

Sini Vehviläinen

Dikloorimetaanin korvaaminen turvallisemmalla liuottimella saostuma-analytiikassa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioalan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

11.11.2015

Tekijä(t) Otsikko Sivumäärä Aika	Sini Vehviläinen Dikloorimetaanin korvaaminen turvallisemmalla liuottimella saostuma-analytiikassa 42 sivua + 13 liitettä 11.11.2015
Tutkinto	Laboratorioanalytikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma
Ohjaaja(t)	Lehtori, Kari Raatikainen, Metropolia AMK Vanhempi tutkija, Juha Hyötyläinen, Kemira Oyj
<p>Opinnäytetyö tehtiin Kemira Oyj:n Espoon tutkimuskeskuksessa analytiikan laboratoriossa. Työn tarkoituksena oli löytää dikloorimetaanin tilalle turvallisempi liuotin saostuma-analytiikassa. Dikloorimetaani on karsinogeeninen liuotin, joka on todettu toistaiseksi parhaimmaksi liuottimeksi sen palamattomuuden ja hyvien uutto-ominaisuuksien takia.</p> <p>Korvaaviksi liuottimiksi valittiin kolme eri liuotinta ja yksi liuotinsuos. Työhön valitut kuusi näytettä sisälsivät tyypillisimpiä yhdisteitä paperiteollisuudesta. Näytteet uutettiin automatisoidulla Foss Soxtec 8000-laitteella, johon optimoitiin jokaiselle liuottimelle oma uuttolämpötila. Työn analyysit suoritettiin Fourier-muunnos infrapunaspektrometrillä (FTIR) sekä Pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometrillä (Py-GC-MS).</p> <p>Saatuja IR-spektrejä ja pyrogrammeja vertailtiin päällekkäin dikloorimetaanin uutteen saatujen näytteiden IR-spektreihin ja pyrogrammeihin. Vertailulla saatiin selville uuttivatko mahdolliset korvaavat liuottimet samoja tai uusia yhdisteitä.</p> <p>Laitteilla suoritettavat analyysit onnistuivat hyvin ja mahdollinen korvaava liuotin dikloorimetaanille löydettiin. Tulokset osoittivat etyyliasetaatin olevan paras korvaava liuotin. Etyyliasetaatti otetaan todennäköisesti lähiaikoina Kemiran tutkimuskeskuksen käyttöön saostuma-analyyseihin liittyvissä uutoissa.</p>	
Avainsanat	dikloorimetaani, FTIR, Py-GC-MS

Author(s) Title	Sini Vehviläinen Replacing dichloromethane in deposit analysis
Number of Pages Date	42 pages + 13 appendices 11 November 2015
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor(s)	Kari Raatikainen, Senior Lecturer Juha Hyötyläinen, Senior Research Scientist
<p>This thesis project was carried out at the Analytics Team of Kemira Oyj Research Center in Espoo. The purpose of the project was to find a new and safer solvent to replace dichloromethane in deposit analysis. Dichloromethane is a carcinogen solvent which has been used in deposit analysis because it is not flammable and it extracts well.</p> <p>Three solvents and one solvent mixture were chosen for testing deposit samples. Six samples containing typical compounds from paper industry were tested. The samples were extracted with an automated extractor Foss Soxtec 8000. The parameters for the extractor were chosen individually for every solvent. Analytical methods used in the thesis project were FTIR and Pyrolysis-GC-MS.</p> <p>The IR spectra and pyrograms of extracts obtained were compared to those of the dichloromethane extracted sample.</p> <p>The analyses were successful and a possible replacement solvent for dichloromethane was identified. The results indicate that ethyl acetate is the best replacement solvent. In the near future ethyl acetate will be taken to use as a solvent in deposit analysis extractions at Kemira Oyj Research Center.</p>	
Keywords	dichloromethane, FTIR, Py-GC-MS

Sisällys

Lyhenteet

Johdanto	1
1 Saostuma – analytiikka	1
1.1 Saostumissa esiintyvät orgaaniset yhdisteet	3
1.1.1 Synteettiset saostumat	4
1.1.2 Luonnolliset saostumat	6
1.2 Näytteen käsittely	8
1.2.1 Uutto ja käytetyt kemikaalit	8
1.2.2 Uuttolaite	9
1.2.3 Työssä käytetyt analyysitekniikat	10
2 Työn toteutus	16
2.1 Työturvallisuus	17
2.2 Uuttolaitteen esivalmistelu	17
2.3 Näytteiden uuttaminen ja FTIR-spektri	18
2.4 Py-GC-MS näytteen käsittely ja pyrogrammi	19
3 Työn tulokset ja tulosten tarkastelu	20
3.1 Saannot	20
3.2 Näyte 1	20
3.2.1 IR-spektrit	21
3.2.2 Pyrogrammit	21
3.2.3 Yhteenveto	22
3.3 Näyte 2	22
3.3.1 IR-spektrit	23
3.3.2 Pyrogrammit	24
3.3.3 Yhteenveto	26
3.4 Näyte 3	26
3.4.1 IR-spektri	27
3.4.2 Pyrogrammit	27
3.4.3 Yhteenveto	29
3.5 Näyte 4	29
3.5.1 IR-spektrit	30
3.5.2 Pyrogrammit	31

3.5.3	Yhteenveto	33
3.6	Näyte 5	33
3.6.1	IR-spektrit	33
3.6.2	Pyrogrammit	34
3.6.3	Yhteenveto	34
3.7	Näyte 6	35
3.7.1	IR-spektrit	35
3.7.2	Pyrogrammit	36
3.7.3	Yhteenveto	37
4	Yhteenveto	37
	Lähteet	40
	Liitteet	
	Liite 1. Työssä käytettyjen liuottimien ominaisuudet	
	Liite 2. Kaikki IR –spektrit päällekkäin näytekohtaisesti	
	Liite 3. Dikloorimetaanilla uutettujen näytteiden pyrogrammit ja taulukot	

Lyhenteet

AKD	Alkyyliketeenidimeeri
ASA	Alkyleenimeripihkahappoanhydridi
EDX	Energy dispersive X-ray, Energia dispersiivinen röntgenanalyysi
FTIR	Fourier transform infrared spectrometer, Fourier-muunnos infrapunaspektrometri
GC	Gas chromatography, Kaasukromatografia
IR	Infra red spectrometry, Infrapuna spektrometria
Py-GC-MS	Pyrolyysi-kaasukromatografi -massaspektrometri
SEC	Size exclusion chromatography, Kokoekskluusiokromatografi
SEM	Scanning electron microscopy, Pyykäiselektronimikroskopi
TMAH	Tetrametyyliammoniumhydroksidi

Kiitokset Kemira Oyj:n analytiikan ryhmälle opinnäytetyön mahdollistamisesta. Kiitos vastaavalle tutkijalle Juha Hyötyläiselle. Haluan myös kiittää opinnäytetyön ohjaajaa Kari Raatikaista tuesta ja kannustuksesta. Erityiskiitos laboratorioanalytikoille Lilli Kivimäelle ja Linda Marikselle avuista ja neuvoista.

Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin Kemira Oyj:n analyttisen kemian laboratoriossa Espoossa keväällä 2015. Kemira on vuonna 1920 perustettu globaali yritys, joka tuottaa pääasiassa paperi- ja selluteollisuuden, vedenpuhdistuksen ja öljy- ja kaivosteollisuuden tarvitsemia kemikaaleja. Paperi- ja selluteollisuudessa saostumat ovat yleinen ongelma, joka aiheuttaa toimintahäiriötä ja laadullisia ongelmia paperissa. Kemira on tunnettu osaaja saostuma-analytiikassa ja valmistaa saostumanestoaineita eri tuotantolaitoksille. [1,2]

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli löytää dikloorimetaanin tilalle turvallisempi liuotin saostuma-analytiikassa. Dikloorimetaani on todettu mahdolliseksi karsinogeeniksi, sillä se aiheuttaa syöpää koe-eläimissä. Työhön valittiin neljä eri liuotinta, yksi liuotinseos ja kuusi erilaista näytettä. Analyysitekniikoiden avulla selvitettiin, mitä uuteaineita eri liuottimet uuttavat. Analyysit suoritettiin Fourier-muunnos infrapunaspektrometrilla (FTIR-spektrometrilla) sekä Pyrolyysi-kaasukromatografi-massaspektrometrilla (Py-GC-MS).

