

Titraattorin käyttö ja menetelmän luominen kuparin jodometriselle analyysille

Eero Seppälä

OPINNÄYTETYÖ
Maaliskuu 2024

Laboratoriotekniikka (Insinööri AMK)

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

SEPPÄLÄ, EERO:

Titraattorin käyttö ja menetelmän luominen kuparin jodometriselle analyysille

Opinnäytetyö 39 sivua, joista liitteitä 14 sivua
Maaliskuu 2024

Tampereen ammattikorkeakoulussa laboratorioalan opetuksessa tarvitaan titraattoria. Koulun laboratoriossa on toimiva titraattori, jota voidaan käyttää opetuksessa, mutta menetelmä ja laitehuolto-ohje puuttuivat. Opinnäytetyön tavoitteena oli edistää laitteen käytettävyyttä laatimalla laitteelle työohje ja menetelmä kuparin määrän selvittämiseksi. Samalla menetelmällä voidaan myös määrittää muita kationeja kuparin lisäksi niiden ainemäärän selvittämiseksi. Tavoitteena oli laatia laitteelle myös huolto-ohje. Tarkoituksena oli suorittaa sekä byretillä että titraattorilla oikeellisuusmääriksiä toistamalla mittauksia ja määrittämällä korrelaatiokertoimia. Tarkoitus oli määrittää kuparipitoisuuksia eri parametrien avulla ja selvittää, mikä toimii parhaiten opetuksessa. Näitä eri parametrejä olivat mm. analysointi-aika, standardipitoisuudet, titrausvälineet, valon vaikutus mittaliuoksen säilöntään ja säilöntäaika sekä liuoksen sekoitusnopeus.

Byretin ja titraattorin avulla saaduissa tuloksissa havaittiin pieniä eroja. Tuloksiin vaikutti käytetty mittaliuos. Primäärinen standardi mittaliuoksena tuotti lähempänä oikeaa arvoa olevat tulokset kuin sekundääri standardi. Sekundäärisestä standardista valmistettu mittaliuos todettiin kuitenkin paremmaksi siinä tapauksessa, kun titraukset tehtiin samana päivänä kuin mittaliuos valmistettiin.

Työn tärkeimpiä tuloksia olivat menetelmän oikeellisuusmäärikykset. Työn lopussa kaikki tulokset olivat odotettuja ja tilannetta kuvaavia. Titraattori ei aina kyennyt määrittämään ekvivalenttipistettä, ja näissä tapauksissa se jatkoi titrausta määritettyyn titrausmaksimiin. Työn tuloksena syntyi titraattorin käyttöohje kyseistä menetelmää varten. Olemassa olevaa huolto-ohjetta ei kuitenkaan lähdetty muuttamaan.

Asiasanat: byretti, titraattori, primäärinen, sekundäärinen ja ekvivalenttipiste

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

SEPPÄLÄ, EERO:

Usage Of Titrator And Method Creation for the Copper Iodometric Analysis

Bachelor's thesis 39 pages, appendices 14 pages
March 2024

At Tampere University of Applied Sciences, a titrator is needed in laboratory teaching. The school's laboratory has a working titrator that can be used in teaching, but the method and equipment maintenance instructions were missing. The purpose of the thesis was to promote the usability of the device by preparing work instructions for the device and a method for determining the amount of copper. The same method can also be used to determine other cations in addition to copper in order to determine their amount. Furthermore, the goal was to prepare a maintenance manual for the device, and to perform correctness determinations with both the burette and titrator by repeating measurements and determining correlation coefficients. Additionally, the aim was to determine copper concentrations using different parameters and find out what works best in teaching. These different parameters were e.g. analysis time, standard concentrations, titration tools, effect of light on the storage of the measuring solution and the storage time as well as the mixing speed of the solution.

Small differences were observed in the results obtained with the burette and the titrator. The results were influenced by the measuring solution used. The primary standard as a measuring solution produced results closer to the correct value than the secondary standard. However, the measuring solution prepared from the secondary standard was found to be better in the case when the titrations were made on the same day as the measuring solution was prepared.

The most important results of the work were the correctness determinations of the method. At the end of the work, all the results were expected and descriptive of the situation. The titrator was not always able to determine the equivalence point, and in these cases it continued to titrate to the specified titration maximum. As a result of the work, the titrator's operating instructions for the method in question were created. However, the existing maintenance instructions were not changed.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	TITRAUS	6
	2.1 Titrauksen yleistä teoriaa	6
	2.2 Happo-emästitraus	6
	2.3 Kompleksometrinen titraus	9
	2.4 Hapetus-pelkistystitraus	10
	2.4.1 Jodometria	10
	2.4.2 Manganometrinen titraus	13
	2.5 Saostustitraus	14
	2.6 Erilaiset titraustyytit	14
	2.7 Titrauksen hyödyntäminen teollisuudessa	15
3	TITRAUSVÄLINEET	17
4	MITTAUS- JA MÄÄRITYSMENETELMÄT	20
	4.1 Mettler Toledo T5 -titraattori	20
	4.2 Kuparin jodometrisen analyysin periaate	20
	4.2.1 Sekundäärinen standardi	21
	4.2.2 Primäärinen standardi	21
	4.3 Käytetyt reagenssit	22
5	TYÖN SUORITUS	23
	5.1 Liuokset	23
	5.2 Kuparin määrittäminen byretillä	23
	5.3 Kuparin määrittäminen titraattorilla	24
6	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	25
	6.1 Määritetyt parametrit	25
	6.2 Määritykset byretillä	25
	6.3 Määritykset titraattorilla	27
	6.4 Titraattori T5:n käyttöä koskevat ohjeet	34
7	POHDINTA	35
	LÄHTEET	38
	LIITTEET 1 (13)	40
	Liite 1. Titraattorin ohje	40
	Liite 2. Työohje 1 (2)	53

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö käsittelee kuparin määrän analysointia jodometrisillä tekniikoilla. Menetelmä on tarpeellinen kaivosteollisuudessa ei vain pelkästään kuparin määrittämisessä vaan myös muitten metallien kvantitatiivisissa määrittämisissä. Työn tavoitteena on tuottaa menetelmä kuparin kvantitatiiviseen määrittämiseen jodometrisellä menetelmällä tiraattorille. Jodometria on titrausmenetelmä, joka hyödyntää redox-titrausmenetelmiä kationien määrän tunnistamiseksi jodipitoisten kemikaalien avulla. Tyypillinen mittaliuos kyseiselle titrauksen osa-alueelle on natriumtiosulfaatti. Menetelmää tarvitaan opetuskäyttöön, koska titraattoreilla on tärkeä merkitys lähes kaikissa laboratorioissa, ei vain tutkimus- tai kaivoslaboratorioissa. Työn tavoitteena on myös luoda käyttöohje tiraattorille kuparin jodometristä analyysiä varten ja yksinkertainen huolto-ohje sekä suomen että englannin kielillä.

Työn tarkoituksena on tehdä mittauksia muuttaen mittaussparametrejä. Yksi käytetyistä parametreista on mittaliuoksen säilyvyys. Opinnäytetyössä tehdään byrettin ja tiraattorin luotettavuuden vertailua saatujen tulosten pohjalta. Opinnäytetyössä käsitellään myös muita menetelmiä tai laitteeseen liittyviä tekijöitä.

Työn toimeksiantaja toimii Tampereen ammattikorkeakoulu (TAMK). TAMK tarjoaa opetusta korkea-asteella. Se toimii myös työelämän kehittäjänä ja yhteistyökumppanina. Koulun toiminta näkyy ensisijaisesti Pirkanmaalla, mutta vaikutusta on myös koko Suomessa ja maailmalla. Opinnäytetyöhön liittyvät mittaukset on tehty TAMK:n laboratorioissa opetuksen hyötykäyttöön.

2 TITRAUS

2.1 Titrauksen yleistä teoriaa

Titraus on volumetrinen kvantitatiivinen menetelmä, jossa selvitetään titrausliuoksen ainepitoisuuksia, joiden hapetus- ja pelkistysluvut ovat tiedossa. Tämä tapahtuu lisäämällä näytteeseen mittaliuosta, jolloin havaitaan titrausmenetelmästä riippuen muodostuvan reaktion tasapainopiste. Se osoittaa näytteen pitoisuuden mittaliuoksen kulutuksen mukaisesti. (Valcarcel 2000, 264–265.)

Titrauksen eri menetelmien perustana on selvittää mittaliuoksen lisäyksen avulla tutkittavan aineen ainemäärä reagenssin reagoidessa kokonaan, jolloin voidaan saada selville titrauksen päätepiste. Päätepiste saadaan selville esimerkiksi voimakkaasta pH-arvon muutoksesta mittaliuosta lisättäessä. Näytteen määrä lasketaan tällöin mittaliuoksen kulutuksen perusteella. (Hänninen 2022, 133.)

Titrauksen päätepiste on titrauksen vaihe, jossa kaikki analysoitava aine on reagoinut mittaliuoksen avulla kokonaan. Titrauksen ekvivalenttipiste on titrausvaihe, jossa hapon ja emäksen määrät ovat samat keskenään eli piste, jossa pH:n arvo muuttuu voimakkaimmin. (Harris 2010, 23, 215–221.)

2.2 Happo-emästitraus

Happo-emästitraus perustuu neutralisaatioon, jossa vetyionit (H^+) hapossa ja (OH^-) hydroksidi-ionit emäksessä reagoivat keskenään kaavan 1 mukaisesti. Tyypillinen seuraus tästä on veden ja suolan muodostuminen hapon ja emäksen reagoidessa keskenään.



Tämän vuorovaikutuksen vuoksi titrauksessa otetaan huomioon kaava 2. Kyseisen veden ionitulon kaavalla selitetään oksoniumin- ja hydroksidi-ionien välinen yhteinen vakio-ominaisuus, joka pätee aina lämpötilan pysyessä myös vakiona.

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (25 } ^\circ\text{C)} \quad (2)$$

K_w on ionitulo, [] symbolien väliin jääneet kaavat kuvaavat konsentraatiota mol/l, H^+ on positiivinen vetyioni ja OH^- on negatiivinen hydroksidi-ioni. Sulkujen sisäinen lämpötila kuvaa vakiona olevaa lämpötilaa celsius-asteina.

Kaavan 3 avulla voidaan laskea näytteen ainemäärä, pitoisuus tai massa. (Kivinen & Mäkitie 1983, 214–215; Hänninen 2022, 133–134).

$$n(\text{happo}) = n(\text{emäs}) = c \cdot V = \frac{m}{M} \quad (3)$$

n on ainemäärä mooleina, c on konsentraatio mooli per litraan, V on tilavuus litroina, m on massa grammoina ja M on moolimassa gramma per mooliin (Hänninen 2022, 134).

Kaavan 2 perusteella pystytään mittamaan reaktion etenemistä pH:n avulla jokaisen happo- tai emäsmuutoksen jälkeen. Tulosten graafisella esittelyllä pystytään havaitsemaan titrauksen neutralisaation ekvivalenttipiste, jossa tapahtuvat vedyn vapautumiset ja korvautumiset ovat yhtä suuret, eli keskikohta, jossa pH-arvo muuttuu nopeasti pienen tilavuuden lisäyksen vaikutuksesta. Tyypillisesti samassa pitoisuudessa olevien happojen ja emästen ekvivalenttipiste muodostuu, kun niiden tilavuudet ovat samat. (Kivinen & Mäkitie 1983, 204–205.)

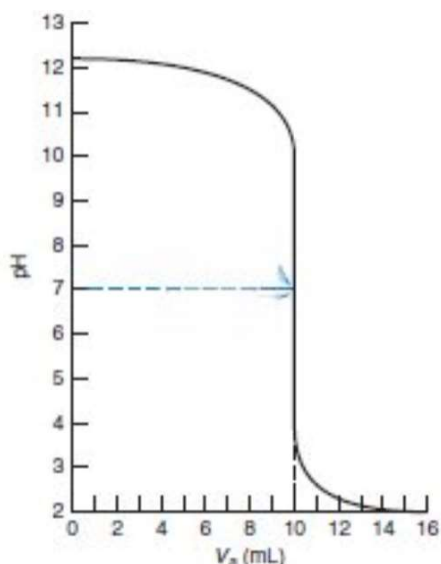
Ekvivalenttikohta voidaan havaita indikaattoreiden avulla (taulukko 1). Ekvivalenttipiste saadaan myös selville jännitteen ja mittaliuoksen kulutuksen muodostaman funktion ensimmäisen derivaatan kautta funktioiden leikkauspisteessä ja toisella derivaatalla y-akselin 0-arvon leikkauskohdassa. (Acid-Base pH Titration 2016.)

TAULUKKO 1. Indikaattorit. (Lukion taulukot)

Indikaattori	värinmuutosalue														
	pH =														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
metyylivioletti			keltainen												
tymolisininen															
bentsyylioranssi															
dimetyylikeltainen															
metyylioranssi															
bromikresolivihreä															
metyylipunainen															
lakmus															
bromikresolipurppura															
bromitymolisininen															
fenolipunainen															
kresolipunainen															
α -naftoliftaleiini															
tymolisininen															
fenoliftaleiini															
tymoliftaleiini															
alitsariinikeltainen															
tropeoliini															

Käytettävää indikaattoria valittaessa täytyy ottaa huomioon siirtymäalue, jossa värinmuutos tapahtuu. Toivottavaa on, että käytettävän indikaattorin siirtymäalue on ekvivalenttipisteen ja päätepisteen välillä. Näistä hyödyllisempää on varmistaa, että päätepiste tulee varmasti selville. Vaarana indikaattorin värien tulkinnassa on indikaattorivirhe, joka tarkoittaa todellisen ekvivalenttipisteen ja silmä-määräisen ekvivalenttipisteen eroa. Oikealla tulkinnalla, indikaattorilla ja hitaalla mittaliuoksen lisäyksellä kyseisen virheen määrä saadaan hyvin pieneksi. (Harris 2010, 219–223, 345–346.)

