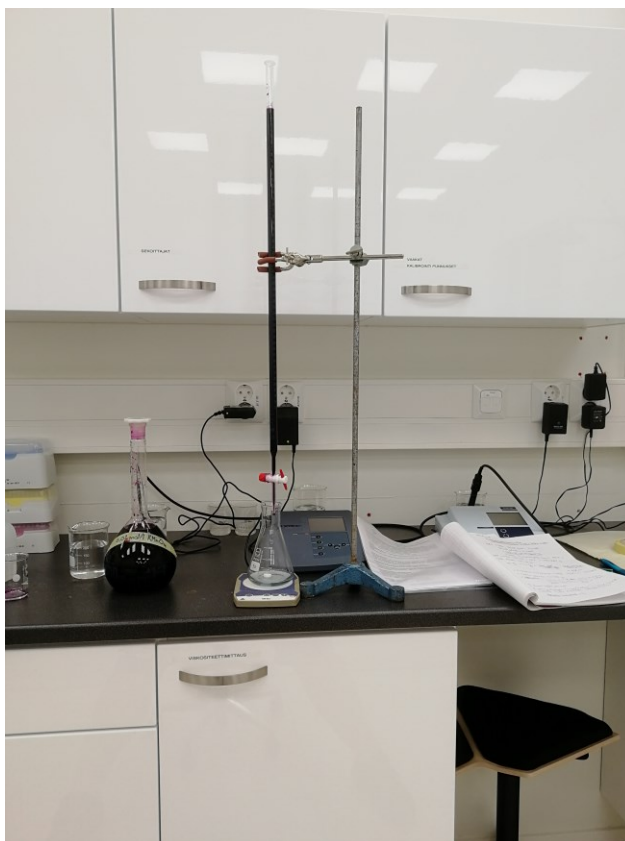
Tämän innoittamana tutkittiin metallien jännitesarjaa ja selvitettiin miten metallien jännitesarja muodostuu tietyiltä osin. Määritettävät metallit olivat Zn, Cu, Mg, H ja Fe. Määritettäviin metalleihin tehtiin erinäisiä pieniä kokeita ja selvitettiin näin ollen pätkä kemiallista jännitesarjaa. Kokeisiin kuului mm. sinkin ja kuparin välinen pelkistysreaktio sekä suolahapon ja magnesiumin välinen reaktio (ks. kuva 27).



Kuva 27 Suolahapon ja magnesiumin välinen reaktio, jossa näkyy muodostuvia vetykuplia.

4.2.2 Parranajokoneenterän rautapitoisuuden määrittäminen

Työ pohjautui hapetus-pelkistytitraukseen, jossa ruostumattomasta teräksestä valmistetun parranajokoneen terän määrittäminen tehtiin liuottamalla terä rikkihappoon ja titrattiin kaliumpermanganaatilla, kuvassa 28 on näytteen titrauksen lähtötilanne. Tarkoituksena oli määrittää terän rautapitoisuus titratun ekvivalenttipisteeseen saakka.



Kuva 28 Liuotetun terän titraus KMnO_4 :llä.

4.2.3 Kalsiumhydroksidin liukoisuustulon määrittäminen

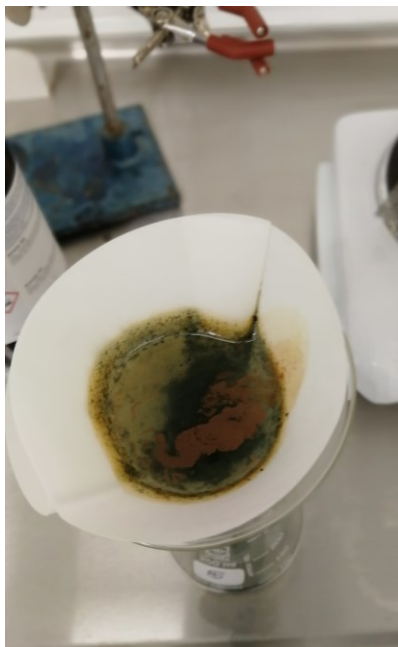
Aineen liukoisuudeksi sanotaan kiinteän aineen pitoisuutta kylläisessä liuoksessa. Liukoisuus riippuu liuottimesta, lämpötilasta ja liuotettavasta aineesta. Kalsiumhydroksidi on niukkaliukoinen suolaliuos, jossa vallitsee heterogeeninen tasapaino. Titrattaessa suolahapolla tapahtuu kalsiumhydroksidin neutraloitumisreaktio, jossa reaktiotuotteina syntyy vettä sekä kalsiumkloridia (CaCl_2). /1/.