Avaintekijät saostumien synnyssä ovat potentiaalisten saostumia aiheuttavien yhdisteiden määrä, niiden fysikaalinen olomuoto, kyky vastustaa rakeistumista sekä taipumus tarttua pintoihin. Saostumien määrään ja syntyyn voivat vaikuttaa myös paperin valmistuksen olosuhteet, kuten lämpötila, pH ja suolapitoisuus. [3 s.1]

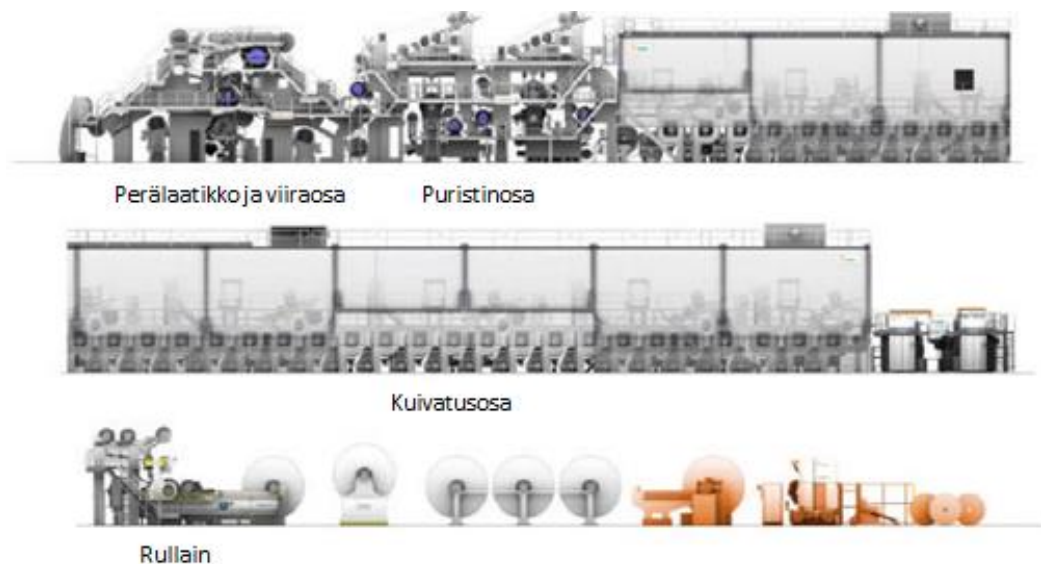
1 Saostuma – analytiikka

Fysikaaliset tai kemialliset tilanmuutokset saavat aikaan saostumia ylikylläisessä liuoksessa. Esimerkiksi ylikylläisen liuoksen lämpötilan muutos tai hapon tai emäksen lisäys aiheuttaa liuoksen saostumisen. Saostumien koostumus voi olla hyvinkin monimutkainen, sillä ne ovat orgaanista, epäorgaanista tai mikrobiologista alkuperää olevia kertymiä.

Paperikoneen saostumat ovat paperinvalmistajille tuttu ja harmillinen ongelma, sillä nämä saostumat ja epäpuhtaudet kiinnittyvät prosessipinnoille ja haittaavat tuotantoa sekä paperin laatua aiheuttaen siihen täpliä ja reikiä. Suurin osa saostumista löytyy

paperikoneen märkäästä, mikä kattaa alueen aina kuivatusosaan saakka. Saostumia syntyy märkäään eri vaiheissa, mutta yleisimmät saostumia keräävät paikat ovat sumutinosat, telat ja viirakaivo. Märkäään alussa ennen viiraosaa massaan sumutetaan vettä ja kemikaaleja, jotka voivat muodostaa saostumia sumuttimien suutinosiin. Telat ohjaavat sekä puristavat viirasta ylimääräisen veden pois, joten telojen pinnoille muodostuu saostumia veden poistamisen seurauksena. Märkäään ylimääräinen vesi valuu viirakaivoon, jossa erilaiset komponentit muodostavat keskenään saostumia ja aiheuttavat mahdollisesti kaivon tukkeutumista. [2]

Paperin valmistus vaatii korkeatasoista teknologiaa ja yhdellä paperikoneella voidaan tehdä monia eri paperilaatua. Paperin valmistuksessa raaka-aineiden komponentit sekoitetaan massaseokseksi, mikä johdetaan paperikoneen ensimmäiseen vaiheeseen perälaatikkoon laimentamista varten. Toisessa vaiheessa massa ajetaan viiralle, jossa ylimääräinen vesi valuu pois jolloin muodostuu paperiraina viiran päälle. Veden poistaminen jatkuu kolmennessä vaiheessa, jossa syntyy tasainen paperiraina ja tällöin paperin kosteus on noin 55 %. Kuivatusosassa paperirainasta otetaan vettä pois niin, että kosteus on enää vain 5 %. Lopuksi tapahtuu rullaus, mistä tehdasrullat viedään jälkikäsittelyyn, jossa parannetaan paperin pinta- ja painatusominaisuuksia. Kuvassa 1. on esitetty paperinvalmistuksen eri vaiheet. [4,5]



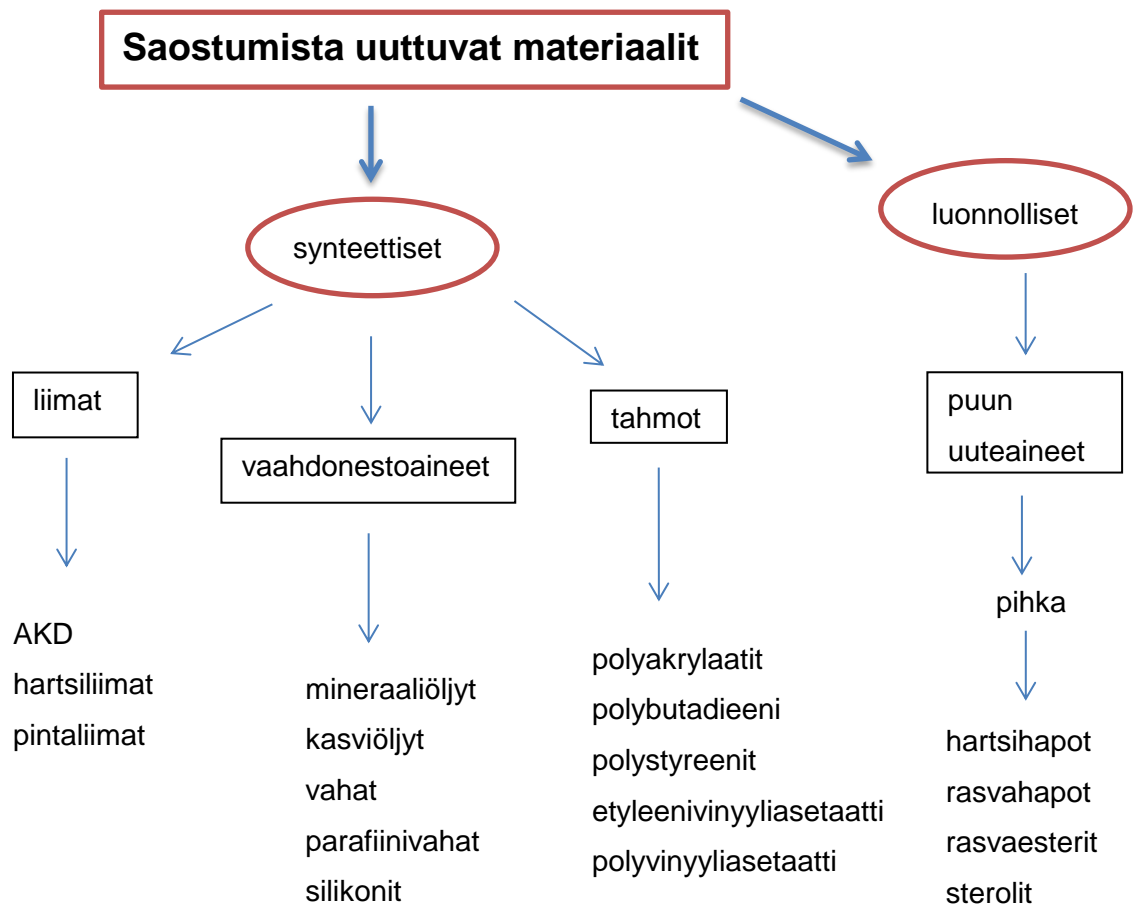
Kuva 1. Paperin valmistusprosessi. [6]