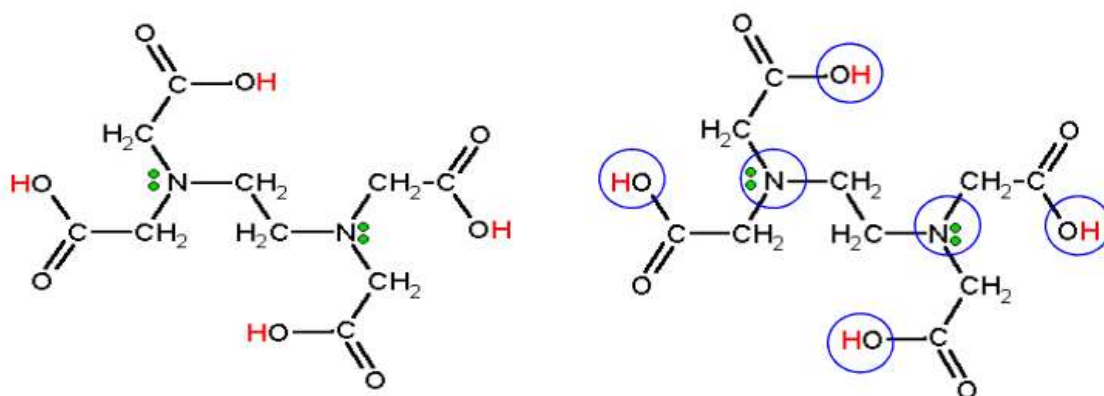
Kuviossa 1 esitellään esimerkkinä vahvan hapon titraus vahvalla emäksellä. Kuvion perusteella titrauksen pH-arvo oli noin 7. Vahvan emäksen ja hapon välinen neutraloituminen ei kuitenkaan ole ainut happo-emästitraus vaan on myös heikkoja emäksiä ja happoja voidaan käyttää, jolloin muodostuva titrauskäyrä on erilainen. Kuvion 1 titrauksessa mittaliuoksena toimi vahva happo, joka voidaan todeta pH-arvon pienenemisenä mittaliuosta lisättäessä. Titraus voidaan myös suorittaa emäksistä mittaliuosta käyttämällä, jolloin muodostuva käyrä on kasvava pH:n suhteen. (Harris 2007, 200–204.)



KUVIO 1. Happo-emästitraus (Harris 2007, 200).

2.3 Kompleksometrinen titraus

Kompleksometriselle titraukselle on tyypillistä määrittää näytteestä metallikationien ainemäärää. Kompleksometriassa käytettävät indikaattorit ovat vesiliukoisia orgaanisia väriyhdisteitä, jotka muodostavat titrattavan metallin kanssa värillisen kompleksin. Indikaattoria lisätään pieni määrä, jolloin vain osa metalli-ioneista muodostaa kompleksin indikaattorin kanssa. Kompleksometrisessä titrauksessa kaksi tai useampia molekyylejä hajoaa ja muodostaa hajoamisen jälkeen uuden kompleksin. Kompleksometrisessä titrauksessa mittaliuoksena toimii tyypillisesti EDTA-liuos eli etyleenidiamiinitetraetikkahappoliuos. EDTA muodostaa värillisen kompleksiyhdisteen vapaiden metallikationien kanssa aina suhteessa 1:1 liuoksen pH:n ollessa 4–10. Kompleksin muodostuminen tapahtuu EDTA:n kuuden kovalenttisen sidoksen kohdille kuvio 2 mukaisesti. Juuri ennen päätepistettä metalli-ionin ja indikaattorin muodostama kompleksi hajoaa, koska metallin EDTA-kompleksi on pysyvämpi. Tällöin liuoksen väri muuttuu. (EDTA Titrations 2023; Forsström 2011, 6; Harris 2007, 230–233; Kozak 2019.)



KUVIO 2. EDTA-molekyyli ja sen kuusi ligandia (EDTA Titrations 2023).

2.4 Hapetus-pelkistytitraus

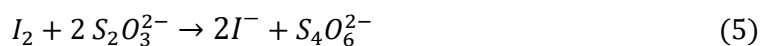
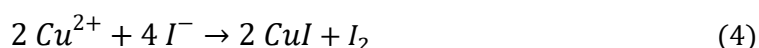
Redox-titraus eli pelkistys-hapetustitraus on menetelmä, jossa analyytin ja mittaliuoksen välillä tapahtuu hapetus-pelkistysreaktio. Reaktion ainemääräsuhteet vaihtelevat analyytin ja mittaliuoksen hapetuslukujen mukaisesti. Tämän vuoksi redox-titrausta käytetään tunnettujen analyyttien hapetusluvun perusteella määrittämään analyytin ainemäärä. Toisaalta redox-titrausta voidaan käyttää tuntemattoman molekyylikompleksin hapetuslukujen määrittämisessä, koska useilla alkuaineilla on eri hapetuslukuja. Redox-titraus voidaan suorittaa potentiometrisesti, jolloin titraattori, indikaattori tai pH-mittarin sensori määrittää aineen pitoisuuden muodostuvan jännitteen avulla. pH-arvon mittauksen sijasta ekvivalenttipiste voidaan havaita indikaattoreilla, jotka toimivat heikkoina happoina tai emäksinä. Indikaattorin väri muuttuu niiden hapettuessa riittävästi. Sama pätee pelkistyksessä, mutta useammin väri häviää. (Harris 2010, 340–344; Kivinen & Mäkitie 1983, 215–216.)

2.4.1 Jodometria

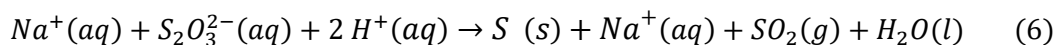
Jodometria on titrausmenetelmä, jossa näyte pelkistyy jodidi-ionien avulla. Menetelmässä näytteeseen lisätään ylimäärä jodidi-ioneita, jotka hapettuvat jodiksi. Vapautuva jodi titrataan standardisoidulla natriumtiosulfaattiliuoksella. (Harris 2010, 351–354.)

Natriumtiosulfaatti on todettu merkittäväksi reagenssiksi analyttisessä kemiassa jodometrisessä titrauksessa. Kyseinen titraus määrittää jodin määrää näytteessä ja tätä kautta helposti hapettuvia ioneita, kuten metalli-ioneita. Näitä metalleja voivat olla mm. kupari ja rauta. (Karamäki 1983, 260.)

Käytettävä jodidi saadaan usein kaliumjodidista (KI). Natriumtiosulfaatin kulutus on suoraan verrannollinen analysoitavan aineen määrään kaavojen 4 ja 5 mukaisesti. (Harris 2010, 353–354.)



Määritettävän alkuaineen vapauttama jodi titrataan $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ionilla käyttäen tärkkelysindikaattoria. Päätepisteessä jodi-tärkkelyskompleksin tummansininen väri katoaa täysin. Natriumtiosulfaatti $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ on sekundäärinen standardi, joten se on käsiteltävä mm. kaliumjodaatilla KIO_3 , natriumkarbonaatilla Na_2CO_3 ja natriumvetykarbonaatilla NaHCO_3 , jolloin natriumvetykarbonaatin konsentraatio saadaan tarkistettua kaliumjodaatilla. Tämä natriumtiosulfaatin sekundäärinen standardi ei ole pysyvä, kuten kaava 6 osoittaa. Käsittelyllä estetään tiosulfaatin reagoiminen happojen kanssa rikkidioksidia muodostaen. (Valcarcel 2000, 265, 269–270; Patnaik 2010, 71–77.)



Työskennellessä täytyy kuitenkin tiedostaa, että karbonaatin happo-emäsreaktiossa muodostuu hiilidioksidia, jota ei pidä hengittää, eli työskentely tapahtuu aina vetokaapissa. (Karamäki 1983, 302–303; Patnaik 2010, 69–77.)

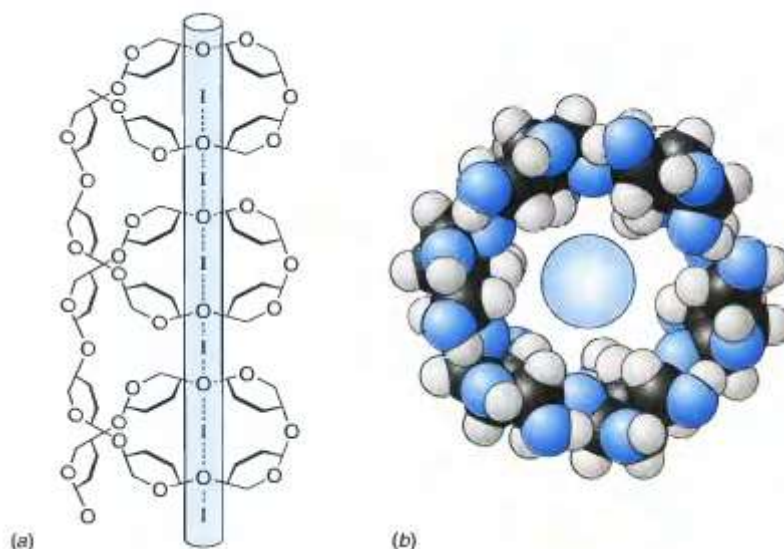
Titrauksen suoritusta havainnoidaan taulukoiden avulla. pH-arvon muutos on tyypillisesti y-akselilla ja mittaliuoksen tilavuuden lisäys x-akselilla. Muodostuva kuvaaja on joko logaritminen tai lineaarinen. Tyypillisempi näistä kahdesta on loga-

ritminen kuvaaja, koska lineaarinen kuvaaja toteutuu vain, kun happo-emäsluok- sessa ei ole mitään puskuriliuosta ja silloinkin kuvaajassa esiintyy heikko logarit- minen muoto. (Valcarcel 2000, 268.)

Titratessa on usein tarpeellista käsitellä hapettava näyte ennen titrauksen aloit- tamista. Nämä mainitut esikäsittelyt ovat joko esihapetus tai -pelkistys. Yleinen esihapetin on persulfaatti. Esihapetuksessa ja esipelkistyksessä muodostetaan voimakkaita hapettimia tai pelkistimiä, jolloin niiden hapetuslukuja muutetaan. (Harris 2010, 348–349.)

Jodometrisessä määrittämisessä näyte happamoidaan, koska mittaliuosseos on vahvasti emäksinen. Mittaliuosta lisättäessä muodostuu redox-reaktio. Muodos- tuvasta kuvaajasta määritetään ekvivalenttipisteen avulla mittaliuoksen kulutus, jonka kautta näytteen määrä on laskettavissa mittaliuoksen pitoisuutta hyödyn- täen. Reaktion ekvivalenttipiste on havaittavissa myös ilman pH-määrittystä väri- indikaattorilla. (Patnaik 2010, 62, 63, 69–77.)

Tärkkelys soveltuu indikaattoriksi jodometriin titrauksiin, koska se muodostaa jodin kanssa sinisen kompleksiyhdisteen. Tärkkelys sisältää α -amyloosia ja β - amyloosia. α -amyloosi aiheuttaa värin muutoksen tummanruskeasta punaiseksi. Toisaalta β -amylaasi tuottaa palautuvan värinmuutoksen vapaan jodin kanssa muodostaen voimakkaan sinisen värin. Jodin ja β -amylaasin muodostamaa kompleksia on havainnollistettu kuviossa 3. Lisätty mittaliuos vapauttaa α -helix- rakenteen jodit, jolloin liuoksen väri muuttuu värittömäksi tai valkoiseksi riippuen siitä, miten paljon reagensseja on lisätty näytteeseen. Mitä suuremmat pitoisuu- det, sitä suurempi todennäköisyys valkoisen värin muodostumiselle. Tärkkelys lisätään lähellä titrauksen päätepistettä näyteliuoksen ollessa kellertävä, koska suuri määrä jodia näyteliuoksessa hajottaa amyloosia. Kun mittaliuosta lisätään pieni määrä, liuos muuttuu värittömäksi. Ekvivalenttipisteen saavuttaminen voi- daan todeta vielä lisäämällä liuokseen pieni määrä syanaattia. (Harris 2010, 346– 347; Patnaik 2010, 62, 63, 69–77.)



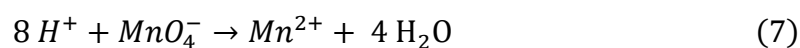
KUVIO 3. Tärkkelyksen α -helix-rakenne kuuden jodin ketjun liittyessä (Harris 2010, 346–347).

Titraus voidaan suorittaa ilman tärkkelysindikaattorin lisäystä, mutta tulos tarkentuu kymmenenkertaisesti lisäämättömään nähden. On myös otettava huomioon lämpötila, koska 50 °C:ssa tärkkelysliuoksen indikaattorivoimakkuus on vain kymmenesosa 25 °C:een verrattuna. (Karamäki 1983, 259–260; Harris 2010, 345–347.)