Työssä tarkasteltiin niukkaliukoisien suolien tasapainoa vesiliuoksessa. Neutralointi reaktiota käyttäen titrattiin kalsiumhydroksidia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) suolahapolla ekvivalenttipisteeseen saakka.

4.2.4 Gravimetrinen määrittys

Painoanalyysi eli gravimetrinen analyysi on tutkittavan aineen tarkkaa erottamista liuoksesta saostamalla sekä saadun saostuman punnitsemista. Gravimetrinen saostaminen on usein hyvin selektiivinen ja tarkka menetelmä, mutta tarkkuutensa ansiosta menetelmä on aikaa vievä. Menetelmä sopii sellaisten aineiden määrittämiseen joiden pitoisuus on näytteessä suuri tai tuntemattomien näytteiden analysointiin. Gravimetrisessä analyysissä tutkittavan aineen pitää saostua täydellisesti ja saostuman liukoisuuden tulee olla riittävän pieni. Näytettä saostettaessa saostuman tulee olla helposti suodatettava ja pestävissä pois epäpuhtauksista. Punnittaessa saostuma tulee olla stoikiometrinen eli omata tietty koostumus.

Tehdyssä analyysissä oli kyseessä raudan määrittäminen tutkittavasta rautaliuoksesta. Työssä tarkoituksena oli saada aikaan saostuma, joka voitiin eristää suodattamalla ja punnita mahdollisimman tarkasti. Saostus suoritettiin kvantitatiivisella suodatinpaperilla ja suppilolla, kuvassa 29 on käynnissä kyseinen suodatustapahtuma.



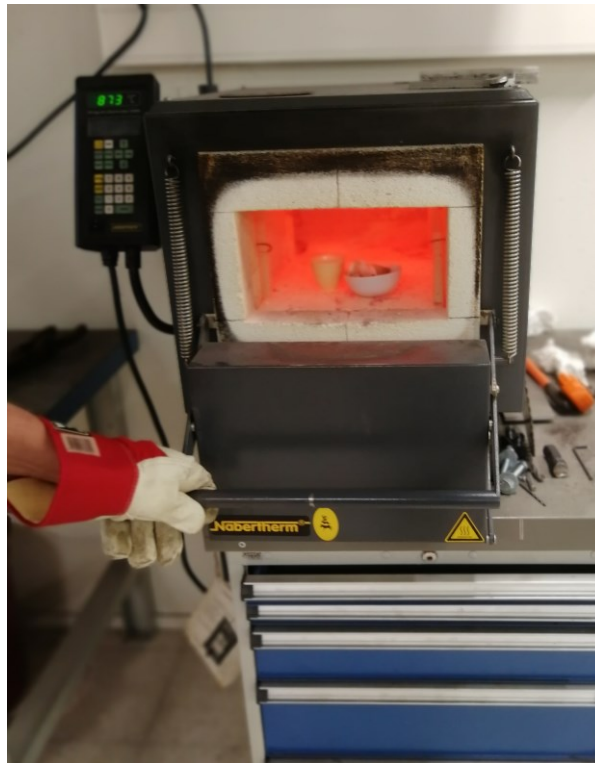
Kuva 29 Kvantitatiivinen suodatus.