Saostumia voi syntyä monella tavalla, kuten liuosten sisällä olevien yhdisteiden kuivumisen seurauksena tai liuenneiden yhdisteiden muodostaessa keskenään liukenemattomia komplekseja tai suoloja. Saostumat voivat syntyä myös suoraan paperin pinnalle muodostaen ohuen kalvon eli ”filmin”. Saostuma voi syntyä myös paperirainasta irtoavasta aineksesta, joka painautuu paperin pintaa vasten. [7, 8 s.3-4]

Yleisimmät analyysitekniikat saostumien koostumuksen selvittämiseksi ovat Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia (FTIR), pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM) ja energia dispersiivinen röntgenanalyysi (EDX), kokoekskluusio kromatografia (SEC), kaasukromatografia (GC) sekä Pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometri (Py-GC-MS). [9 s.1, 6-10]

1.1 Saostumissa esiintyvät orgaaniset yhdisteet

Saostumat voivat olla synteettisiä tai luonnollisia saostumia. Synteettisiin saostumiin luetaan liimat, vaahdonestoaineet ja tahmot. Luonnollisia saostumia ovat puun uuteaineet. Uuteaineet ovat puun lipofiilisiä komponentteja, jotka voidaan erottaa liukenemattomasta soluseinän materiaalista neutraalien orgaanisten liuottimien, kuten dikloorimetaanin ja tolueenin avulla. Uuteaineet saavat aikaan puulajien luonteenomaisen värin ja hajun, lisäksi ne suojaavat puuta ja varastoivat tämän ravinteita. Kuviossa 1 on esitetty yleisimpiä saostumista uuttuvia aineita. [10 s.125;11; 12 s. 97]



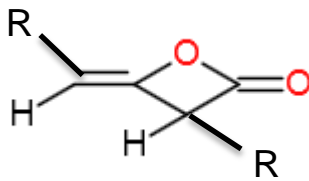
Kuvio 1. Saostumissa esiintyviä aineita. [13 s.30]

1.1.1 Synteettiset saostumat

Liimat

Liimoja käytetään paperin ja kartongin painettavuuden parantamiseen sekä nesteiden imeytymisen hallintaan. Yleisesti liimat koostuvat polymeeriketjuista, jotka tarttuvat liimattaviin pintoihin vetysidoksilla. On myös liimoja, jotka koostuvat pitkistä hiilivetyketjuista, kuten Alkyyliketeeni-dimeeri liima (AKD-liima). [14]

AKD on rasvahapoista valmistettu liima, jonka avulla voidaan parantaa paperin ja pakkauskartongin hydrofobisuutta ja veden kestävyttä. AKD-liimaa sanotaan neutraaliliimaksi ja se pysyy vahamaisena huoneenlämmössä, eikä liukene veteen. AKD reagoi selluloosan kanssa, mutta on vähemmän reaktiivinen kuin alkyleenimeripihkahappoanhydridi (ASA). Rasvahappoketjujen pituus vaikuttaa AKD:n sulamispisteeseen. Rasvahappoketjun ollessa pidempi, AKD-liiman sulamispiste kasvaa. Kuvassa 2 on esitetty AKD:n rakennekaava. [15,16]



Kuva 2. Alkyyliketeeni-dimeeri (AKD), R-ryhmät ovat 16-20 hiiliatomia sisältäviä pitkiä hiilivetyketjuja.

Luonnon hartsi on amorfista eritettä, mitä saadaan puiden haavoista ja kuumennettaessa siitä tulee tahmaista nestettä. Hartsi ei liukene veteen, mutta sen sijaan sen voi liuottaa lähes kaikkiin orgaanisiin liuottimiin. Hartsiliimat ovat luonnonhartseista valmistettuja ja jalostettuja aineita ja niitä käytetään pääsääntöisesti puuteollisuudessa. Sitä on valmistetaan sekä nestemäisenä, että jauheena. [16,17]

Pintaliima parantaa paperin pintalujuusominaisuuksia. Tärkkelys on pintaliiman tärkein raaka-aine, joka sitoo täyte-aineet ja kuidut, sekä vähentää pölyävyyttä. Muilla pintaliiman raaka-aineilla saadaan paperille eri ominaisuuksia, kuten estetään paperin käyristyminen. [18]

Vaahdonestoaineet

Vaahdonestoaineet ovat vesipohjaisia emulsioita ja ne on usein valmistettu silikoniöljystä, mineraaliöljystä tai rasva-alkoholeista. Niitä käytetään vaahdonestoon teollisessa prosessivesikierrossa ja jäteveden- sekä lietteenkäsittelyssä. Vahat ja parafiinivahat ovat myös yleisiä vaahdonestoaineiden komponentteja. Parafiinivaha on

valkoista, haurasta vahaa ja sen sulamispiste on 51-74 °C. Parafiinivaha koostuu hiilivetyketjuista, joten se on reagoimatonta ja soveltuu hyvin vaahdonestoaineeksi. [16, 19]

Silikonit ovat kemiallisesti epäorgaanisia polymeerejä eli polyalkyyilisiloksaaneja. Piihappi ketjunrunkoon on kiinnittynyt orgaanisia sivuryhmiä. Silikonia on tarra- ja kierrätyspaperissa. Paperiteollisuudessa on tärkeää, että mahdollinen silikoni löydetään, sillä se aiheuttaa paljon toimintahäiriöitä. [16]

Tahmot

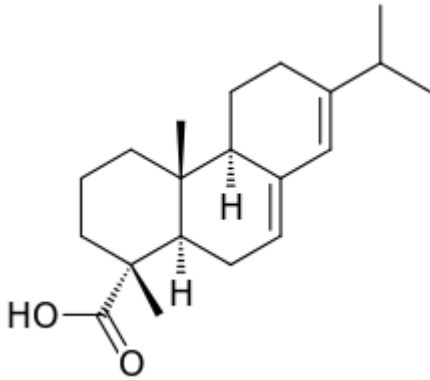
Tahmot ovat keräyspaperissa käytetyistä liimoista, painovärin sideaineista ja päällystyslatekseista peräisin olevia polymeerisiä aineita. Ne ovat suurimolekyyllisiä orgaanisia yhdisteitä, joissa toistuvat samat rakenneyksiköt ja sidostyypit. Etyleenivinyyliasettaatti ja polyvinyyliasettaatti ovat tahmoja, joita käytetään kirjekuorien liima-osissa, pakkausmateriaaleissa ja teipeissä. Näitä kahta tahmoa löydetään usein kierrätysmassan saostumista. Lisäksi tahmoinhin luetaan mukaan polyakrylaatit, polystyreenit, polyesterit, polyalkoholit ja polyasetaatit. [20]

1.1.2 Luonnolliset saostumat

Puun uuteaineet

Yleisnimi puun uuteaineille on pihka. Puun uuteaineet vaihtelevat paljon puulajien mukaan. Yleisimpiä uuteaineita ovat hartsihapot, rasvahapot, rasvahappojen esterit ja sterolit.

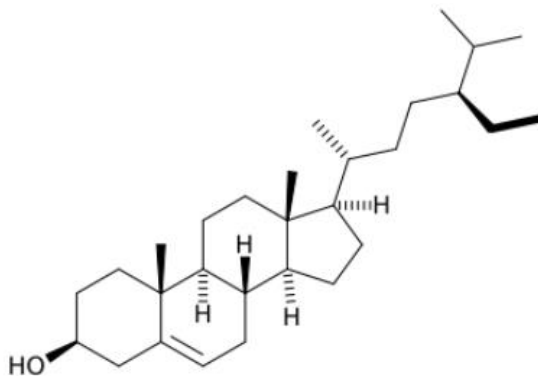
Lähes kaikilla hartsihapoilla on sama runko eli kolme fuusioitunutta rengasta (kuva 3). Hartsihapot ovat veteen liukenemattomia tahmeata kellertävää kumia. [21]



Kuva 3. Hartsihapon rakenne.