Täytyy ottaa kuitenkin huomioon ionien hapetusluvut, joiden perusteella tiedetään, kuinka monta jodidi-onia on liittyneenä metalliin yhdessä molekyylissä. (Karamäki 1983, 260.)

2.4.2 Manganometrinen titraus

Manganometrisessä titrauksessa käytetään mittaliuoksena kaliumpermanganaattia, joka on voimakas hapetin. Kaliumpermanganaatti on väriltään voimakkaan violetti. Reaktiossa permanganaatti-ioni MnO_4^- pelkistyy kahden arvoiseksi mangaani-ioniksi ja samalla liuoksen väri häviää (kaava 7).



KMnO_4 -molekyyliä käytetään metallien määrien analysoinnissa yleisesti muihin titrausmenetelmiin nähden sen luotettavuuden ja helppouden vuoksi. Menetelmää käytetään vesinäytteiden kemiallisen hapenkulutuksen ja permanganaattiluvun määrittämiseen. Ennen analyysia näytteet on tehtävä happamiksi rikkihappolla. (Adlim ym. 2019; SFS standardi 3036.)

2.5 Saostustitraus

Saostustitrauksessa mittaliuos ja analyytti muodostavat niukkaliukoisin saostuman. Titrausta jatketaan, kunnes väri-indikaattori reagoi paremmin liukenevan molekyyli-rakenteen kanssa tai muodostuva molekyyli itse värjää näyteliuoksen. Analysoitavan aineen pitoisuus saadaan muodostuvan molekyylikaavan mukaisesti noudattaen kaavaa 2. (Eggermont 2020.)

Saostumistitrausten tyypilliset käyttökohteet ovat halogenidien pitoisuuksien tunnistukset metallihydroksidien lisäksi. Tämän vuoksi hydroksidit ovat tyypillisiä mittaliuoksia saostumistitraukselle. Tällöin pH:n muutosta tarkastellaan lisättävän emäksisen hydroksidimittaliuoksen pitoisuuden mukaisesti. Halidin tai metallin reagoiessa hydroksidiryhmän kanssa muodostuu saostuma, jonka kylläisyyden täytyttyä liuoksen pH alkaa muuttua voimakkaasti. Esimerkkinä tällaisesta saostustitrauksesta on natriumkloridin ja hopeanitraatin välinen reaktio, jonka vaikutuksesta muodostuu hopeakloridisakkaa. (Eggermont 2020.)

2.6 Erilaiset titraustyytit

Suorassa titrauksessa lisätään tunnetun pitoisuuden mittaliuosta, joka muodostaa kompleksin näyteliuoksen kanssa päätepisteen mukaisesti. Päätepiste voidaan havaita indikaattoreilla tai sensoreilla, joiden avulla kyetään tarkastelemaan liuoksen tasapainotiloja reaaliaikaisesti mittaliuosta lisättäessä. Näytteen pitoisuus selviää suoraan vertaillen mittaliuoksen kulutusta ja pitoisuutta. Toisaalta epäsuorassa titrauksessa määritetään näytteestä ylimäärin olevan näytteen pitoisuutta. Tämä tapahtuu saostamalla kaksi yhdistettä keskenään, josta haluttua

ainetta muodostuu ylimäärin, joka sitten titrataan erotettuna muodostuneesta yhdisteestä. (Harris 2010, 224–225.)

Kaikki titraukset eivät ole selkeästi havaittavissa indikaattorien avulla. Näissä tapauksissa suoritetaan takaisintitraus. Syynä indikaattoreiden toimimattomuudelle voivat olla mittaliuoksen tai näytteen rajoittavat ominaisuudet, liian heikko reagoimis- tai havaitsemiskyky tai mahdollisen indikaattorin käytännöllisyys. Syystä riippumatta takaisintitraus mahdollistaa ongelmallisten tapaustenkin titrauksen. Takaisintitrauksessa muodostetaan määritettävän aineen kanssa yhdiste, jota muodostuu ylimäärin näytteeseen, joka sitten titrataan tavanomaisesti. (Harris 2010, 136, 224.)

2.7 Titrauksen hyödyntäminen teollisuudessa

Kemianteollisuudessa mm. raudan ja kuparin määritykset ovat ensisijaisen tärkeitä kaivosten toiminnassa, koska kiviaineksista, joita on louhittu, voi liueta metalleja vesistöihin tai muille vastaaville valunta-alueille. Tämä muodostaisi sekä taloudellisia tappioita että vahinkoa ympäristölle. Tämä on kuitenkin vain yksi tilanne, jossa titraattoreita voitaisiin käyttää kemianteollisuudessa. Suurin hyöty on laitteen toimintojen toistettavuus aivan analyttisesti vaikeimpiinkin toimintoihin. (Titration Excellence – Soquimica 2016.)

Lääketeollisuudessa titraattoreita käytetään vaikuttavien lääkeaineiden laadun tarkkailussa ja veden määrän laskemisessa. Tavanomaisesti tämä tapahtuu samanaikaisesti sekä volumetrisessä että kulometrisessä menetelmässä. (Titration Excellence – Soquimica 2016.)

Ruokataloudessa titraattoreita käytetään toistuviin raaka-aine- ja ruokavalmisteiden sisällön määrityksiin, jotka pysyvät määritettyjen arvojen virherajojen sisällä. Terveystieteiden vaikutusten vuoksi natriumin, kloridin, happojen, pH-arvon ja peroksidien määrät on analysoitava. Ruokaa kuitenkin tuotetaan päivittäin. Veisi huomattavasti resursseja, jos titraattorilaitteita ei olisi käytössä. (Titration Excellence – Soquimica 2016.)

Useimmille titraustyypeille on omat laitesensorit, jotka ovat erikoistuneet juuri kyseisen analyysin määrittämiseen. Jos analyysissä käytetään vääränlaista elektrodia, se voi jopa rikkoutua. Tämän vuoksi on tarkasteltava, mitä kaikkea analysoidavassa analyytissä on. Analyytissä ei saisi olla lainkaan elektrodille haitallisia aineita. Luonnollisesti analyytin täytyy olla kemiallisesti sitoutunut halutulla tavalla analyysin onnistumiseksi. (Titration Sensors 2018.)

3 TITRAUSVÄLINEET

Titrausmekanismit voidaan jakaa neljään eri ryhmään määrittelyjärjestelmänsä mukaan. Ensimmäinen näistä on manuaalinen menetelmä, jossa työskennellään byretin avulla mekaanisesti. Toisena tekniikkana on mekaaninen määrittely, jossa käytetään automaattibyrettiä. Kyseistä järjestelmää kontrolloidaan mekaanisesti, ja tulokset havainnoidaan visuaalisesti indikaattoreiden tai muiden pH:n määrittelyvälineiden avulla. Kolmantena tekniikkana toimii automaattinen määrittely, jossa automaattibyretti voidaan ohjelmoida instrumentin avulla. Tällöin laite pysyy itse havaitsemaan titrauksen päätepisteen. Viimeinen neljäs tekniikka on täysin automatisoitu. (Valcarcel 2000, 270–271.)

Byretti on lasinen laboriorotarvike, joka on kalibroitu tiettyyn tilavuuteen merkinnoissa ilmoitetuissa olosuhteissa. Merkinnöistä löytyvät myös byretin käyttöön liittyvät virherajat. Lisätty tilavuus katsotaan vaakatasossa suoraan mittaliuoksen pinnan suuntaisesti meniskikorkeuden mukaisesti. Meniski on nestepinnan muodostama koveran muodon pohja. (Harris 2010, 35–36.)

Ennen byretin käyttöä se huuhdellaan mittaliuoksella ja kaikki ilmakuplat poistetaan. Nestettä valutetaan hitaasti byretin hanaa säätelämällä. Nestettä täytyy valuttaa hitaasti. Päätepisteen lähellä mittaliuosta lisätään tipoittain. Tulos määritetään meniskusta lukemalla. Tulos merkitään pienimmän asteikon mukaisesti kymmenesosan tarkkuudella. Parallaksia eli väärästä katsekulmasta katsomista on vältettävä. Titrauksen vaihe täytyy ottaa huomioon, eli onko titraus suoritettu loppuun vai voiko sitä mahdollisesti jatkaa. (Harris 2010, 35–36.)

Titraattori (kuva 1) koostuu mittaliuossäiliöstä, jossa mittaliuosta säilytetään pyrkien pitämään sen pitoisuus samana. Mittaliuos ei saa reagoida säiliössä, jolloin hapen, hiilidioksidin ja vedyn vaikutukset voidaan eliminoida. Tämän vuoksi mittaliuoksena käytetään lähes puhtaita primäärisiä standardeja, joiden puhtauden on oltava enemmän kuin 99 %. Ruisku pumppaa mittaliuosta pitäen mittaliuoksen kulutuksen tarkasti muistissa. Titrauskärjen kautta mittaliuosta lisätään näytteesseen tunnettu määrä. Tuloksien tulkinta tapahtuu laitteistossa olevan ohjelmiston

avulla. Terminaalin avulla määritetään menetelmä ja ohjataan titrauksen etene-
mistä. Elektrodin tai sensorin avulla määritetään analyytissä tapahtuvat muutok-
set. (Harris 2010, 23, 36.)



KUVA 1. T5 Titraattori (Titration Excellence - T50 / T70 / T90 - Mettler Toledo).

pH-määritys elektrodilla tapahtuu titraattorissa automaattisesti. Instrumentti odot-
taa jokaisen mittaliuoslisäyksen jälkeen pH:n tasaantumista ennen seuraavaa
mittaliuoserää. Muodostuvasta kuvaajasta titraattori määrittää ekvivalenttipis-
teen. Tämä määrittäminen perustuu derivaattalaskuun, jossa x-akseli on tilavuus ja y-
akseli (dpH/dV) eli pH:n muutoksen ja tilavuuden muutoksen suhteen. Ekviva-
lenttipiste määritetään ensimmäisen kertaluvun derivaatalla ja päätepiste toisen
kertaluvun derivaatalla. Tämän määrittämistavan heikkoutena on sen suurin epä-
tarkkuus juuri päätepisteiden kohdalla. (Harris 2010, 22–23, 34–37, 143, 215–218.)

Titraattorissa voidaan käyttää menetelmää, jonka avulla päätepiste saadaan
määritettyä epätarkoissa olosuhteissa esimerkiksi puskurikyvyn heikentymisestä
tai elektrodi ei reagoi potentiaalin muutokseen riittävän nopeasti. Tätä varten on
Gran plot -menetelmä, jossa titraattori määrittää päätepisteiden datasta ennen
päätepisteiden muodostumista. Analysoitavan aineen pitoisuus määritetään pH-
käyrän ekvivalenttipisteiden mukaisesti. (Harris 2010, 22–23, 34–37, 143, 215–
218.)

Gran plot -päätepiste määritetään x-akselin tilavuuden ja y-akselin tilavuus · 10^{-pH} -pisteiden muodostaman suoran x-akselin leikkauspisteestä (Harris 2010, 218, 367).

Titrauselektrodit on tavanomaisesti rakennettu lasista sekä hopea-, kalium- ja vetyklorideista. Elektrodeja valmistetaan myös pinta-aktiivisista aineista, platinasta, antimonista, epäorgaanisista kiteistä, sähköä johtavista polymeereistä ja kalvo-päällysteisistä materiaaleista. Elektrodin valmistusmateriaali määrittää selkeästi, minkälaisia analyysejä sillä voidaan tehokkaasti suorittaa. Tämän vuoksi on elektrodeja, jotka voivat määrittää vain yhtä ainetta tehokkaasti. Jos esimerkiksi kulta ja elohopea muodostaisivat molekyylin keskenään, kyseisten alkuaineiden muodostamat molekyylit ovat huomattavasti heikommin määritettävissä samalla elektrodilla. (Harris 2010, 321.)

4 MITTAUS- JA MÄÄRITYSMENETELMÄT

4.1 Mettler Toledo T5 -titraattori

Työssä käytetty titraattori oli Mettler Toledon T5 -titraattori. Kyseinen titraattori koostuu kosketusnäppäimistöstä, byretistä, letkuista, elektrodista, langattomasta datansiirtojärjestelmästä, kymmenpaikkaisesta Rondolino-titraustelineestä, venttiilistä ja pumpusta. Käytetyllä elektrodilla oli platinakärki (kuva 2), joka soveltuu erityisesti jodometrisiin titrauksiin. Kokonaisuudella pystytään suorittamaan useita erilaisia titrauksia onnistuneesti. (Titration Excellence - T50 / T70 / T90 - Mettler Toledo.)



KUVA 2. DM140-SC elektrodi (DMi140-SC n.d).

DM140-SC elektrodi (kuva 2) on kuparin jodometriselle määrittelykselle toimiva sensori mittaamaan jodidin määriä. Elektrodi säilytetään 3 mol/l KCl:ssa, jota voidaan täyttää tarvittaessa. Elektrodin pituus on 129,5 mm, ja halkaisija on 12 mm. Elektrodin pohjalla on puhdas platina redox -elektrodi, joka on päällystetty keramisella lasilla. Koko laitteessa on pistokejohto, joka voidaan kiinnittää Mettler Toledo -detektoriin. Lämpötilarajat ovat 0–80 °C. Jänniterajat ovat -2000:n ja +2000 mV:n välillä. Parhaimmillaan sensorin tarkkuuden korrelaatiokerroin oli 1,00 seitsemän desimaalin tarkkuudella. (DMi140-SC n.d.)