Kvantitatiivinen suodatinpaperi soveltuu hyvin käytettäväksi kyseisessä analyysissä, sillä saatu saostuma saavuttaa vakiomassansa yli 500°C:n lämpötilassa. Tällöin paperi hiiltyy ja näytteen sisältämät metallit hapettuvat oksideiksi. Saatu saostuma hehkutettiin n. 1000°C:ssa, saaden kaiken veden poistumaan näytteestä sekä hiilen palamaan. Kuvassa 30 suodatettu näyte on menossa hehkutukseen.



Kuva 30 Suodatettu rautanäyte.

Tehdyn analyysin hehkutus suoritettiin konetekniikan työtiloissa sijaitsevassa muhveliuunissa (ks. kuva 31). Polton ja hehkutuksen aikana sakasta haihtuivat pesuliuoksen jäännökset, muut haihtuvat epäpuhtaudet ja sakka muuttui punnitusta varten sopivampaan muotoon. Hehkutuksen jälkeen näytteen annettiin jäähtyä eksikaattorissa ennen punnitusta.

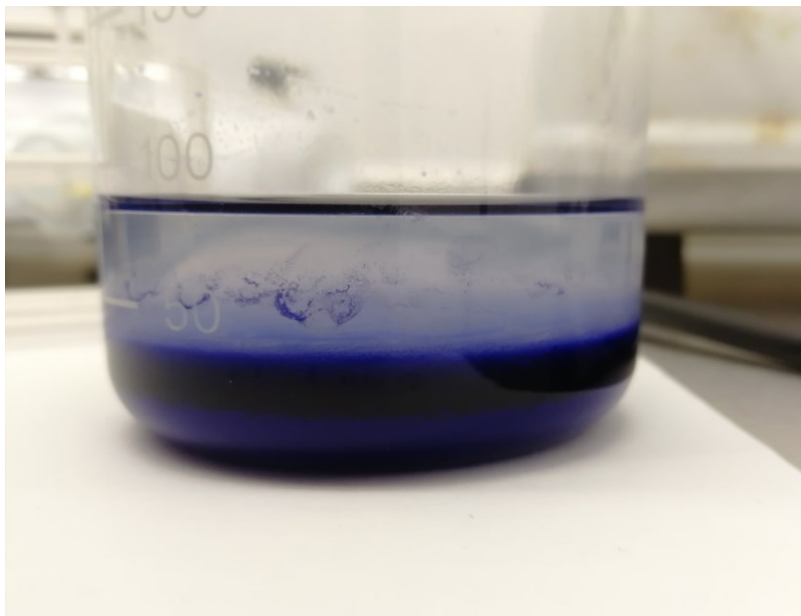


Kuva 31 Konetekniikan muhveliuuni.

Analyysin perimmäisenä tarkoituksena oli perehdyttää opiskelijoita raudan määrittämiseen hehkutuksen kautta, sillä raudan määrittämisellä titrimetrisesti on ongelmana sopivan indikaattorin puute, vaikka määrittäminen on huomattavasti nopeampi kuin gravimetrinen määrittäminen.

4.2.5 Tetra-ammiinikupari(II)sulfaatti

Työssä valmistettiin tetra-ammiinikupari(II)sulfaatti-kompleksi lisäämällä kuparisulfaatin vesiliuokseen ylimäärin ammoniakkia kunnes liuos vaihtoi väriään. Liuos kiteytettiin etanolilla (C_2H_5OH) ja ilmiötä tutkittiin koeputkessa pienemmällä erällä ja lisäämällä koeputkeen etanolia. Nesteiden rajapintaan muodostui pieniä tetra-ammiinikuparisulfaattimonohydraattikiteitä. Isommalle erälle liuosta tehtiin samanlailla kuin edellä ja annettiin sakan seistä yön yli, jotta alkoholi pääsi hitaasti diffundoitumaan vesifaasiin ja tuote kiteytyi dekanterilasin pohjalle kuten kuvassa 32 näkyy. Työohje on liitteenä 2.