Tyydyttyneet ja tyydyttymättömät suoraketjuiset rasvahappoketjut, joissa on 16-28 hiiliatomia, ovat puun tärkeimpiä rasvahappoja. Rasvahapoissa on hydrofiilinen- ja hydrofobinen osa ja ne voivat saippuoitua erilaisten kationien kanssa. Yleisimpiä kationeja ovat kalsium, kalium ja magnesium. Rasvahappoesterit muodostuvat rasvahapoista ja rasva-alkoholeista. Kun alkoholikomponenttina on glyseroli rasvahappo voi tuottaa erilaisia kasviöljyjä. [21]

Steroleja esiintyy eniten havu- ja lehtipuissa ne koostuvat kuudesta isopropeneiyksiköstä (C_5H_8). Yleisimmät sterolit puissa ovat β -sitosteroli, kampesteroli, sitostanoli sekä sykloartenoli. Lisäksi koivulajeista uuttuva betuliini kuuluu steroleihin. Sterolien rakenne koostuu usein tetrasyklisestä rangasrakenteesta, jonka lisäksi C3- asemassa on hydroksyyliiryhmä sekä C17- asemassa sivuketju. Kuvassa 4 on sitosteroli, mikä edustaa yleistä sterolin rakennetta. [22 s.100-101]



Kuva 4. Sitosterolin rakenne.

1.2 Näytteen käsittely

Näytteet uutettiin neljällä eri liuottimella ja yhdellä liuotinseoksella. Uutteet analysoitiin FTIR-spektrometrillä ja Py-GC-MS:llä.

1.2.1 Uutto ja käytetyt kemikaalit

Uuttaminen on kemiallinen erotusmenetelmä, joka perustuu aineiden eri liukoisuusominaisuuksiin. Se on tiettyjen kemiallisten yhdisteiden tai yhdisteryhmien erottamista liuksista, kiinteistä matriiseista tai kaasuista käyttäen apuna liuottimia. Kiinteässä partikkelissa analyytit voivat olla partikkelin sisällä tai adsorboituneina sen pinnalle. Yleensä uuttava aine on neste. Uuttotehokkuus kasvaa, kun systeemiin tuodaan energiaa jossain muodossa. Sekoittaminen tehostaa myös analyyttien erottumista partikkeleista. Ideaalitulanteessa haluttu analyytti on uuttunut täydellisesti tai lähes täydellisesti partikkeleista liukseen ja häiritsevät epäpuhtaudet jäävät alkuperäiseen näytteesen. Epätäydellisessä uutossa partikkeleista uutettuja analyyttejä ei välttämättä havaita, mikäli puhtasaineilla ja nollamatriisilla tehdyt kokeet antavat aitoja näytteitä paremmat takaisinsaannot. Aiempien kokemusten, kirjallisuuden ja analyyttien odotetun käyttäytymisen perusteella valitaan uutossa käytettävälle liuottimelle sopiva lämpötila, paine ja aika. Kiinteiden näytteiden uuttaminen tapahtuu yleensä Soxhlet tai Soxtec uuttolaitteistolla. Tätä kutsutaan kiinteä-nesteuutoksi. Oikean liuottimen valinta on tärkeää uuttoprosessissa. [10 s.129;23 s.42-43]

Dikloorimetaani on hyvä liuotin palamattomuutensa vuoksi, jonka lisäksi sen tiedetään uuttavan paljon erilaisia uuteaineita. Sen karsinogeenisyyden vuoksi tilalle pyrittiin etsimään korvaava liuotin.

Kemiran analyttisessä laboratoriossa dikloorimetaani on todettu toistaiseksi parhaimmaksi liuottimeksi, koska tulevista näytteistä ei tiedetä mitä yhdisteitä ja yhdisteryhmiä niistä tulisi etsiä. Monet laboratoriot ovat poistaneet dikloorimetaanin käytöstä, uuttaessaan vain tiettyjä yhdisteitä. Lisäksi dikloorimetaanin korvaaminen toisella liuottimella vähentää altistumista karsinogeeneille.

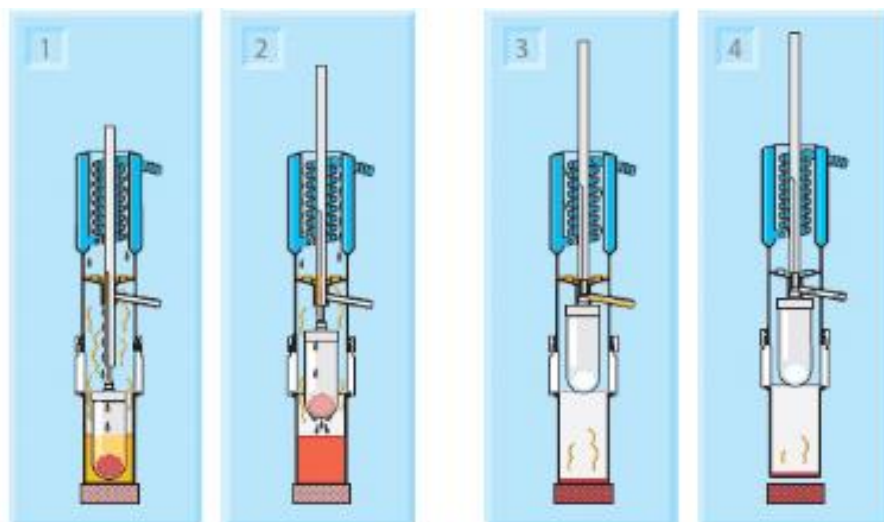
Liuottimiksi valittiin kemiallisilta ominaisuuksiltaan erilaisia liuottimia: sykloheksaani, etyyliasettaatti, tolueni sekä sykloheksaani : asetoni sekoitus (1:1). Liuottimien valintaan vaikutti erilaiset tekijät, muun muassa liuottimien leimahduspisteen tuli olla

tarpeeksi korkea ja kiehumispisteen riittävän matala. Liuottimien tuli olla helposti haihtuvia sekä niiden hinta tuli olla kohtuullinen. Valintaan vaikuttivat myös edelliset kokeilut, esimerkiksi etanoli oltiin todettu epäsojivaksi liuottimeksi.

Liuottimet voidaan jakaa poolisiin ja poolittomiin sekä proottisiin ja aproottisiin liuottimiin. Poolittomilla liuottimilla on pienet elektronegatiivisuuserot atomien välillä ja näihin kuuluvat sykloheksaani ja tolueeni. Aproottiset liuottimet eivät kykene luovuttamaan tai vastaanottamaan protoneja tai muodostamaan vetysidoksia. Niillä on korkeat elektronegatiivisuuserot atomien välillä ja ne toimivat hyvinä liuottimina. Tällaisia liuottimia ovat dikloorimetaani, etyyliasettaatti ja asetoni. [9]

1.2.2 Uuttolaite

Soxtec on automatisoitu uuttolaitteisto, jossa uutto kostuu neljästä automaattisesta vaiheesta, jotka on esitetty kuvassa 5. Ensimmäisessä vaiheessa punnitut näytteet kastetaan kiehuvaan liuottimeen, jolloin suurin osa uutettavasta aineesta uuttuu. Toisessa vaiheessa näytteet roikkuvat liuotintason yläpuolella ja tiivistynyttä liuotinta johdetaan näytteen sisältävän uuttohylsyn läpi. Kolmannessa vaiheessa liuotin haihdutetaan ja kerätään talteenottopulloon jolloin kuppiin jää vain uutettava aines. Analyysin viimeisillä minuuteilla johdetaan ilmavirtaa kuhunkin asemaan liuottimen talteenoton parantamiseksi. Tulevissa analyyseissä voidaan käyttää uudelleen talteen otettua liuotinta. Uutto-ohjelman päätyttyä kupit nostetaan telineen avulla pois uuttolaitteesta, annetaan niiden kuivua ja viimeiseksi ne punnitaan. Uutto-ohjelma kestää keskimäärin tunnin ajan. [10 s. 130-131; 24 s.2-3].