4.2 Kuparin jodometrisen analyysin periaate

Kemiallisesti jodometrisessä analyysissä tapahtuu hapetus-pelkistysreaktio jodin ja kuparin välille muodostaen CuI_2 -molekyylin, jossa kuparin Cu^{2+} -ioni toimii ani-

onina eli hapettimena pelkistyen. Jodidi hapettuu jodiksi ja se titrataan natriumtiosulfaattiliuoksella. Titrauksessa jodi pelkistyy jodidi-ioniksi ja tiosulfaatti-ioni hapettuu tetrionaatti-ioniksi. (Harris 2010, 351.)

Kaliumjodidia lisätään ylimäärin analysoitavaan liuokseen. Liuokselle suoritetaan titraus joko primäärisellä tai sekundäärisellä standardilla. Väriin muututtua tummasta vaaleaksi lisätään tärkkelysindikaattoria mustan tai ruskean väriin muodostumiseksi. Titrausta jatketaan, kunnes väri muuttuu valkoiseksi tai värittömäksi kuparipitoisuudesta riippuen. Natriumtiosyanaattia lisätään vielä vähän ja titrausta jatketaan väriin kokonaan hävittyä. Väriin häviämisestä määritetään titrauksen päätepiste. (Patnaik 2010, 62, 63, 69–77; Seely n.d.)

4.2.1 Sekundäärinen standardi

Jodometrian tyypillinen mittaliuos on natriumtiosulfaatti, jonka pitoisuus on 0,1 M. Liuos valmistetaan punnitsemalla kidevedellistä $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:a 24,819 g, joka liuotetaan ionivaihdettuun veteen ja tilavuudeksi säädetään 1000 ml. (Valcarcel 2000, 269–270; Patnaik 2010, 71–77.)

Mittaliuosta säilytetään folioon käärittynä jääkaapissa. Standardi tulee käytön jälkeen käyttökelvottomaksi hyvinkin nopeasti, jopa vain yhden yön aikana. Tämän vuoksi sekundääristä standardia suositellaan käyttöön vain valmistuspäivän ajaksi ja mahdollisesti yhden yön yli. Tästä eteenpäin riskinä on mittaliuoksen luotettavuuden heikentyminen. Heikentymisen suurin aiheuttaja on lamppujen ja auringon valo. Sekundäärisen standardin tapauksessa kaikenlaisia suorja valoja täytyy välttää. (Valcarcel 2000, 269–270; Patnaik 2010, 71–77.)

4.2.2 Primäärinen standardi

Natriumtiosulfaatista voidaan valmistaa primäärinen standardi punnitsemalla

25 g natriumtiosulfaattia ja 0,1 g natriumkarbonaattia. Nämä molemmat lisätään 1000 ml mittapulloon, joka täytetään ionivaihdetulla vedellä. Karbonaattilisäyksellä ehkäistään tiosulfaatin hajoamista ja edistetään liuoksen säilymistä stabiilina. (Karamäki 1983, 302–303; Patnaik 2010, 69–77.)

4.3 Käytetyt reagenssit

Työn aikana käytettiin useampia happoja näytteen käsittelyssä, jotka havaittiin kuparisulfaatinäytteen analysoinnissa tarpeettomiksi lukuun ottamatta pientä suolahappo lisäystä. Hapot olisivat olleet tarpeellisia, jos kuparisulfaatin sijasta kuparinäytteenä olisi ollut esim. kiviäyte, jonka täytyy liueta sen kuparipitoisuuden selvittämiseksi. Työssä käytetyt reagenssit on esitelty taulukossa 2.

TAULUKKO 2. Reagenssit ja niiden käyttökohteet.

Ammoniikki	näytteet
Kaliumjodidi > 99 %	näytteet + 0-näyte
Kupari standardi 1000 mg/l	kalibroinnit + luotettavuus
Kuparisulfaatti > 99 %	kalibroinnit + luotettavuus
Natriumkarbonaatti > 99 %	primäärinen mittaliuos
Natriumtiosulfaatti > 99 %	primäärinen/sekundäärinen mittaliuos
Natriumtiosyanaatti > 99 %	byrettinäytteet
Natriumvetykarbonaatti > 99 %	primäärinen mittaliuos
Suolahappo 37 %	näytteet
Tärkkelysindikaattori	byrettinäytteet

5 TYÖN SUORITUS

5.1 Liuokset

Nollanäytteenä toimi ionivaihdettu vesi. Näytteeseen lisättiin ylimäärin kaliumjodidia. Kaliumjodidi pitoisuuden täytyy olla tarkka erityisesti, jos nollanäyte olisi antanut jonkinlaisen tuloksen nollakulutuksen sijasta.

Kuparin perusliuoksesta laimennettiin näytteet pipetoimalla 10, 15, 20, 25 ja 30 ml. Näytetilavuudet säädettiin ionivaihdetulla vedellä tarpeen mukaan. Näin kuparipitoisuuksiksi saatiin 10, 15, 20, 25 ja 30 mg. Kuparisulfaattia näytteisiin punnittiin 40–120 mg vastaten kuparin perusliuoksesta tehtyjä liuospitoisuuksia. Tämä näytemäärä lisättiin pieneen määrään ionivaihdettua vettä. Liuos täytettiin haluttuun tilavuuteen ionivaihdetulla vedellä vähintään 20 ml ja korkeintaan 80 ml. Liuokseen lisättiin yksi millilitra suolahappoa 37 % näytteen happamomiseksi.

5.2 Kuparin määrittäminen byretillä

Kuparisulfaatista valmistetut näyteliuokset käsiteltiin typpihapolla ja rikkihapolla. Analysoitaviin liuoksiin lisättiin ammoniakkia häiriötekijöiden poistamiseksi. Häiriönpoiston jälkeen liuokset tehtiin happamiksi jääetikalla.

Näytteisiin saatiin hiilidioksidia muodostava ympäristö lisäämällä samanaikaisesti pieni määrä suolahappoa ja natriumvetykarbonaattia. Voimakkaan hiilidioksidin muodostumisen takia hapon ja karbonaatin lisäys on tehtävä erityistä varovaisuutta noudattaen. Hiilidioksidin muodostumisreaktion annettiin tapahtua 20–30 minuutin ajan, jonka jälkeen näyteliuoksiin lisättiin 2,00 g kaliumjodidia. Reaktiossa vapautunut jodi titrattiin natriumtiosulfaattilla. Lähellä ekvivalenttipistettä liuoksen värin ollessa tumma, liuoksiin lisättiin tärkkelysliuosta indikaattoriksi. Titrauksen päätepisteessä liuoksen väri muuttui vaaleaksi. Nollanäytettä titratessa mittaliuoksen kulutus on pieni, joten titrauksessa voidaan käyttää laimeampaa natriumtiosulfaattiliuosta tulosten tarkkuuden parantamiseksi.

5.3 Kuparin määrittäminen titraattorilla

Titraus suoritettiin Mettler Toledo T5 -titraattorilla muodostettavan happo-emäs-titrausohjelman mukaisesti. Titrauksesta muodostuu logaritminen titrauskäyrä, jonka mukaisesti titrauksen ekvivalenttipiste saadaan määritettyä tarkasti. Titrauskäyrän Y-akselina on jännite (mV) ja x-akselina mittaliuoksen tilavuus (ml).

Laite käynnistettiin ja ohjelmoitiin käyttövalmiiksi. Liuokset titrattiin natriumtiosulfaatti mittaliuoksena titrausnopeuden ollessa 1 ml/min. Titraattori tulkitsee tulokset kaavalla 8.

$$R = \frac{VEQ}{m} \quad (8)$$

jossa R on ekvivalenttipiste, VEQ on tilavuus jännitteen muutoksen perusteella (ml) ja m on massa (mg) laite määrittää kuparin massan näytteessä mittaliuoksen kulutuksen perusteella.

6 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

6.1 Määritetyt parametrit

Kuparin jodometriset titraukset tehtiin sekä titraattorilla että byretillä. Titraattoria käytettäessä ekvivalenttipiste määritettiin automaattisesti laitteen ohjelmalla, joka tulkitsee mittaliuoksen kulutuksesta muodostuvaa jännitteen arvon muutosta näytteestä. Byretillä titrattaessa ekvivalenttipiste määritettiin indikaattorin värinmuutoksen avulla.

Suoritettujen titrausten avulla seurattiin mittaliuoksen säilyvyyttä, analyysin toistettavuutta, lineaarisuutta ja oikeellisuutta. Mittaliuoksen säilyvyyteen liittyviä titrauksia suoritettiin kuuden päivän aikana 18 ja oikeellisuustitrauksia 20 päivänä yli 100.

Kuparin määrä laskettiin ekvivalenttipistettä hyödyntäen kaavalla 9 ja oikeellisuus kaavalla 10. Laskuesimerkit on esitetty alla ja tuloksia kaikissa taulukoissa 3–8. (Hänninen 2022, 134.)

$$m(\text{Cu}^{2+}) = nM = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Cu}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) =$$

$$0,1 \text{ M} \cdot 63,54 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1,7 \text{ ml} = 10,80 \text{ g} \quad (9)$$

$$\text{Cu}(\%) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \% - 100 =$$

$$\frac{0,1 \text{ M} \cdot 63,54 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1,7 \text{ ml}}{10 \text{ mg}} \cdot 100 \% - 100 = 8,02 \% \quad (10)$$

6.2 Määritykset byretillä

Taulukon 3 perusteella titraustulokset ovat tarkasti määritettävissä lukuun ottamatta kuparin 10 mg määritystä. Samasta mittaliuoksesta valmistettiin vielä yksi testierä, jonka avulla analysoitiin mittaliuoksen vanhenemisen vaikutuksia.

TAULUKKO 3. Byretti-analyysin tuloksia.

Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4	Titraus 5
m (mg)	10,00	15,00	20,00	25,00	30,00
kulutus (ml)	1,70	2,50	3,15	4,00	4,75
m (mg) kulutuksen perusteella	10,80	15,89	20,02	25,42	30,18
virhe-%	8,02	5,90	0,076	1,66	0,61

Kuparisulfaattia punnittiin 81,60 mg, joka teoreettisesti sisältää 20,77 mg kuparia. Tämän perusteella mittaliuoksen kulutuksen pitäisi olla 3,26 ml, mutta kulutus oli 3,45 ml, mikä vastaisi massaa 21,92 mg. Tämä määrittäminen tehtiin yhden päivän vanhalla mittaliuoksella, mikä voi selittää lievän virheen tuloksissa. Virheprosentin havaittiin laskevan kuparisulfaatin punnitusmäärän kasvaessa, joka luultavasti johtui punnitustarkkuudesta ja byretin virherajoista.

Taulukon 4 tuloksissa tehtiin muuten samanlaiset titraukset kuin taulukossa 3, mutta 10, 15 ja 25 mg/l:n kuparipitoisuuksista tehtiin kahdet rinnakkaiset standardit.

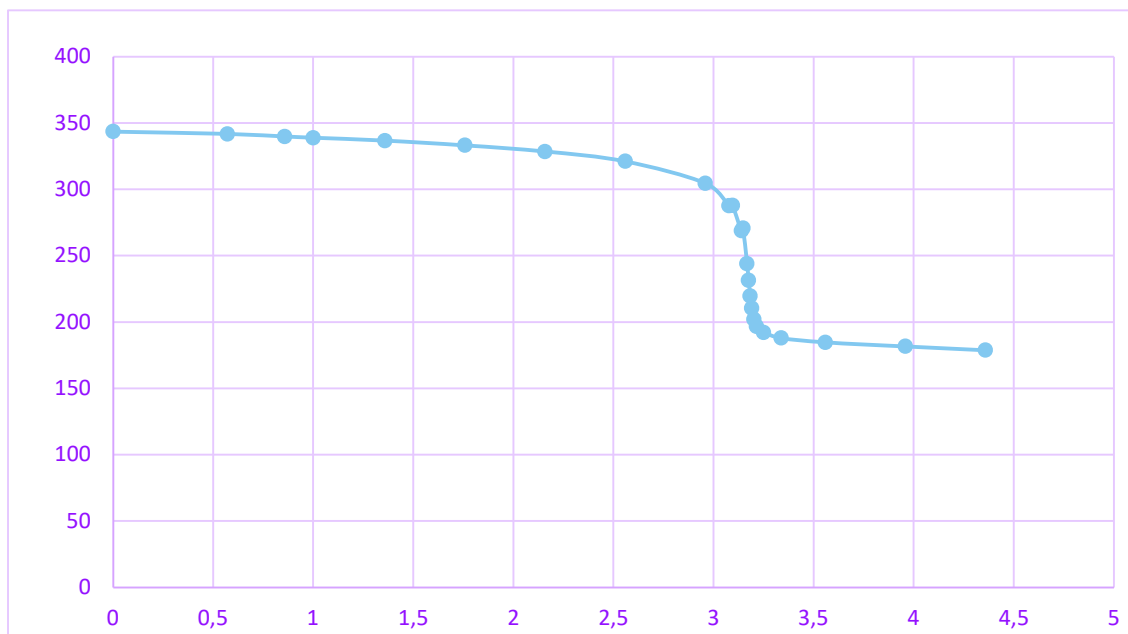
TAULUKKO 4. Byretti määrittäksen rinnakaistuloksia.