Kuva 32 kiteytynyt tetra-ammiinikupari(II)sulfaatti.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Oppilaitoksen laboratorioon mahtuu hyvin kuusi työparia tekemään töitä eikä laitteilla tule ruuhkaa kun, jokainen pari tekee esimerkiksi erilaisia töitä. Laboratoriossa on tällä hetkellä yksi kurssi opetuksessa ja satunnaisesti muita kursseja ja käyttäjiä. Käyttöastetta laboratoriossa voidaan näin ollen lisätä huomattavasti esimerkiksi kurssitarjonnan laajentamisella laboratorio työkentelyyn.

Opinnäytteen tarkoituksena oli tuottaa uusia työohjeita niin Satakunnan ammattikorkeakoulun, kuin muillekin opiskelijoille. Osassa töitä työohjeet muuttuivat radikaalisti ja osaan tuli vain pieniä täsmennyksiä. Tehdyt työt ovat varsin helppoja toteuttaa eivätkä vaadi erikoislaitteita analyysien suorittamiseksi.

Käsitteiden avaamisessa pyrittiin käymään läpi kaikki keskeisimmät käsitteet, joita tarvittiin analyysien suorittamisessa. Käsitteiden avaaminen auttaa ymmärtämään paremmin miksi esimerkiksi näytteenotto on tärkeä osa analyysiä ja mitä seurauksia voi olla väärin otetulla näytteellä.

Analyysien tulokset ovat maltillisia eikä isoja virheitä tuloksissa ole. Vertailtavat arvot eivät kovin paljoa poikkea kirjallisuusarvoistaan. Aikarajoissa pysyminen saattaa osoittautua haasteelliseksi, mutta ei muodosta estettä toteutukselle.

Opinnäytteen kokeellisen osion aikana myös laboratorioon tehtiin pieniä muutoksia, kuten hyllyjen selkeä merkitseminen, jotta analyyseissä olleet astiat ovat helpompi palauttaa paikoilleen, kun niille on osoitettu omat paikat.

LÄHTEET

1. Lehtonen, P. & Sihvonen, M. 2006. Laboratorioalan analyttinen kemia. Helsinki: Edita Prima Oy.
2. Oravainen, R. Vesistötulosten tulkinta- opasvihkonen, 1999. Suomi: Tampere. Viitattu: 01.06.2019. <https://kvvy.fi/wp-content/uploads/2015/10/opasvihkonen.pdf>
3. Zumdahl, S. S. & DeCoste, D. J. 2015. Chemical Principles 8th edition. The United States of America: Cengage Learning.
4. Anttila, A., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä H. & Pohjakallio, M. 2005. Tekniikan kemia. Helsinki: Edita Prima Oy.
5. Suez www-sivut. 2019. Chapter 08- Ion Exchange, Water Demineralization & Resin Testing. Viitattu 5.7.2019. <https://www.suezwatertechnologies.com/>
6. Pihkala, J. 2011. Prosessiteknikka Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Helsinki: Opetushallitus.
7. Lindsjö, O. & Riekkola, M. 1976. Instrumenttianalytiikka 1 Atomiabsorptiospektrometria. Helsinki: Vammalan kirjapaino Oy.
8. Lehtonen, P., Jaarinen, S. & Jansson, K. 2006. Laboratorioalan fysiikka ja fysikaalinen kemia. Vantaa: Dark Oy.