Kuva 5. Soxtec-uuton neljä eri vaihetta. [25]

1.2.3 Työssä käytetyt analyysitekniikat

Työhön valituilla analyysitekniikoilla selvitettiin saostumien kemiallinen koostumus. Saostumat uutettiin eri liuottimilla ja analyysitekniikoiden avulla nähtiin mitkä yhdisteet ja yhdisteryhmät olivat uuttuneet. Lisäksi analyysilaitteilla nähtiin onko uuttunut lisää yhdisteitä tai yhdisteryhmiä vai onko joitakin mahdollisesti hävinnyt. Työssä analyysitekniikoina käytettiin FTIR-spektrometriä ja siihen lisättyä ATR-lisälaitetta. Lisäksi mittaukset suoritettiin Py-GC-MS:llä.

Infrapunaspektrometria (IR, FTIR)

IR-spektrometriaa käytetään pääsääntöisesti aineiden tunnistamiseen ja molekyyliarakenteiden selvittämiseen. Jokaisella näytteellä on sille ominainen IR-spektri. Molekyylin rakenne määrää IR-spektrin tyypilliset piirteet. Spektreistä nähdään funktionaaliset ryhmät ja atomeja yhdistävät sidokset. IR absorptioiden taajuuksiin ja intensiteetteihin vaikuttavat myös aineiden isomeria, olomuoto ja lämpötila. Nämä tekijät saavat monien aineiden spektrit näyttämään samoilta, mikä hankaloittaa spektrien tunnistusta. [26 s. 85]

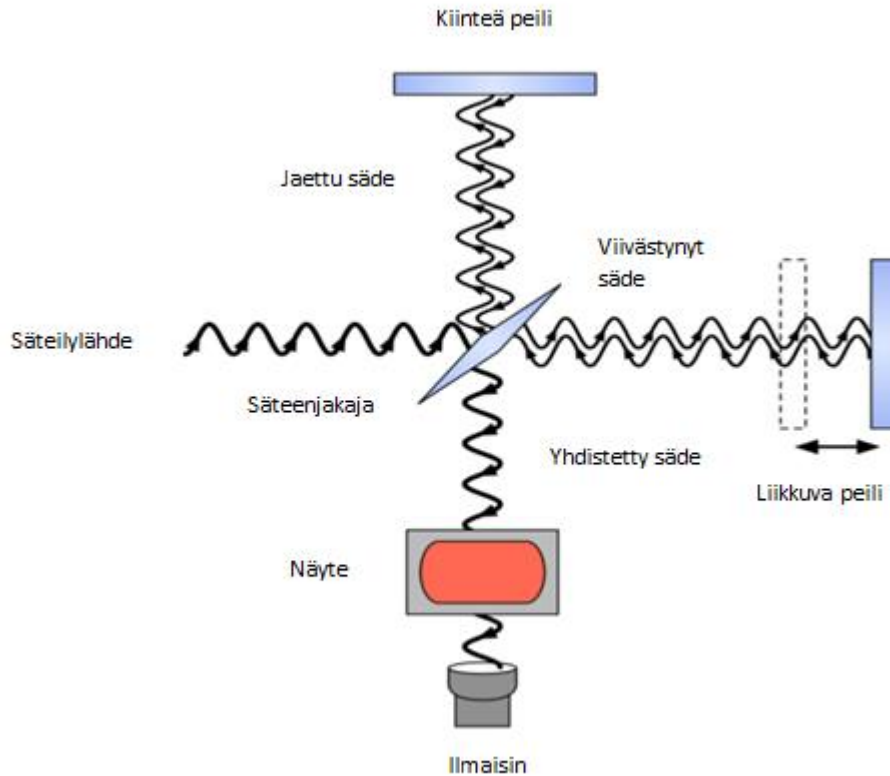
IR-säteilyn absorboituminen aineeseen saa aikaan atomien värähdys- ja pyörähdysliikkeitä. Spektrit syntyvät, kun lähetetyn säteen ja näytteen kautta tulleen

säteen ero lasketaan. Absorptio havaitaan spektrissä absorptiojuovana kyseistä energiaa vastaavalla lukuarvolla. [7 s.85]

IR-analytiikassa käytetään aallonpituusaluetta 2-50 μm , mutta absorptioiden paikat ilmoitetaan aaltolukuina, 5000-200 cm^{-1} . Aaltoluku on aallonpituusalueen käänteisarvo, cm^{-1} . IR-spektrien aaltolukualue orgaanisilla aineilla on 5000-400 cm^{-1} ja epäorgaanisilla aineilla 5000-200 cm^{-1} . [26 s. 85, 88]

FTIR-spektrometri mahdollistaa koko infrapunataajuusalueen mittaamisen. FTIR-spektrometri mittaa valon interferenssikuvion, josta se muodostaa Fouriermuunnoksen jälkeen spektrin. Interferometri koostuu liikkuvasta ja kiinteästä peilistä, sekä säteenjakajasta. Säteenjakajan tehtävänä on jakaa IR-säteily kahteen yhtä intensiiviseen osaan, josta säteet heijastuvat peileistä takaisin säteenjakajalle. Erilaisen matkan kulkeneet säteet yhtyvät tullessaan takaisin ja muodostavat interferenssikuvion eli interferogrammin. Interferometrin jälkeen tapahtuu IR-säteilyn absorboituminen näytteeseen ja sen jälkeen se menee ilmaisimelle. Ilmaisimen havaitsema signaali muutetaan Fourier-muunnoksella tietokoneessa spektriiksi. Kuvassa 6 on esitetty FTIR-spektrometin toimintaperiaate.

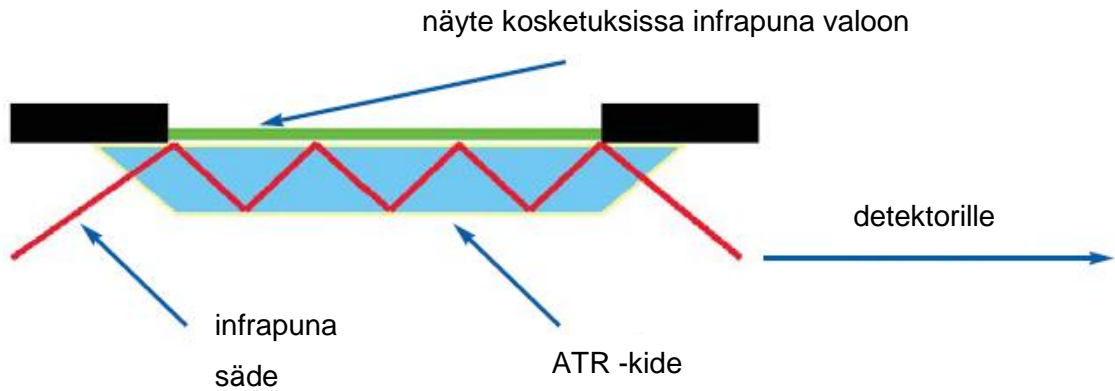
Ennen tutkittavan näytteen ajamista IR-spektriiksi, mitataan taustan spektri, mikä muodostuu valolähteen emissioista, interferometrin optiikasta ja näytetilan ilmasta. Lopullinen spektri saadaan näytteen spektrin ja taustan spektrin suhteesta. FTIR-spektrometri on tehokkaampi kuin tavallinen dispersiospektrometri, sillä mittaukset ovat nopeampia ja spektrejä voidaan kerätä enemmän. Toinen etu on, että ei tarvita resoluutioita rajoittavaa rakoa, sillä peilin kulkema matka määrää resoluution määrän. Tällöin pystytään mittaamaan heikosti läpäiseviä näytteitä, sillä energian määrä on suurempi. [27, 26 s. 92-93]



Kuva 6. FTIR-spektrometrin toimintaperiaate. [28]