Cu (ku- pari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4	Titraus 5	Titraus 6
m (mg)	10,00	10,00	15,00	15,00	25,00	25,00
kulutus (ml)	1,60	1,50	2,40	2,50	3,95	3,90
m (mg) kulutuk- sen pe- rusteella	10,16	9,53	15,24	15,89	25,10	24,78
virhe-%	1,66	4,69	1,61	5,90	0,39	0,88

Taulukon 4 tulosten perusteella päädyttiin tarkkoihin tuloksiin, jotka eivät eronneet merkittävästi taulukoon 3 verrattuna. Tulokset ovat suhteellisen tarkkoja, jotka osoitettiin virheprosentteina 0,076-5,90 välillä. Ekvivalenttipisteen määrittäminen tehdään silmämääräisesti, ja käytetyn byretin mittausepävarmuus on $\pm 0,2$ ml. Nämä seikat voivat aiheuttaa virhettä tuloksiin.

6.3 Määritykset titraattorilla

Määritykset titraattorilla tehtiin analysoimalla kuparisulfaattista valmistettuja näyteliuoksia. Titraustuloksia hyödynnettiin analyysin oikeellisuuden määrittämisessä. Titrauksen ekvivalenttipiste saatiin titraattorilta saadusta titrauskäyrästä (kuvio 4), jossa y-akselina on jännite (mV) ja x-akselina käytetyn mittaliuoksen tilavuus (ml). Alla olevassa kuviossa on esitetty titraattorilla tehty titrauskäyrä, jossa näytteen kuparipitoisuus on 20 mg.



KUVIO 4. Esimerkki ensimmäisestä titrauskäyrästä.

Taulukossa 5 esitellyt titraukset 1–6 kuvaavat samana päivänä tehtyjen titrausten tuloksia, joiden ainoana muuttuvana tekijänä on kuparin punnittu määrä. Käytetty mittaliuos oli sekundäärinen standardi. Taulukon 5 ja kuvion 4 kidevedellisen kuparisulfaatin punnittu määrä oli 0,096 g, mikä vastaa 0,0244 g kuparia. Kuparin

massa kulutuksen perusteella on laskettu kaavalla 9. Tuloksen virheprosentti on laskettu kaavaa 10 hyödyntäen.

TAULUKKO 5. Punnitustulosten oikeellisuusmääritykset.

Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4	Titraus 5	Titraus 6
m (mg)	24,40	38,90	28,80	18,80	19,20	30,00
kulutus (ml)	3,82	5,94	4,48	2,70	3,02	4,52
m (mg) kulutuksen perusteella	24,00	38,00	28,00	17,00	20,30	28,70
virhe-%	1,64	2,31	2,78	9,57	5,42	5,42

Tulokset vastaavat punnittuja määriä. Kuvaaja osoittaa mittaliuoksen kulutukseksi 3,169 ml, mikä vastaa 3,148 ml kun kuparipitoisuus määritettiin 20 mg:aan. Tällöin muodostunut virhe laskettiin kaavalla 10, joka antoi tulokseksi 0,68 % eli todella tarkan tuloksen. Ekvivalenttipiste on paremmin havaittavissa kuviossa 4.

Taulukon 5 tulosten perusteella titraukset 1–3 olivat onnistuneita oikeellisuusprosenttien mukaisesti. Titrauksissa 4–6 tuloksien oikeellisuustulokset antoivat lieviä virheellisiä arvoja. Titraukset 1–4 tehtiin sekundäärisellä mittaliuoksella samana päivänä ja titraukset 5 ja 6 seuraavana päivänä samasta mittaliuoksesta. Tästä syystä oli oletettavaa, että titraukset 5 ja 6 olivat oikeellisuudessa heikompia ensimmäiseen päivään nähden. Tämän vuoksi titraustulos 4 oli yllättävä poikkeus oletuksista. Tästä huolimatta tuloksia vertaillen kuparipitoisuuden suuruudet pystyttiin määrittämään pienimmästä suurimpaan aivan oikeassa järjestyksessä.

Taulukossa 6 on esitetty toistettavuustitrausten tuloksia kuparipitoisuuden ollessa 0,1 g.

TAULUKKO 6. Toistettavuus samalla massalla.

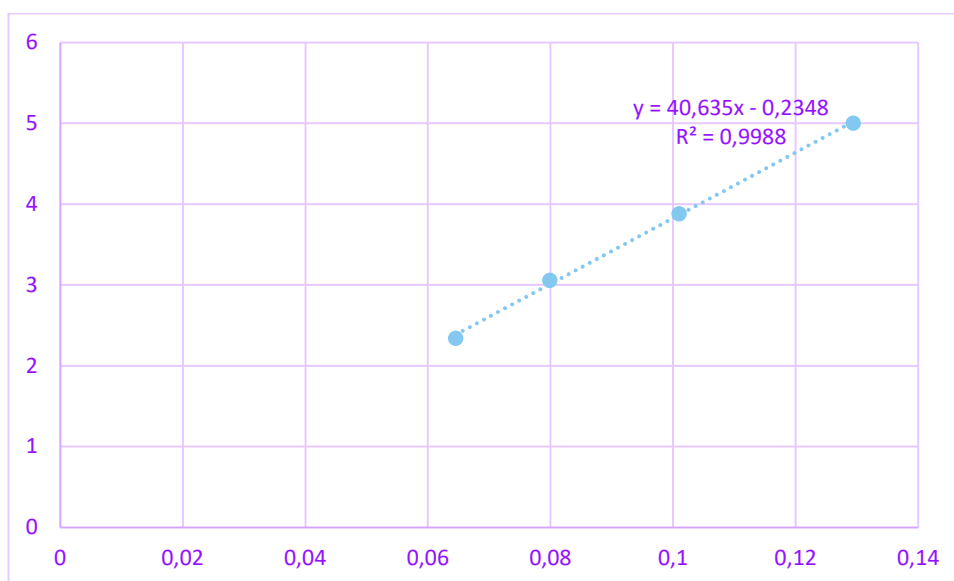
Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4	Titraus 5	Titraus 6	Titraus 7
m (mg)	25,60	25,60	25,60	25,60	25,60	25,60	25,60
kulutus (ml)	3,95	3,91	3,96	3,93	3,95	3,89	3,93
virhe-%	1,47	2,27	1,07	1,85	1,37	2,85	1,82

Laskennallisesti mittaliuoksen kulutus ekvivalenttipisteessä olisi 4,005 ml. Titraustulosten keskiarvoksi saatiin 3,932 ml, joka vastaa noin 1,8 %:n virhettä. Tällöin tulokset ovat tarkempia verrattuna sekundäristandardeihin taulukossa 6.

Analyysin lineaarisuutta tarkasteltiin tekemällä titrauksia taulukkojen 7 ja 8 mukaisilla kuparin määrittelyillä ja luomalla mittauksista standardisuorat (kuviot 5 ja 6).

TAULUKKO 7. Arvoja kuvion 4 standardisuoraan.

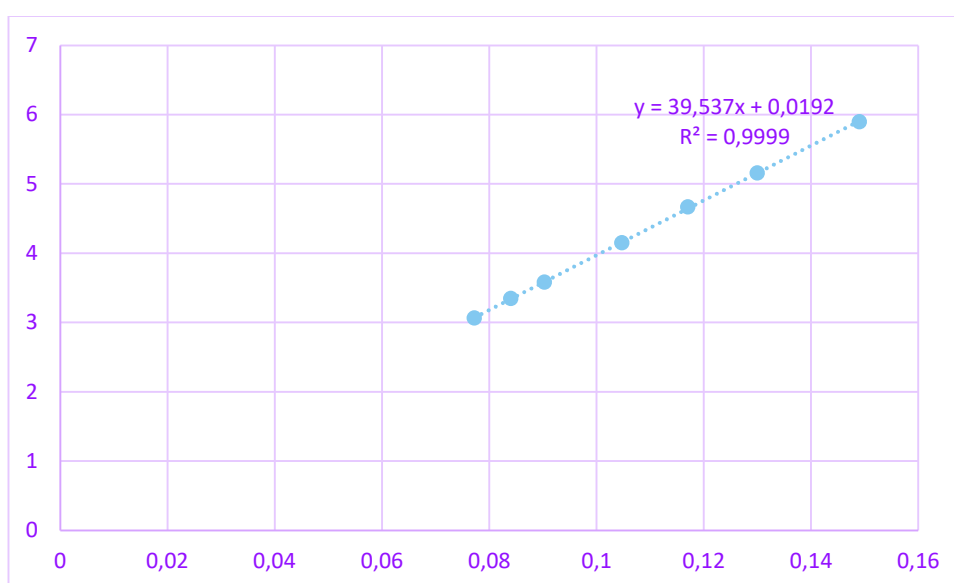
Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4
m (mg)	16,42	20,35	25,72	32,95
kulutus (ml)	2,34	3,06	3,88	5,00



KUVIO 5. Standardisuora neljästä standardista y-akselina mittaliuoksen kulutus (ml) ja x-akselilla punnitustulos (g).

TAULUKKO 8. Kahdeksan määrittelyn tulokset ja oikeellisuus määrittelyt.

Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4	Titraus 5	Titraus 6	Titraus 7	Titraus 8
m (mg)	18,74	19,66	21,39	22,99	26,67	29,79	33,10	37,94
kulutus (ml)	2,50	3,060	3,35	3,58	4,15	4,67	5,16	5,90



KUVIO 6. Standardisuora seitsemästä standardista y-akselina mittaliuoksen kulutus (ml) ja x-akselilla punnitus tulos (g).

Kuvioiden 5 ja 6 korrelaatiokertoimien avulla todettiin muodostuneiden suorien funktiot tarkoiksi ja oikeellisiksi havaitsemaan kuparin määriä näyteliuoksista. Muodostettujen korrelaatiokertoimien perusteella havaittiin standardisuoran käyttö erittäin tarkaksi, mutta tämä ei kelpaa oikeiden tulosten määrittelyyn tästä huolimatta. Taulukon 8 kahdeksasta punnitustuloksesta muodostuvan standardisuoran yhtälö (kuvio 6) on huomattavasti tarkempi. Täytyy kuitenkin ottaa huomioon taulukon 8 titraus 1 puuttuminen kuviosta 6, koska siinä esiintyy merkittävä virhe.

Mittaliuoksen vaikutusta tuloksen oikeellisuuteen tarkasteltiin tekemällä titrauksia sekä primäärisestä että sekundäärisestä standardista valmistetulla mittaliuoksella. Taulukossa 9 on esitetty kahdeksan titrauksen tulokset, joista titraukset 1–4 on tehty primäärisellä mittaliuoksella ja 5–8 sekundäärisellä mittaliuoksella.

TAULUKKO 9. Oikeellisuusmääritykset sekä primäärisellä että sekundäärisellä mittaliuoksella.

Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4	Titraus 5	Titraus 6	Titraus 7	Titraus 8
m (mg)	28,32	26,82	16,24	20,49	22,60	24,91	28,12	35,25
kulutus (ml)	4,40	4,14	2,53	3,13	3,50	3,87	4,34	5,46
m (mg) kulutuksen perusteella	27,96	26,27	16,07	19,88	22,23	24,59	27,56	34,72
virhe-%	1,29	2,05	1,03	2,98	1,65	1,30	1,98	1,50

Taulukossa 10 on esitelty lisää kuparin massan oikeellisuutta yhdestä punnituksesta, josta tehtiin 4 eri pipetointia eri pitoisuuksien määrittämiseksi.

TAULUKKO 10. Oikeellisuusmäärityksiä mittaliuoksen laimennuksista.

Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4
m (mg)	10,18	15,27	20,36	25,45
kulutus (ml)	1,60	2,35	3,33	3,84
m (mg) kulutuksen perusteella	10,15	14,95	21,14	24,39
virhe-%	0,33	2,10	3,82	4,18

Taulukossa 11 on esitelty kuparin massan oikeellisuutta samaa mittaliuosta käyttäen kuin taulukossa 10. Taulukossa 11 esitetään kaksi rinnakkaismääritystä kolmesta saman massaisesta titrauksesta.

TAULUKKO 11. Oikeellisuustulokset saman massaisista titrauksista.

Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4	Titraus 5	Titraus 6
m (mg)	15,27	15,27	15,27	20,36	20,36	20,36
kulutus (ml)	2,07	2,37	2,36	3,07	3,18	3,26
m (mg) kulutuksen perusteella	13,12	15,08	15,00	19,51	20,22	20,70
virhe-%	14,08	1,26	1,76	4,17	0,63	1,67

Muodostetuista standardeista testattiin niiden säilyvyys useidenkin viikkojen ajanjaksoilta. Tulokset osoittautuivat yllättävän pysyviksi, kun mittaliuosta oli säilytetty jääkaapissa folioon käärittynä. Toisaalta vain yhdessä päivässä mittaliuokset muuttivat tulokset aivan kokonaan. Mitä luultavimmin liuokset pääsivät lämpenemään liikaa ja valo pääsi vaikuttamaan jo yhden vuorokauden aikana, kun standardit olivat sekundäärisiä standardeja.

Taulukossa 12 esitetään neljän rinnakkaismäärityksen tulokset primäärisellä standardilla.

TAULUKKO 12. Primääristandardimääritykset.

Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4
m (mg)	25,45	25,45	25,45	25,45
kulutus (ml)	3,88	3,88	3,89	3,89
m (mg) kulutuksen perusteella	24,65	24,64	24,72	24,70
virhe-%	3,14	3,18	2,87	2,95

Taulukossa 13 esitetään viiden rinnakkaismäärityksen tulokset sekundäärisellä standardilla.

TAULUKKO 13. Sekundääristandardimääritykset viidessä rinnakkaisessa titrauksessa.

Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4	Titraus 5
m (mg)	25,45	25,45	25,45	25,45	25,45
kulutus (ml)	3,97	3,97	3,97	3,93	3,97
m (mg) kulutuksen perusteella	25,21	25,21	25,21	24,96	25,21
virhe-%	0,94	0,94	0,94	1,93	0,94

Taulukon 13 tulokset olivat yllättäen paremmat kuin primäärin standardin. Tämä selittyy mittaliuoksen valmistuksesta määrittämispäivänä, eli sekundäärinen standardi on tarkempi, kun sitä käytetään ainoastaan valmistuspäivänä ja silloinkin mahdollisimman pian valmistuksen jälkeen. Taulukossa 14 on esitelty lisää kuparin massan oikeellisuutta punnituksesta.

TAULUKKO 14. Oikeellisuustulokset kymmenestä samasta punnitusmäärästä.

Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4	Titraus 5	Titraus 6	Titraus 7	Titraus 8	Titraus 9	Titraus 10
m (mg)	20,36	20,36	20,36	20,36	20,36	20,36	20,36	20,36	20,36	20,36
kulutus (ml)	3,18	3,18	3,18	3,18	3,19	3,18	3,18	3,19	3,19	3,16
m (mg) kulutuksen perusteella	20,21	20,19	20,21	20,21	20,24	20,19	20,19	20,26	20,24	20,10
virhe-%	0,74	0,83	0,74	0,74	0,59	0,83	0,83	0,49	0,59	1,28

Taulukon 14 tulokset olivat todella tarkkoja, joissa virherajat pysyivät 0,49–1,28 % välillä. Kuparin määritetty määrä näytteessä on havaittu olevan aina pienempi kuin sen punnittu määrä. Tämä virhe voidaan tällöin päätellä johtuvan punnituksen lisäyksestä näytteeseen eli epäpuhtauksilla ei ole vaikutusta tuloksiin.

Taulukossa 15 esitettyjen titrausten avulla tarkasteltiin pienintä kuparin määrää, joka menetelmän avulla voidaan määrittää käytetyllä menetelmällä.

TAULUKKO 15. Matalimpien mahdollisten pitoisuuksien määritykset.

Cu (kupari)	Titraus 1	Titraus 2	Titraus 3	Titraus 4	Titraus 5	Titraus 6	Titraus 7	Titraus 8	Titraus 9	Titraus 10	Titraus 11	Titraus 12	Titraus 13
m (mg)	1,25	2,5	3,75	5,00	6,25	7,5	8,75	10,00	11,25	12,64	15,29	19,37	21,81
kulutus (ml)	virhe	virhe	0,86	1,23	1,67	1,09	1,26	2,08	1,86	2,01	2,42	3,02	3,62
m (mg) kulutuksen perusteella			5,45	7,82	10,59	6,95	8,01	13,24	11,81	12,79	15,35	19,19	23,02
virhe-%			45,33	56,40	69,44	7,33	8,46	32,40	4,98	1,18	0,39	0,93	5,40

Taulukon 15 tuloksissa oli huomattavia virheitä. Merkittäviä virheitä oli virhepro-senteissa etenkin erittäin matalien tuloksien kohdalla.

Merkittävänä syynä tuloksien epätarkkuuteen on käytetty mittaliuos ja sen vanhuus. Tuoreiden mittaliuosten tulokset ovat parhaita sekundäärisen standardin valmistustavalla. Toisaalta viikon vanha sekundäärisen standardin mittaliuos ei ole mitenkään käyttökelpoinen vaan antaa huomattavan suuria kuparin pitoisuuksia, vaikka todellisuudessa kuparin määrä ei ole näyteliuoksessa niin suuri. Heikkoimmillaan virhe saattoi olla jopa 7,11 mg liikaa verrattuna punnittuun 12,64 mg.

Primäärisen standardin tulokset olivat tarkat, mutta viikon vanhan sekundäärisen standardin tulokset epäonnistuivat vanhentuneen sekundäärisen standardin vuoksi. Määritetyn titrauksen päätepisteen avulla määritetään analysoitavan näytteen tai standardin kuparin ainemäärä ja massa käytetyn mittaliuostilavuuden mukaan.

6.4 Titraattori T5:n käyttöä koskevat ohjeet

Titraattorin käyttöohje oli jo olemassa, mutta se ei ollut tarpeeksi selkeä opiskelijoiden käyttöön. Tämän vuoksi osana opinnäytetyötä tehtiin uusi ohje jo olemassa olevan ohjeen pohjalta. Uusi titraattorin käyttöohje on liitteessä 1.

Titraukselle ei ollut ennestään minkäänlaista ohjetta, joten se laadittiin osana opinnäytetyötä. Työohje perustui opinnäytetyön aikana tehtyihin havaintoihin. Työohje titraukselle on liitteessä 2. Liitteessä 3 on laitteen huolto-ohje, joka tulee suoraan laitevalmistajalta.

7 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli luoda työohje titraattorilla kuparin jodometristä analyysiä varten sekä luoda yksinkertainen huolto-ohje titraattorille suomen ja englannin kielillä. Työssä tehtiin mittauksia muuttaen mittaussparametrejä. Yksi käytetyistä parametreista on mittaliuoksen säilyvyys titraattorissa. Lisäksi opinnäytetyössä tehtiin byretin ja titraattorin luotettavuuden vertailua saatujen tulosten pohjalta. Opinnäytetyössä käsiteltiin myös muita menetelmään tai laitteeseen liittyviä tekijöitä. Tavoitteena oli saada jodometrinen menetelmä toimimaan opetuslaboratoriossa. Työn tulosten perusteella kaikki määritetyt tavoitteet saavutettiin. Lopputuloksena havaittiin titraattori aina tarkemmaksi analysointimenetelmäksi. Valmistettu työohje liitteessä 2 muuttui työn edetessä. Suurimmaksi osaksi työohje lyheni, kun havaittiin monet työvaiheet tarpeettomiksi käytetylle kuparisulfaatti näytteelle. Työn alussa työtavat noudattivat kiviäytteen kuparipitoisuuden määrittämistä. Tällöin voitiin poistaa osa tarvittavista työvaiheista.

Työn tavoitteena oli selvittää paras mahdollinen työ- ja käyttöohje opiskelijoille, jotta titraattorin käyttö ja hyödyntäminen tulisi opiskelijoille tutuksi. Tämä saatiin selville vaihtelemalla useita eri parametrejä muutama kerrallaan.

pH-mittauksissa ilmeni joitakin ongelmia. Standardit rajoittavat tulosten tarkkuuksia, jolloin ei voida olettaa tarkempia tuloksia kuin mitkä standardeille oli asetettu (Harris 2010, 319). Ne näytteet, joiden kuparin pitoisuudet massoina olivat alle 10 mg näytteessä, ovat selkeästi liian pieniä määritettäväksi titraattorilla.

Tasapainotusajan vähäisyys voi aiheuttaa virheitä tuloksissa liian lyhyen sekoitusajan takia. Syynä tälle on mittaliuoksen liian pieni sekoittuminen ennen seuraavan jänniteen analysointia. Tämän vuoksi laite täytyy kalibroida useassa pH-arvossa voimakkaasti sekoittaen tai lisäämällä sekoitusnopeutta ja sekoitusaikaa. Suotavaa tämä on etenkin ekvivalenttipistettä lähestyttäessä.

Mittauselektrodin pitäminen liuoksessa ennen analyysiä ja niiden välissä tarkentaa tuloksia kuivaan sensoriin verraten. (Harris 2010, 321.) Tällöin on hyvä asettaa sekoitusaika ainakin 10 sekuntiin. Pidemmäksi asetettu aika ei aiheuta ongelmia, ainoastaan määrittäisaika pitenee.

Sekundäärinen standardi vanhenee hyvin säilöttynä viikon sisällä, joten sitä on tarkoituksenmukaista käyttää ainoastaan valmistuspäivänä. Primääristä standardia voidaan käyttää useamman viikon valmistumisen jälkeen.

Titraattorilla saatu tulos on byrettimääritystä luotettavampi, kunhan titraattori saa määritettyä tuloksen. Toisaalta byrettianalyysissä saadaan oikea tulos jo pienemmissäkin pitoisuusmäärissä, kunhan mittaliuos on oikeanlaista. Byrettimäärityksen vahvuutena on siis tuloksen saaminen varmasti titraattoriin verrattuna etenkin pienemmillä kuparipitoisuuksilla. Tämä saataisiin tehtyä yhtä hyvin titraattorilakin, kunhan mittaliuoksen pitoisuudet ovat tarpeeksi pienet. Tällöin titraattorin käyttö on aina suositeltavampaa.

Kuparinäytteen valmistustapa vaihtelee käytettävän menetelmän mukaan. Kuparin määrittäminen titraattorilla on helpompaa kuin byrettillä. Tämä johtuu väri-indikaattorien käytöstä. Titraattorilla kuparin määrän määrittäminen tapahtuu ilman minkään värinmuutoksen tapahtumista titraattoria käytettäessä. (Swift 1929.)

Byrettianalyysi on kuitenkin ainoa analyysi, joka voi määrittää tuloksen nollanäyteestä. Titraattorilla nollanäyteanalyysi on toki mahdollinen, mutta kaliumjodidireagenssin kulutus olisi aivan liian suuri ja tulosten kannalta silti tarpeeton. Tuloksissa saatiinkin nollanäyteanalyysien mittaliuoskulutukseksi tarkasti 0 ml, eli se ei ole merkityksellinen analyysien kannalta. Tämän vuoksi tulevien analyysien tekijöiden ei tarvitse eikä kannata tehdä nollanäyteanalyysiä.

Työssä määritettiin myös oikeellisuutta, joka todettiin todella hyväksi useimmissa analyyseissä. Luonnollisesti liian pienet näytemäärät heikentävät oikeellisuutta. Titraattoriin on asetettu mittaliuoksen lisäysnopeus tietylle aikavälille (ml/min). Ajan pidentyessä tuloksien luotettavuudet kasvavat. Joskus määrittäispitoisuus jää kahden mittaliuoslisäyksen väliin, jolloin ekvivalenttipiste on vaikeasti havaitta-

vissa. Tämän lisäksi laite ei huomioi ekvivalenttipistettä lainkaan, jos lisäysnopeus on liian suuri. Näissä tapauksissa laitteen määrittämä mittaliuoksen kulutus todennäköisesti tulee olemaan yli todellisen arvon.

Työn tulosten perusteella käytetylle menetelmälle tuotettiin työohje ja titraattorille käyttöohje. Huolto-ohjetta ei kirjoitettu uudelleen, vaan käytössä on laitteen valmistajan laatima englanninkielinen ohje. Ohjeet on esitetty liitteissä 1 ja 2. Käyttöohjetta täytyi muokata opiskelijoille ja ensimmäistä kertaa laitetta käyttävälle selkeämmäksi. Työohje kuparin määrittämiselle täytyi tehdä täysin itse useita lähteitä hyväksi käyttäen. Alkuperäinen ohje poikkeaa huomattavasti liitteen 2 tiedoista mm. näytteen käsittely hapoilla ja hiilidioksidi käsittelyt oltiin lopulta havaittu tarpeettomiksi työn kannalta. Kyseisten muokkausten avulla työssä tultiin käyttämään vähemmän kemikaaleja verrattuna ensimmäisiin määrittämiin. Sekä vanha, että uusi menetelmä toimivat kuparin määrän titraamiseen. Vanhempi menetelmä kuitenkin toimii paremmin esim. kaivosteollisuudessa kiviaineksesta analysointiin.

LÄHTEET

Appendix B: Example of Traditional Investigation Electronic Supplementary Material (ESI) for Chemistry Education Research and Practice. Acid-Base pH Titration. Akadeeminen päiväkirja The Royal Society of Chemistry 2016.

Acid-Base pH Titration. 2016. Appendix B: Example of Traditional Investigation Electronic Supplementary Material (ESI). Chemistry Education Research and Practice. The Royal Society of Chemistry. Viitattu 5.12.2023. <https://www.rsc.org/suppdata/c6/rp/c6rp00093b/c6rp00093b2.pdf>

Adlim, M., Khaldun, I., Rahmi, M., Hasanah, U., Karina, S. & Zulkiram, Z. 2019. Determination of iron content within iron sands from Lampanah-Lengah estuary using various analytical methods. Pdf-dokumentti. Viitattu X.X.2023. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/348/1/012007/pdf>

Determination of Iron Content in Water by Titration Method. Viitattu 7.3.2023. <https://www.chemicalslearning.com/2022/03/determination-of-iron-content-iron.html>

DMi140-SC. n.d. Mettler Toledo. Verkkosivu. Viitattu 22.8.2023. https://www.mt.com/ca/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/Product_Family_Browse_titrators_main/Product_Family_Titration_Sensors/Titration_Redox_sensors_Family/DMi140-SC_combined_redox_electrode.html

EDTA Titrations. 2023. Pdf-dokumentti. Viitattu 12.12.2023. http://webhost.bridgew.edu/c2king/CH241/Lec8_%20EDTA%20Titrations_Condensed.pdf

Eggermont, S. 2020. Metal removal from aqueous solutions: insights from modeling precipitation titration curves. Leuven Belgium.