LÄMPÖARVOANALYYSI

Teoriaa

Kaikilla aineilla on oma lämpöarvonsa, joka kertoo kyseisen aineen energiasisällön. Lämpöarvo määritetään kalorimetrisesti eli otetaan tunnettu määrä polttoainetta ja poltetaan se samalla mitaten vapautuvaa energiamäärää. Yleensä lämpöarvon määrittäminen tehdään tasapainokosteudessa olevalle näytteelle, kuten erilaiset öljyt tai kuivatuille näytteille, kuten pelletit. Tehollisessa lämpöarvossa eli alemmassa lämpöarvossa otetaan huomioon palamisen yhteydessä höyrystyneen veden tarvitsema höyrystymisenergia. Kalorimetrisessä lämpöarvossa syntyy palamistuotteena vettä ja tämän veden sekä polttoaineen sisältämän veden oletetaan muuttuneen palamisen jälkeen nesteeksi. Kalorimetristä lämpöarvoa sanotaan myös ylemmäksi lämpöarvoksi, sillä se sisältää veden höyrystymiseen tarvittavan lämpöenergian.

Välineet:

Analyysivaaka,
Pinsetit,
Pommikalorimetri,
Mittapipetti

Reagenssit:

IV-vesi,
Bentsoehappotabletti,
Näytteet

Työn suoritus

Täytä pommikalorimetrin vieressä oleva lämmitysvesiallas ja laita lämmitys päälle vihreästä napista ja veden lämmitys termostaatista (21,5°C, F1)



Voit ohittaa tämän, jos lämmitys on jo päällä!

Punnitse pommikalorimetrin omaan upokkaaseen 1 gramman verran näytettä analyysivaa'alla. **Muista ottaa punnitustulokset ylös, tarvitset niitä myöhemmin!** Aloita bentsoehappotableteista, joilla kalibroidaan pommikalorimetri.

Bentsoehappotabletit ovat läpipainopakattuja.



Bentsoehappotabletit



Upokas

Irroita lankavyyhdistä yksi lanka ja kutsu opettaja näyttämään miten lanka laitetaan kiinni.

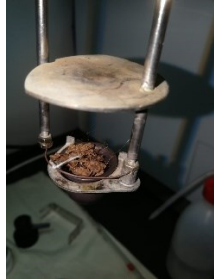
Varmista kuitenkin, että lanka pysyy kontaktissa näytteen kanssa koko ajan.

Seuraavaksi kasaa itse pommi:

1. Ota pommin ulkokuori ja mittaa sinne 5ml IV-vettä pohjalle. Tämä tehdään siksi, että ionivaihdettu vesi toimii sitovana elementtinä savukaasujen happamuudelle.



2. Aseta pommin vaippaan teline, jossa on kiinni lanka sekä upokas.



3. Kierrä pommin kansi kiinni. Käsikireys riittää hyvin!



4. Panosta pommi hapella erillisellä laitteella, joka löytyy pommikalorimetrin vierestä.
Avaa ensin happipullo ja aseta pommi laitteen valkoisen ympyrän sisään.
Seuraavaksi laske laitteen kahva alas ja odota kunnes siihenä lakkaa tai aikaa on kulunut noin 30 sekuntia.