ATR-tekniikka, vaimennettu kokonaisheijastus

ATR-liitännällä (*Attenuated total reflection*) varustettu FTIR-spektrometri mahdollistaa näytteen ajamisen suoraan kiinteästä tai nestemäisestä näytteestä. ATR-tekniikassa kokonaisheijastus tapahtuu ATR-kiteessä, joka on katkaistu prisma. ATR-kide on muutaman sentin pituinen ja reilun sentin levyinen levy, jonka sivuseinämät on leikattu prismakulmaan. Kiteen taitekertoimen tulee olla suurempi kuin näytteen, jotta kokonaisheijastus tapahtuisi. Kokonaisheijastus tapahtuu sitä syvemällä mitä jyrkempi prismakulma on. Näyte asetetaan tiiviisti kidettä vasten. Valo tulee näytteeseen viiston sivuseinämän kautta, kokonaisheijastuu pinnasta ja käy samalla hieman näytteen puolella. Kuvassa 7 on esitetty ATR-tekniikan toimintaperiaate. [26 s.100]



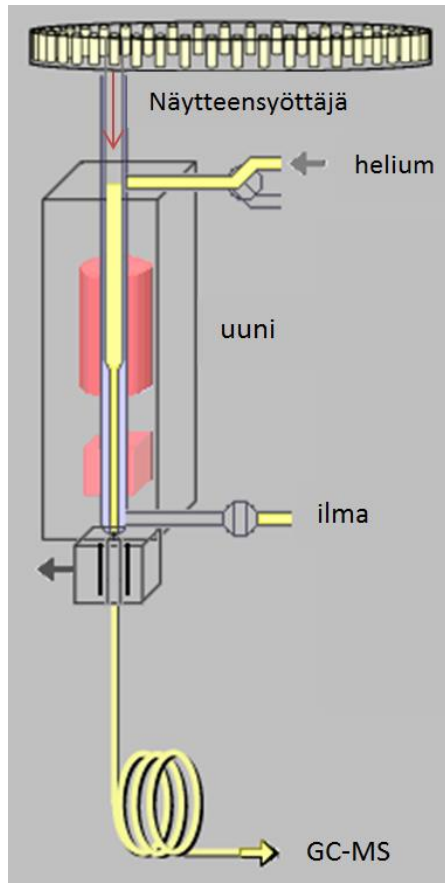
Kuva 7. ATR-tekniikan toimintaperiaate. [29]

Pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometri (Py-GC-MS)

Pyrolyysi tarkoittaa molekyylien pilkkomista lämpöenergian avulla hapettomissa olosuhteissa. Se on erittäin tehokas tapa selvittää tiettyjä orgaanisia yhdisteitä pienissä pitoisuuksissa. Pyrolyysi soveltuu polymeerisille yhdisteille, jotka ovat heikosti haihtuvia tai haihtumattomia, kuten tahmot. Yhdisteen pyrolyysi voi koostua yhdestä tai useammasta pyrolyyttisestä reaktiosta, jotka tapahtuvat samanaikaisesti tai peräkkäin. Polymeereille on tavallista, että ensimmäinen hajoaminen tapahtuu reaktiovaiheessa ja sen jälkeen seuraa muita vaiheita. Polymeeriketjun katketessa polymeeristä syntyy sekä pieniä että suuria molekyylejä, joten seurauksena syntyy monimutkainen seos pyrolyysituotteista. Näytteen käsittely on helppo, usein näytteet ajetaan sellaisenaan. Py-GC-MS:lla käytetään myös erilaisia derivatisointitekniikoita, joista yleisin on metylointi tetrametyyliammoniumhydroksidi (TMAH)-reagenssilla. Näytteen metylointi saa karboksyyliyhdyntä metyloitumaan ja helpottaa happojen kulkemista kolonnissa. [16 s.13;30 s.9]

Homogenisoitu näyte laitetaan pieneen Eco-kuppiin, joka pudotetaan näytteensyöttäjästä uunin hapettomiin olosuhteisiin, jossa se kuumennetaan nopeasti 500-800 °C lämpötilaan. Lievä pyrolyysi tapahtuu 300-500 °C lämpötilassa ja voimakas pyrolyysi tapahtuu 800 °C yläpuolella. Tässä opinnäytetyössä uunin lämpötila oli 600 °C. Hapettomissa olosuhteissa näyte hajoaa termisiksi hajoamistuotteiksi sen funktionaalisten ryhmien kohdalta. Näytteen hajottaminen kestää noin 0,3-0,5 minuuttia riippuen näytteestä. GC/MS-ohjelma alkaa kerätä ioneja ja tuottaa pyrogrammia

näytteen hajoamistuotteista. Hajotettu näyte ohjataan kantokaasun avulla kaasukromatografille (GC) ja massaspektrometrille (MS). Eco-kuppi poistetaan uunin alhaalta tulevan ilman avulla näytekuppikerääjään (kuva 10.). Pyrolyysitekniikka soveltuu näytteen karakterisointiin sekä kvantitointiin. Kuvassa 8 on esitetty pyrolysaattorin toiminta.



Kuva 8. Pyrolysaattorin toiminta.

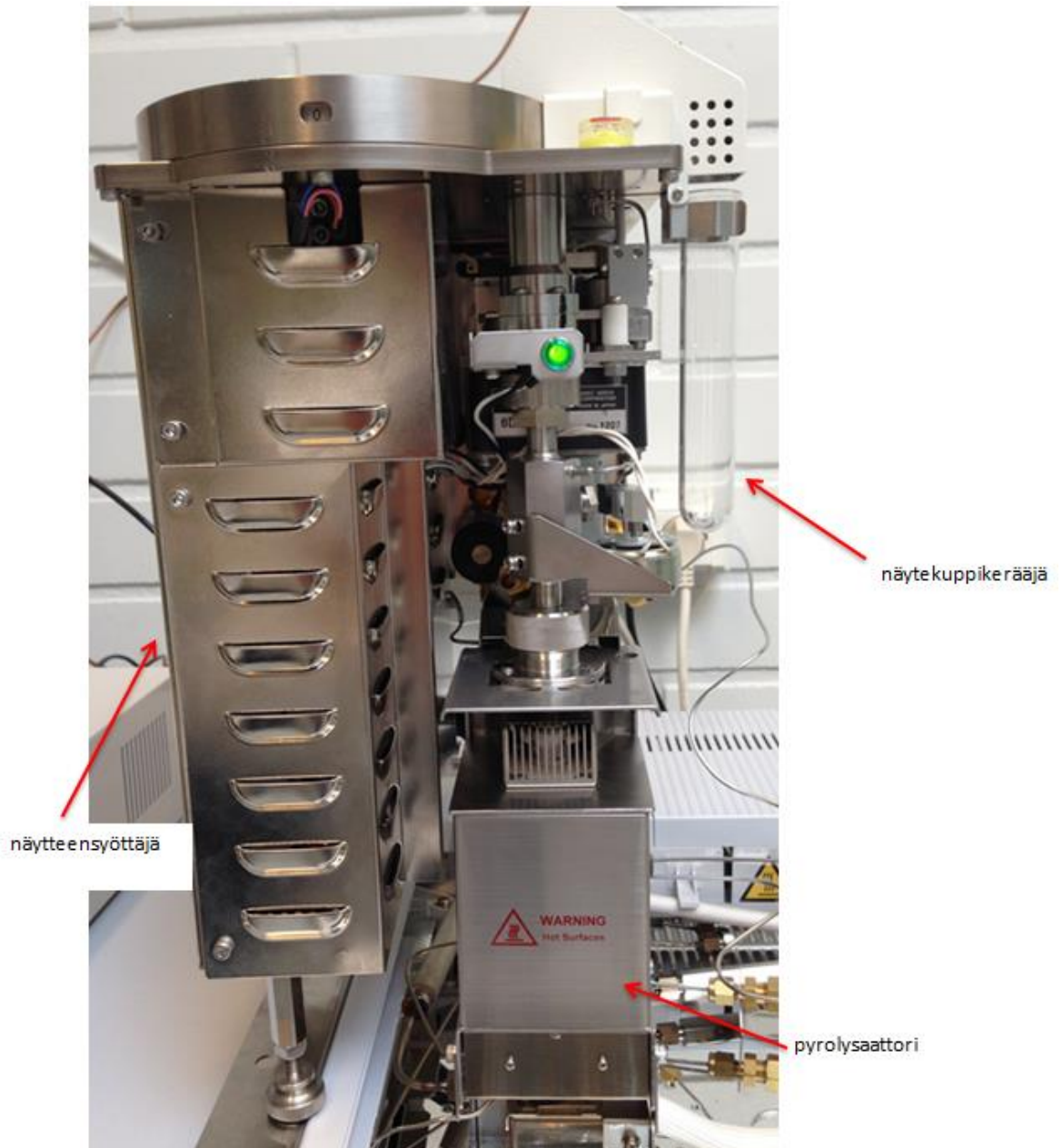
Kaasukromatografia (GC) on yksi kromatografian muodoista ja perustuu kaasumaisen yhdisteen jakautumiseen liikkuvan kaasufaasin ja stationäärifaasin välillä. Kantokaasuna eli liikkuvana faasina on yleensä helium, vety, typpi tai argon. Näyte syötetään injektoriin ja se höyrystetään tarvittaessa. Näytekomponenttien erilaiset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet saavat molekyylit jakautumaan faasien välille ja komponentit erottuvat kulkiessaan eri nopeuksilla kolonnin läpi. Kolonniuunin lämpötilaa säädetään lämpötilaohjelmalla.