Forsström, K. 2011. Veden raudan määrittäminen spektrofotometrisellä menetelmällä. Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö. Viitattu 21.2.2023. https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/28054/rautavedessa_theseus.pdf;jsessionid=50A5F7BFC1A563A70D9EE2D39F48B0C5?sequence=1

Harris, D. 2010. Quantitative Chemical Analysis. QuantitativeChemical.pdf Viitattu 17.4.2023.

Harris, D. C. & Lucy, C. A. 2020. Quantitative Chemical Analysis. W.H. Freeman Co Ltd.

Hänninen, H. 2022. Tekniikan KEMIA. EDITA Helsinki.

Karamäki, E. 1983. Epäorgaaniset kemikaalit. Espoo: Tietoteos. 259-260, 302-303 & 364-366.

Kozak, J. 2019. Complexometric Titration ScienceDirect.

Kivinen, A. & Mäkitie O. 1983. Kemia. Otava.

Lukion taulukot/Indikaattoreiden värinmuutosalueet WIKIKIRJASTO Viitattu 17.12.2023. Lukion taulukot/Indikaattoreiden värinmuutosalueet – Wikikirjasto (wikibooks.org)

Maintenance Innovative Services for Outstanding Titrator Performance Mettler Toledo. DVD-levy. Viitattu 14.4.2023.

Patnaik, P. 2010. Handbook of Environmental Analysis. 2nd edition. CRC Press. OK

Seely, O. n.d. Iodometric Determination of Cu in Brass. LibreTexts Chemistry - verkkosivusto. Viitattu 3.11.2023. https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Laboratory_Experiments/Wet_Lab_Experiments/Analytical_Chemistry_Labs/Iodometric_Determination_of_Cu_in_Brass

Singh, B. 2022. Determination of Iron Content in Water by Titration Method. Chemicals Learning. Viitattu 21.2.2023. <https://www.chemicalslearning.com/2022/03/determination-of-iron-content-iron.html>

Starke, K. 1963. Iodometric Titration of Free Acid in Iron(III) Solutions and Determination of Basic Iron(III) Compounds. Academic Article. Viitattu 21.2.2023. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac60202a029>

Swift, E. 1929. The Iodometric Determination of Iron. Academic Article. Pdf-tiedosto. Viitattu 21.2.2023. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01384a011>

Titration Excellence. 2016. Mettler Toledo. Pdf-tiedosto. Viitattu 7.3.2023. https://www.soquimica.pt/files/Brochura_Linha_Titulacao_EXCELLENCE_2016.pdf

Titration Excellence - T50 / T70 / T90 - Mettler Toledo. Viitattu 7.3.2023. https://www.mt.com/dam/MT-TW/PDFs/%E5%AF%A6%E9%A9%97%E5%AE%A4%E5%88%86%E6%9E%90%E5%84%80%E5%99%A8%E6%93%8D%E4%BD%9C%E6%89%8B%E5%86%8A/%E6%BB%B4%E5%AE%9A%E5%84%80/T50_T70_T90_en.pdf

Titration Sensors. 2018. Mettler Toledo. DVD-levy. Viitattu 28.3.2023.

Valárcel, M. 2000. Principle of Analytical Chemistry. Springer. OK

Zhou, C., Qu, W. 2013. Rapid determination of copper and iron in ore leaching solution by iodometry. Trans Tech Publications, Switzerland.

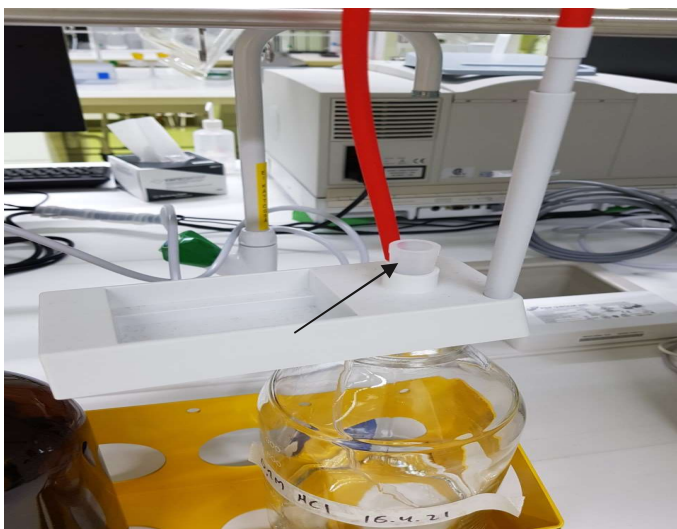
Liite 1. Titraattorin ohje

1 ENNEN KÄYTÖN ALOITUSTA

Ennen kuin aloitat Mettler Toledo T5 -automaattisen titraattorin käytön tarkista, että byrettiin liitettyssä pullossa on käyttämäsi titrantti. (Ohjeet byretin vaihtamiseen löytyvät luvusta 9, mikäli byretti täytyy vaihtaa.) Huomaa, että laitteen on oltava käynnissä vaihtaessasi byretin, jotta laite tunnistaa sen. Varmista, että byretti on kunnolla paikoillaan. Tarkista, että kaikki letkut ovat kytkettyinä (kuva 1) eikä laitteisto pääse vuotamaan mistään. Tarkista myös, että mittaliuospulloon on kiinnitetty kuivatusputki (kuva 2).



KUVA 1. Laitteisto ennen/jälkeen työskentelyn.



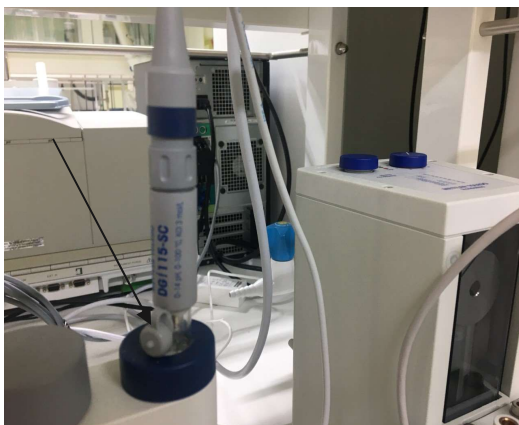
KUVA 2. Kuivatusputki mittaliuospullossa.

2 LAITTEEN KÄYNNISTYS JA HUUHTELU

3 (13)

Käynnistä laite painamalla käynnistysnappia laitteen etuosassa. Napin yläpuolelle syttyy vihreä valo, joka sammuu hetken kuluttua. Laite on valmis käytettäväksi, kun valo pysyy vihreänä. Käynnistä Rondolino Autosampler laitteen takana oikealla puolella olevasta katkaisimesta.

Varmista, että sekoitin ja byretin poistoputki ovat astiassa. Nosta pH-sensori (kuva 3) telineestään laitteen sivulta, poista suojus, huuhtelee sensori UHP-vedellä ja aseta se sekoittimen ja poistoputken kanssa astiaan kuvan 4 osoittamalla tavalla. Avaa pH-sensorin ilma-aukko (merkitty kuvaan 3 nuolella).



KUVA 3. pH-sensori.



KUVA 4. Sekoitin, byretin poistoputki ja pH-sensori titrausastiassa käyttövalmiudessa.

Huuhtelua varten valitse näytöltä Manual. Valitse Burette ja sitten Rinse. Valitse kohtaan Titrant käyttämäsi mittaliuos. Varmista, että valitset mittaliuoksen, jolla on oikea konsentraatio. Määritä kohtaan Cycles huuhtelukertojen lukumääräksi 3. Varmista, että Autosamplerin kohta 0 on tyhjä, jotta kaikki mittaliuos ei valu yli tai mene näytteisiin. Tämän jälkeen paina Start. Huuhtelu alkaa, ja sen etenemistä voi seurata näytöltä. Huuhtelun loputtua paina OK. Rinse-valikko on huuhtelun jälkeen vielä auki. Poistuaksesi valikosta paina 3 kertaa kohdasta Back. Letkut kannattaa silti tarkistaa ja tarvittaessa toistaa huuhtelu.

3 LAITTEEN KALIBROINTI

5 (13)

Valmistele kaupalliset kalibroitiliuokset astioihin (kuva 5) Autosamplerin paikoille 1–3. Niiden pH-arvot ovat vapaavalintaiset, mutta käytä 4,00; 7,00 ja 10,00. Valitse näytöltä Methods → New → Standard Method Templates → Calibration. Valitse avautuvasta valikosta Sample (Calib.). Valitse käyttämäsi sensori (esim. DG115-SC). Valitse pH Buffer List -kohtaan VWR Standardit. Varmista, että näytöllä näkyvät puskureiden pH-arvot ovat samat kuin käyttämiesi kalibroitiliuosten pH-arvot. Paina nyt OK ja Save. Paina Start. Tällöin avautuu Start Analysis -valikko. Paina Start. Kalibrointi alkaa, ja mittauksia voi seurata näytöltä ainoastaan kalibroinnin aikana.

Huuhtelee sekoitin, pH-sensori ja byretin poistoputki UHP-vedellä ja aseta vesi Autosampler-paikkaan 1 Manual → Stirrer -ohjelman avulla. Jos haluat vaihtaa astioiden paikkaa, paina Autosamplerin vasemmanpuoleista nappia, jolloin sekoitin, sensori ja poistoputki asettuvat alueen 5 päälle. Nyt astioiden paikkoja voi vaihtaa. Aseta kalibroitiliuokset pH:n mukaan happamasta emäksiseen. Tilavuuden on oltava vähintään 25 ml. Paikka 5 tulee pitää tyhjänä, ellei astia ole aina kyseisellä paikalla. Jos kalibroinnin jälkeen on tarvetta määrittää käytettävän mittaliuoksen konsentraatio, katso ohje luvusta 8.

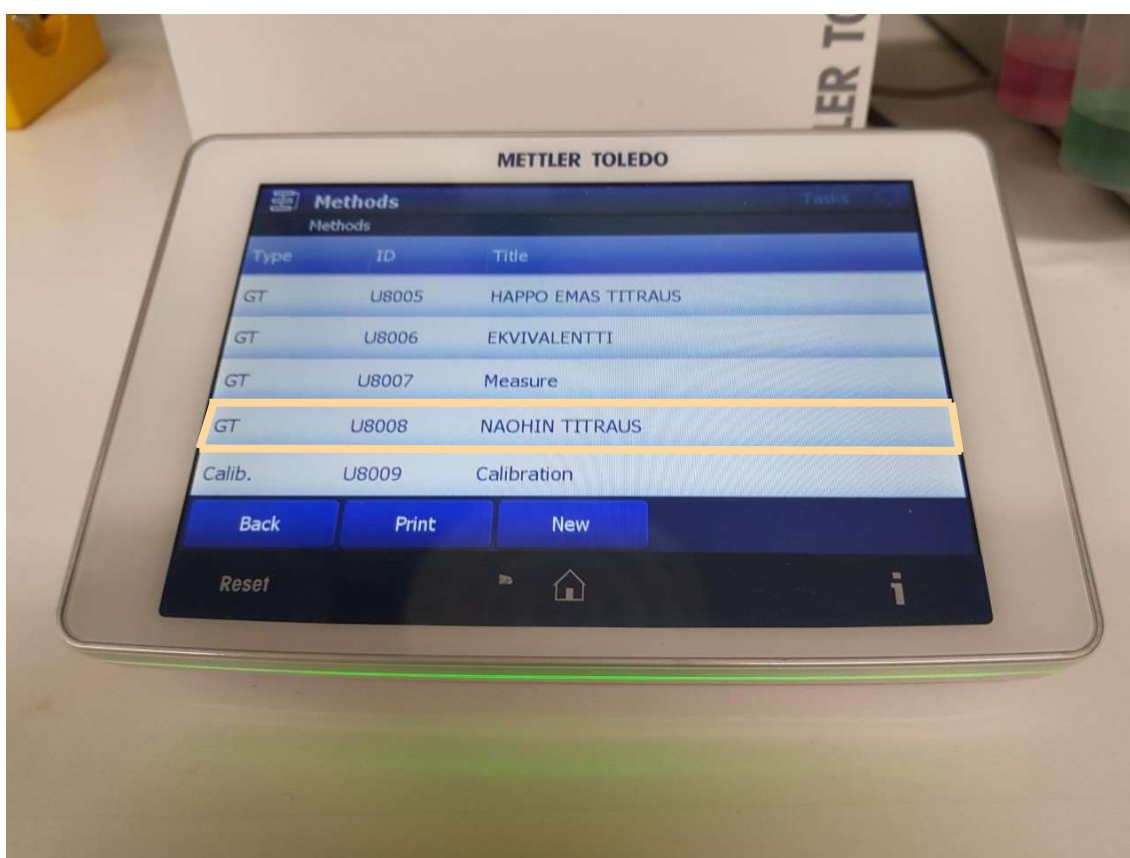


KUVA 5. Kalibroitiliuokset.