5. Sulje happipullo!
6. Kiinnitä pommiin valkoinen sytytinosa liu'uttamalla.



7. Aseta pommi kalorimetriin sisälle niin, että pommi jää kalorimetrin pohjalla olevien kolmen tapin väliin.



8. Tässä kohtaa kalorimetrin näytössä pitäisi lukea teksti:
WAITING
9. Paina F2 ja siirryt Prepare measurement-ikkunaan.
Kohtaan weight tulee kirjata näytteen punnittu paino. Muihin kohtiin ei tarvitse koskea. Ole tarkkana näppäimien kanssa, ovat herkkätoimiset.
10. Täytä nyt pommikalorimetri vedellä niin, että vesi on melkein maksimissaan. Täyttövesi tulee ottaa lämmitysvesialtaasta. Vettä menee noin kaksi litraa.
11. Kalorimetri kysyy seuraavaksi Storage filled? Paina Continue ja siirryt seuraavaan ikkunaan.
12. Pommikalorimetri pyytää sulkemaan kannen. Käännä kantta vasemmalle, kunnes saat sen pommin päälle ja anna sitten kannen valua omalla painollaan alas. **Käsittele kantta varoen!**
13. Pommikalorimetri täyttää itse itsensä vedellä ja tällöin ikkunassa on teksti Filling.
14. Näyttöön ilmestyy seuraavaksi teksti Equalizing 0.00 Min. Laite varmistaa, että vesitankki on tyhjä ja valmistelee analysointia. tämä vie joitain minuutteja. *Jos tätä ei ikkunaa ei tullut, ota yhteys opettajaan.*
15. Seuraavaksi näyttöön ilmestyy teksti Main test sekä jokin määrä minuutteja. Analysointi tapahtuu automaattisesti ja ei juurikaan vaadi analyysintekijältä toimenpiteitä, jos kuitenkin jotain ilmenee, ota yhteys opettajaan.
16. Kun laite on saanut näytteen analysoitua, ilmestyy ikkuna Result sekä tulos yksikössä J/g. Muista kirjata tuloksesi ylös!
17. Avaa kalorimetrin kansi nostamalla ensin ylös ja kääntämällä oikealle, kunnes kuulet naksahduksen. Laite tyhjentää itsensä vedestä. Tarkista tässä välissä, että lämmitysaltaassa on riittävästi vettä ja lisää jos on tarvetta.
18. Ota pommi pois kalorimetrasta ja aseta se pöydälle, *älä kopauta!* Poista valkoinen sytytinosa painamalla ensin sytytintä alas ja työntämällä samalla pois päin.

19. Laita sytytinosan tilalle musta korkki, jossa on pitkä nokka ja päästä happi pois. **Älä osoita ketään päin!** Laite käyttää hajustettua happea, ei ole vaaraksi mutta huolimattomasti käsiteltynä saattaa aiheuttaa räjähdyksen.



20. Poista nyt musta korkki, kansi ja teline sekä upokas. Pommin pohjalle on jäänyt hieman vettä, joka on sitonut itseensä reaktion aikana syntyneet happamat savukaasut. Voit huuhdella sen viemäristä alas, niin pieni määrä ei tee haittaa ympäristölle.



21. Toista nyt analyysi uudelleen muilla näytteillä. Samaa upokasta voi käyttää, sillä siitä on palanut pois kaikki epäpuhtaudet.
22. Kun olet valmis laita tavarat säilytykseen, niin seuraavan tekijän on mukavampi jatkaa.



23. Vertaa saamiasi tuloksia kirjallisuusarvoihin ja merkitse ne laboratoripäiväkirjaasi.

Vinkkejä:

Kannen avaaminen kesken ajon johtaa automaattiseen tyhjennykseen, paitsi jos kansi on avattu kesken sytytyksen, silloin laite odottaa hetken ennen tyhjennystä.

Jos lämpötila ei nouse, kutsu opettaja.

Näyttöön voi myös ilmestyä teksti Filling time exceeded, tällöin tarkista kalorimetrin vesitilanne tai kutsu opettaja apuun.

TETRA-AMMIINIKUPARI(II)SULFAATTI

Cu^{2+} -ionit muodostavat helposti ammoniakin kanssa kompleksi-ionin $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, jossa neljä NH_3 -molekyyliä on koordinoitunut (eli sitoutunut) kupari-ioniin.

Liuoksessa kuparia kutsutaan kompleksin keskusatomiksi ja ammoniakkia ligandiksi (kts. Lewisin hapot ja emäkset). Tetra-amiinikupari (II)- kompleksi valmistetaan lisäämällä kuparisulfaatin vesiliuokseen ylimäärin ammoniakkia, kunnes aluksi saostuvat $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ sekä $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ovat täysin liuenneet. Ioneiden muodostumisen voidaan todeta, kun liuos on selvästi tumman sininen. Tästä liuoksesta voidaan kiteyttää $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Reaktiotuote on aika hapanta, jopa 3,7; pidä käsineet kädessä ja suojalasit päässä työn ajan.