Kaasukromatografian kolonni on liitetty suoraan massaspektrometrin (MS) ionisaatiokammioon. Yleisimmät ionisaatiomenetelmät ovat elektroni-ionisaatio (EI) ja

kemiallinen ionisaatio (CI). Tässä työssä käytettiin elektroni-ionisaatiota. Ionisaatiossa näytettä pommitetaan elektronisuihkulla, jolloin osasta näytteen molekyyleistä syntyy molekyyli-ioneja. Sähkökentän avulla hiukkaset kiihdytetään magneettikentän läpi, jolloin magneettikentän aiheuttaman voiman takia ionisuihku kaartuu ja erimassaiset hiukkaset tulevat eri aikaan detektorin eri kohtiin. Detektori rekisteröi ionien lukumäärät ja massat. Erotetuille yhdisteille pystytään näin muodostamaan massaspektrit. Massaspektrometria on herkkä ja tehokas analyysimenetelmä, jolla pystytään selvittämään orgaanisten molekyylien rakenteita. Kuvassa 9 on Py-GC-MS kokonaisuudessaan. Kuvassa 10 on esitetty näytteensyöttäjän ja pyrolysaattorin osat. [3 s.9; 30 s.3; 31 s. 55, 155, 163–164]



Kuva 9. Py-GC-MS-laitteisto.



Kuva 10. Näytteensyöttäjä ja pyrolysaattori.

Näytteensyöttäjässä ja pyrolysaattorissa on paljon likaantuvia ja kuluvia osia, joiden kunto täytyy tarkastaa säännöllisesti.

2 Työn toteutus

Tarkoituksena oli kokeilla dikloorimetaanin lisäksi näytteiden uuttamista neljällä eri liuottimella ja yhdellä liuotinseoksella. FTIR ja Py-GC-MS analyysitekniikoiden avulla oli

tarkoitus selvittää löydetäänkö samoja uuttuvia materiaaleja, häviääkö joitakin tai löydetäänkö näytteistä mahdollisesti uusia uuttuvia materiaaleja. Jokaisen koeviikon alussa vaihdettiin liuotin uuttolaitteistolle ja loppuviikosta uutteet analysoitiin FTIR-spektrometrillä ja sen jälkeen Py-GC-MS:llä.

2.1 Työturvallisuus

Ennen kokeellisen osan aloittamista otettiin selvää kemikaalien terveyshaitoista, turvatoimista sekä ensiavusta. Työskenneltäessä laboratoriossa, käytettiin suojavaatetusta eli suojakäsineitä, laboratoriatakkia, suojakenkiä ja suojalaseja. Liuottimia käsiteltiin vetokaapissa, jossa oli hyvä ilmanvaihto. Liitteessä 1 nähdään liuottimien ominaisuudet. Kemikaaleja käsiteltäessä otettiin huomioon helposti syttyvät liuokset, niiden sammutustoimenpiteet ja sammutusvälineiden sijainnit.

2.2 Uuttolaitteen esivalmistelu

Käytännön osuus aloitettiin valitsemalla oikeat tiivisteet valitulle liuottimelle ja vaihtamalla uusi liuotin uuttolaitteeseen. Tämän jälkeen valitulla liuottimella suoritettiin uuttolaitteen läpihuuhtelu, sillä letkuissa oli vielä edellisen liuottimen jäämiä. Ensin tehtiin läpihuuhtelu 40 ml:llä liuotinta vain yhteen alumiinikuppiin, jotta saataisiin vanha liuotin pois letkuista. Tämän jälkeen tehtiin läpihuuhtelu kaikille kuudelle linjalle 30 ml:lla valittua liuotinta. Uuttolaitteiston opas kertoi jokaiselle liuottimelle sopivan uuttolämpötilan. Tarkasteltiin silmämääräisesti liuottimien huuhteluväliä, jonka perusteella valittiin optimaalisin lämpötila. Taulukossa 2 on esitetty uuttolämpötilat. Seuraavaksi huuhdeltiin kaikki kuusi linjaa valitulla liuottimella ja lämpötilalla. Jokaista käytettyä liuotinta varten tehtiin oma uutto-ohjelma. Alumiinikuppeja pestiin uuttoliuksella mikäli kupit olivat likaiset.

Alumiinikuppien ollessa likaiset, ne huuhdeltiin kupeissa käytetyllä liuottimella. Annettiin liuottimen haihtua, jonka jälkeen kupit pestiin tiskiaineella ja huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä. Annettiin kuppien kuivua ja huuhdeltiin ne lopuksi uuttoon valitulla liuottimella. Alumiinikuppien kuivuttua ne olivat valmiita uuttamista varten.

Kiehumahelmiä liotettiin valitussa liuottimessa noin 5 minuuttia, jonka jälkeen helmet erotettiin liuottimesta suodattimen avulla. Liuottimen annettiin haihtua helmistä, jonka jälkeen ne olivat valmiita uutto-ohjelmaa varten.

Ennen varsinaisia näytteitä uutettiin kuusi uuttohylsyä valitussa liuottimessa, käyttäen kyseiselle liuottimelle tehtyä uutto-ohjelmaa. Uuttohylsy itsessään uutta komponentteja, joten uuttaminen estää varsinaisten utteiden kontaminaation. Jokaiseen alumiinikuppiin laitettiin 5-6 kappaletta uuttohelmiä. Uuttaminen kesti liuottimesta riippuen tunnin ajan; kiehuminen 20 minuuttia, huuhtelu 30 minuuttia ja liuottimen keräys n. 10-20 minuuttia. Tämän jälkeen uuttohylsyet otettiin pois telineen avulla ja jätettiin yöksi haihtumaan vetokaappiin. Alumiinikupit huuhdeltiin liuottimella. Lopuksi tyhjennettiin uuttolaitteiston liuottimen keräyspullo erilliseen pulloon uudelleen käytettäväksi tai se kaadettiin palaviin jätteisiin.

2.3 Näytteiden uuttaminen ja FTIR-spektri

Jokaista näytettä punnittiin erilliseen uuttohylsyyn noin 0,5 g, jonka jälkeen ne asetettiin telineen avulla paikalleen uuttolaitteistoon. Seuraavaksi punnittiin alumiinikupit, joissa oli 5-6 kappaletta uuttohelmiä. Kaikki punnitustulokset kirjattiin laboratoripäiväkirjaan. Alumiinikupit asetettiin paikalleen telineen avulla ja aloitettiin liuottimen lisäys. Valittua liuotinta lisättiin jokaiseen alumiinikuppiin 80 ml pumppulaitteiston avulla. Lopuksi valittiin oikea uutto-ohjelma. Uuttamisen jälkeen annettiin alumiinikuppien jäähtyä vetokaapissa ja tyhjennettiin keräyspullo asianmukaisesti. Kuppien jäähtyttyä ne punnittiin ja kirjattiin tulokset laboratoripäiväkirjaan. Jokaisesta utteesta ajettiin FTIR-spektri aallonpituusalueella $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Utteet analysoitiin Thermo Scientificin Nicolet iS59 FT-IR:llä. Talukossa 1 on esitetty liuottimien uuttoparametrit.