4 MENETELMÄN LUOMINEN

6 (13)

Jos haluat tehdä happo-emästitrauksen, esim. NaOH 0,1 M + HCl 0,1 M -titrauksen, paina näytöltä Methods ja valitse ohjelma U8008 NAOHIN TITRAUS (kuva 6). Tarkista, että tiedot ovat työn mukaiset tai lähes yhdenmukaiset. Pitoisuuksien ja näytemäärien on oltava oikeat. Huomaa, että tietojen tallentaminen muistitikulle onnistuu vain, jos muistitikku on kiinnitetty koneeseen ennen analysointia. Muistitikku kannattaa siis asettaa laitteeseen jo nyt: Setup → Hardware → Peripherals → USB-stick.



KUVA 6. Methods-valikko.

Tässä ohjeistetaan, kuinka tehdään menetelmä yksinkertaiselle happo-emästitraukselle. Muille analyyseille tehdään asetukset kunkin analyysin mukaan. Luodaksesi uuden menetelmän paina näytöltä Methods → New → Standard Method Template → EQP (EQP kun kyseessä on happo-emästitraus, valinta tehdään

kuitenkin aina kyseessä olevan analyysin mukaan). Klikkaa Title. Nimeä menetelmä kohtaan Title ja paina OK. Title-valikko avautuu uudelleen, paina uudelleen OK.

Paina Sample. Nimeä näyteaine kohtaan ID1. Paina OK. Paina kohdasta Entry Type ja valitse avautuvasta valikosta Volume. Aseta kohtaan Lower Limit arvoksi 6,0 ml ja kohtaan Upper Limit 50,0 ml. Analysoitavien näytteiden tilavuuksien on oltava tällä välillä. Valikossa on kohta Entry, valitse tähän Before. Paina OK.

Valitse valikosta Titration Stand ja sen jälkeen listasta Rondolino TTL. Paina OK. Valitse Titration (EQP) -valikosta Titrant ja valitse listasta käyttämäsi mittaliuos (huomaa, että valitset mittaliuoksen, jolla on oikea konsentraatio), ja varmista, että Driven kohdalla lukee 1. Paina sitten OK. Valitse Titration (EQP) -valikosta Sensor. Valitse sensoriksi DG115 – SC (HUOM! Jodometrisessä analyysissä DG140-SC) ja kohtaan Sensor Input valitse oikea sensori nimi AB1/SENSOR1. Paina sitten OK.

Valitse Titration (EQP) -valikosta kohta Termination. Aseta valinta kohtaan After Number of Recognized EQPs. (Poikkeuksena on tilanne, jos haluat titrata ekvivalenttikohdan yli.) Varmista, että kohdassa Number of EQPs on luku 1. Aseta Vmax -kohtaan mittaliuoksen maksimi- eli enimmäismäärä, joka mittaliuosta laitetaan astiaan (alle 100 ml). Valitse hapon ja emäksen pitoisuudet harkiten. Paina OK. Valitse Method-valikosta kohta Calculation R1. Paina Result Proposals näytön alalaidasta. Valitse Content: mol/L. Parametrit täyttyvät automaattisesti. Valitse kohtaan M [g/mol] ja valitse avautuvasta luettelosta käyttämäsi näyteaine ja paina OK. Valitse valikosta Calculation R3. Paina Delete. Tämän jälkeen paina Save. Metodi on nyt valmis.

5 ANALYYSI

8 (13)

Jos haluat datan koneelle, aseta muistitikku laitteeseen ennen analyysin aloittamista: Setup → Hardware → Peripherals → USB-stick.

Menetelmän tallentamisen jälkeen paina Start. Start Analysis -valikko aukeaa. Jos haluat tehdä menetelmällesi pikakuvakkeen (ei välttämätöntä), paina AddToHome. Shortcut Parameters -ikkuna aukeaa. Nimeä menetelmä kohtaan Description. Varmista, että Immediate Start ei ole valittuna. Paina Save. Pikakuvake löytyy nyt kotinäytöltä, ja sitä painamalla pääsee suoraan aloittamaan analyysin.

Valitse Start Analysis -valikosta Sample Size. Aseta täällä näytetilavuus. Kohdassa Number of Samples määritetään näytteiden lukumäärä. Jos näytteitä on useampi, varmista kohdassa Samples, että kaikille näytteille on asetettu oikea näytetilavuus. Rondolino Autosamplerissä näytteet on asetettava titraattorille ilmoitetussa analyysijärjestyksessä kohdasta 1 alkaen. Kohdassa 0 on esimerkiksi UHP-vesi. Aloita analyysi painamalla Start.

Laite piirtää näytteelle käyrää analyysin aikana. Paina Ok laitteen ilmoittaessa analyysin valmistuneen. Tuloksia pääsee tarkastelemaan Results-välilehdeltä. Analyysien jälkeen huuhtelee sekoitin, pH-sensori ja byretin poistoletku UHP-vedellä.

6 TULOSTEN TARKASTELU

9 (13)

Analyysin tulos näkyy näytöllä välittömästi analyysin jälkeen. Se kannattaa kirjoittaa heti muistiin. Viimeisimmän analyysin tulosta pääsee tarkastelemaan myös valitsemalla kotinäytöltä Results ja sieltä All Results. Tulokset on myös mahdollista siirtää muistitikulle, jos tikku asetettiin laitteeseen ennen analysointia.

7 KÄYTÖN LOPETTAMINEN

10 (13)

Huuhtele sekoitin, sensori ja poistoputki UHP-vedellä Manual → Stirrer -ohjelmaa käyttäen vähintään kerran ennen paikoilleen asettamista Autosampler-paikassa 1.

Sammuttaaksesi laitteen paina kotinäytöltä Log Out ja sieltä Shut Down. Rondolino Autosampler sammutetaan sen takaoikealla olevasta katkaisimesta. Sulje pH-sensorin ilma-aukko ja aseta se takaisin telineensä. Laita poistoputki byretti-telineeseen kuvan 7 osoittamalla tavalla.



Poistoputki telineessä.

KUVA 7. Byretti telineessä.

8 MITTALIUKSEN KONSENTRAATION MÄÄRITYS

11 (13)

Tässä luvussa ohjeistetaan, miten voit tarvittaessa määrittää käyttämäsi mittaliuksen konsentraation. Valitse Methods → New → Standard Method Template → Titer with EQP. Lista toiminnoista aukeaa. Valitse Sample (Titer). Valikossa on kohta Entry, valitse tähän Before. Paina OK. Paina Titration (EQP) ja valitse Termination. Aseta valinta kohtaan After Number of Recognized EQPs, varmista, että kohdassa Number of EQPs on luku 1 ja paina OK. Poistuaksesi valikosta paina uudestaan OK. Tallentaaksesi menetelmän paina Save. Paina Start. Start Analysis - valikko aukeaa. Lisää näytetilavuus. Paina Start.

Konsentraation määrittäminen alkaa. Laite pyytää laittamaan näytteen paikoilleen. Aseta titrausastia paikoilleen ja varmista, että astiassa on pH-sensori, sekoitin ja byretin poistoletku. Paina OK. Titraus alkaa. Määrittämisajan aikana laite näyttää mitatun pH-arvon. Kun määrittäminen on valmis, huuhtelee sensorin, sekoittimen ja byretin poistoletkun pää UHP-vedellä.

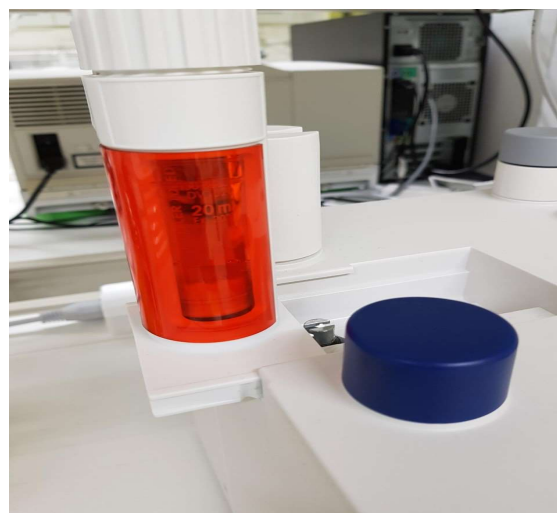
9 BYRETIN VAIHTAMINEN

12 (13)

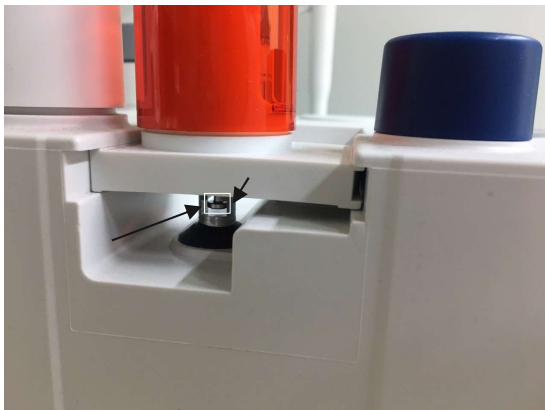
Huomaa, että laitteen on oltava päällä byrettiä vaihdettaessa, jotta laite tunnistaa uuden byretin. Vaihtaaksesi byretin (kuva 8) käännä ensin byretin edessä olevaa sinistä tappia varovasti vastapäivään niin paljon kuin se kääntyy. Tappia ei tarvitse kääntää voimalla, se kääntyy noin neljäosakierroksen verran. Byretin voi nyt liu'uttaa pois paikoiltaan (kuva 9). Muista ottaa poistoputki pois. Aseta se telineeseen kuvan 7 mukaisesti. Poistoputki kannattaa ottaa pois näyteastiasta ja laittaa se byrettitelineeseen kuvan 7 osoittamalla tavalla (merkitty kuvaan nuolilla). Liu'uta haluamasi byretti paikoilleen titraattoriin. Varmista, että kuvaan 10 nuolilla merkityt osat tulevat kohdakkain. Käännä nyt sinistä tappia varovasti myötäpäivään, varo kuitenkin kääntämästä liikaa. Kireys on riittävä, kun byrettiä ei saa liu'utettua pois paikoiltaan.



KUVA 8. Byretti.



KUVA 9. Byretin liu'uttaminen pois paikoiltaan.



KUVA 10. Byretin ollessa paikoillaan
nuolilla merkityt osat asettuvat
kohdakkain.

Kuparin määrittäminen jodometrisellä menetelmällä

Työtä varten valmistellaan natriumtiosulfaattimittaliuos titraattoriin. Kidevesimuodossa olevaa natriumtiosulfaattia punnitaan 5,00 g. Se lisätään 200 ml mittapulloon. Mittaliuoksen pitoisuus on tarkasti 0,1 mol/l. Tähän lisätään 0,03 g natriumkarbonaattia, ja pullo täytetään merkkiin ionivaihdetulla vedellä. Mittaliuosta säilytetään pimeässä folioon käärityissä mittapullossa.

Nollanäyte valmistetaan ionivaihdettuvesi näytteellä, johon on lisätty tarkka määrä kaliumjodidia. Hyvä kaliumjodidi massa on noin 0,5 g. Nollanäyte antaa tulokseksi 0 mg, kunhan nollanäyte ei värjäydy tummaksi.

Valmistetaan viisi standardiliuosta, joiden kuparipitoisuudet ovat 10-50 mg. Pipe-toidaan tarvittava määrä (10–50 ml) 1000 mg/l kuparistandardia titrausastioihin. Lisätään ionivaihdettua vettä siten, ettei kokonaistilavuus 100 ml ylitä. Titrausastioihin lisätään suolahappoa 1 ml ja natriumvetykarbonaattia 0,4 g. Lisäykset tehdään vetokaapissa. Reaktiossa muodostuu natriumkloridia, vettä ja hiilidioksidia. Juuri ennen titrauksen aloittamista standardiliuokseen lisätään noin 1,0 g kaliumjodidia.

Valmistetaan kolme kuparisulfaatinäytettä kupari standardiliuoksista pipetoiden. Valmistettavista näytteistä määritetään kuparin määrä. Kaavassa 1 titraattori antaa V:n arvon, jonka mukaisesti kuparin moolimassa ja käytetyn mittaliuoksen pitoisuus yhtälöön. Kaavassa 2 määritetään kuparin osuus kuparisulfaatinäytteessä. Moolimassoja verrataan kirjallisuusarvoihin.

$$m(\text{Cu}^{2+}) = nM = M(\text{Cu}) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) \quad (1)$$

$$\text{Cu}(\%) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Laite käynnistetään ja ohjelmoidaan käyttövalmiiksi laiteohjeita noudattamalla. Titraattorin laskema kaava on $R = VEQ/m$. Titrauskäyrän akselit merkitään $VEND[1] / QEND[1]$. Y-akselilla on jännite (mV) ja x-akselilla käytetyn mittaliuoksen tilavuus (ml). Mittaliuoksen max-kulutukseksi asetetaan 10 ml. Tulokset tulkitaan volumetrisella Karl Fischer -titrausohjelmalla (KF). Laitevalikosta löytyy valmiina menetelmä U8047 Jodometri -nimellä. Varmistetaan, että käytettävä mittaliuos on natriumtiosulfaatti 0,1 M ja käytettävä sensori on DG140-SC. Jos sensori on jokin muu, se vaihdetaan. Tärkeintä on ottaa VEQ- ekvivalenttipiste eli mittaliuoksen kulutusarvot (ml) kaikista näytteistä ja standardeista. Oikeiden tulosten jännitteen (mV) tulisi olla 220–290 mV. Tulokset saadaan selville (Results → Sample → OK → Data → Raw result) -hakusarjalla.

Jätteet laitetaan niille varattuihin astioihin.