Reagenssit:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

Ionivaihdettuvesi (IV-vesi),

10% NH_3 ,

Etanolia

Välineet:

250ml dekantterilasi,

Koeputki,

Lasisauva,

Suodatusvälineet,

pH-paperia,

Kertakäyttöpipetti

Suoritus

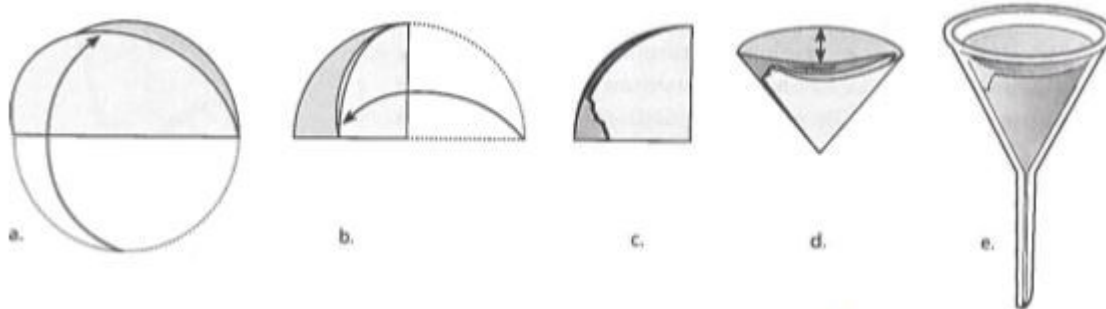
Liuota 5g kuparisulfaattia ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 25ml:n Iv-vettä. Lisää liuokseen 10% ammoniakkiliuosta, kunnes ensin muodostuva vaalean sininen saostuma on täysin liuenut ja liuoksen väri on muuttunut tumman siniseksi. Ammoniakkia kuluu n.20 – 25 ml. Liuoksen tulee haista vahvasti ammoniakille!

Kiteytä syntynyt tuote lisäämällä etanolia reaktioseokseen. Erotu liuoksesta noin 5 ml:n suuruinen näyte koeputkeen ja tutki sitä jatkamalla etanolin lisäämistä **varoen pitkin koeputken seinämiä**, näin et sekoita kerroksia keskenään. Nyt nestekerroksen rajapinnalla pitäisi olla violetin värisiä tetraammiinikuparisulfaattimonohydraattikiteitä, tämä johtuu siitä, että tuotteella on pieni liukoisuus etanoliin. Kun koeputken sisällön sekoittaa lähes kaikki tuote saostuu. Suodata tuotoksesi käyttäen apuna suppiloa ja suodatinpaperia. Ota kiteet talteen. Suodatuksen jälkeen kaada reaktioseokseen vielä sen tilavuuden verran etanolia niin etteivät kerrokset sekaannu. Peitä sitten dekantterilasi muovikalvolla ja anna liuoksen seistä seuraavaan työkertaan asti. Sinä aikana alkoholi hitaasti diffundoituu vesifaasiin ja loppuosakin tuotteesta kiteytyy. Mitä hitaammin diffundoituminen tapahtuu, sitä suurempia ja paremmin kehittyneitä kiteitä saadaan aikaan. Kuivaa kiteitä vielä uunissa 105°C:ssa yön yli.

Tehtäviä

1. Laske tuotteen teoreettinen ja suhteellinen saanto.
2. Kuvaile muodostuneita kiteitä laboratoriopäiväkirjaasi.

Paperin taittelu



- A) Taita suodatinpaperi puoliksi
- B) Taita uudestaan puoliksi
- C) Repäise pois kulma, näin saat paremman kosketuksen suodatinpaperin ja suppilon välille (ei pakollinen)
- D) Avaa suodatinpaperi ei-rikkinäiseltä puolelta
- E) Aseta suodatinpaperi suppiloon tiiviisti (käytä kasteluun hiukan etanolia)