Taulukko 1. Liuottimien uuttoparametrit.

Parametrit	Dikloori- metaani	Tolueeni	Etyyli- asettaatti	Syklo- heksaani	Sykloheksaani : Asetoni (1:1)
oppaan uutto- lämpötila	100 °C	200 °C	130 °C	120 °C	~ 110 °C
valittu uutto- lämpötila	75 °C	155 °C	110 °C	115 °C	95 °C
uuttoaika	20 min	20 min	20 min	20 min	20 min
huuhtelu	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
liuottimen keräys	15 min	10 min	10 min	10 min	20 min
tiivisteet	Viton	Viton	Butyl	Viton	Resel

2.4 Py-GC-MS näytteen käsittely ja pyrogrammi

Uutetut näytteet analysoitiin Frontierin pyrolysaattorilla (EGA/PY-3030D) ja Shimadzun GC-MS (QP2010SE) –laitteella. Uutetut näytteet käsiteltiin kaikki samalla tavalla, jonka jälkeen luotiin sekvenssi pyrolysaattorille sekä GC-MS:lle. Täytettiin ajopäiväkirja ja käynnistettiin ajo Py-GC-MS:llä.

Uutettuihin näytteisiin pipetoitiin 2 ml uuttoon käytettyä liuotinta ja annettiin näytteen uutteen liueta liuottimeen. Liuennutta näytettä (uutetta) pipetoitiin 2 µl kahteen eri Eco kuppiin ja liuottimen annettiin haihtua kuiviin. Toiseen Eco-kuppiin lisättiin 2 µl TMAH-reagenssia, joka sai karboksyyliyhmän metyloitumaan. Eco-kupit laitettiin lämpimän GC-MS:n päälle, sillä metylointiaine vaatii noin viiden minuutin lämmittämisen. Tämän jälkeen kupit asetettiin näytetarjottimelle ja käynnistettiin ajo.

Jokaisesta näytteestä muodostui pyrogrammi, joita verrattiin dikloorimetaanilla uutettujen näytteiden pyrogrammeihin. Tuntemattomat piikit tunnistettiin ohjelman kirjaston ja kirjojen avulla.

3 Työn tulokset ja tulosten tarkastelu

Kaikki IR-spektrit laitettiin päällekkäin, jolloin nähtiin erot dikloorimetaanilla uutettujen näytteiden IR-spektreihin verrattuna. Liitteessä 2, sivuilla 1-3 löytyvät eri liuottimilla uutettujen näytteiden IR-spektrit esitettynä päällekkäin. Pyrogrammeja tarkasteltiin samalla tavalla. Liitteessä 3, sivuilla 1-9 ovat näytteiden dikloorimetaanilla uutettujen näytteiden pyrogrammit ja yhdisteet taulukoituna.

3.1 Saannot

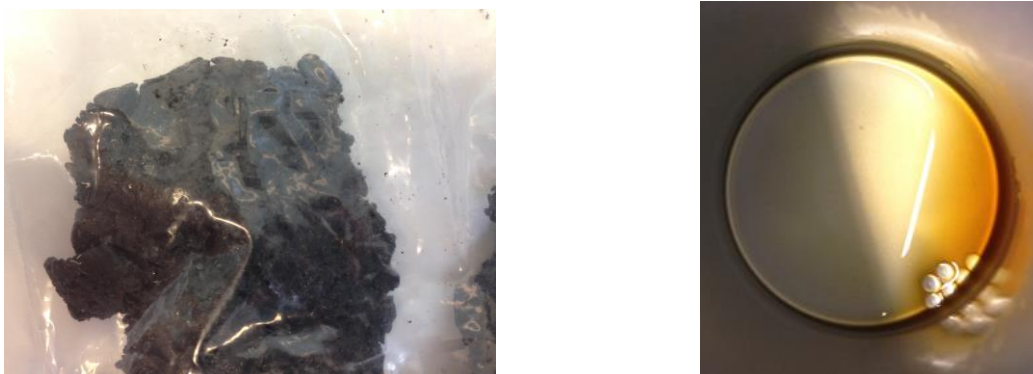
Taulukossa 2 on esitetty jokaisen näytteen saantoprosentti kuivapainosta tietyssä liuottimessa. Keltainen väri kuvaa kaikista parhaiten uutannutta liuotinta kyseisessä näytteessä. Sykloheksaani:asetoni-seos uutti kaikista parhaiten ja toiseksi parhaiten uutti etyyliasettaatti. Saannoista nähdään, että mikään liuotin ei poikkea suuresti dikloorimetaanin saannoista.

Taulukko 2. Saannot kuivapainosta prosentteina.

Näytteet	Dikloorimetaani (%)	Tolueeni (%)	Etyyliasettaatti (%)	Sykloheksaani (%)	Sykloheksaani: Asetoni (1:1) (%)
1	39	43	52	32	51
2	30	32	34	25	36
3	49	40	72	41	67
4	61	87	68	68	61
5	5	6	4	2	7
6	72	64	74	65	86

3.2 Näyte 1

Näytteen 1 DKM-uute sisälsi polyakrylaatteja, vinyyliasettaattia, polystyreeniä ja AKD:tä. Kuvassa 11 on näyte 1 kuivattuna sekä näytteen sykloheksaaniuute. Liitteessä 3 sivulla 1 on esitetty pyrogrammi ja taulukko, jossa esitetään tarkasti kaikki dikloorimetaaniuutteen yhdisteet.



Kuva 11. Kuivattu näyte vasemmalla ja sykloheksaaniuute oikealla.

3.2.1 IR-spektrit

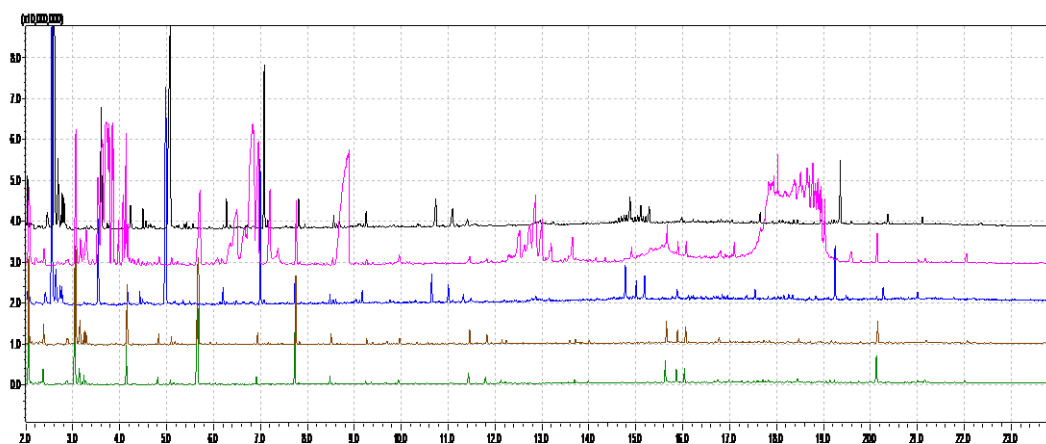
IR-spektreistä huomattiin, että kaikki liuottimet uuttivat näytteen 1 kuten dikloorimetaani. Etyyliasetatti uutti näytteen parhaiten. Liitteessä 2, sivulla 1 ovat näytteen 1 uutteiden IR-spektrit esitetty päällekkäin.

3.2.2 Pyrogrammit

Näytteestä 1 esitetään vain suoraan uutteista analysoidut tulokset, sillä kaikki piikit olivat samoja myös metyloiduissa pyrogrammeissa. Kuvan 12 pyrogrammeista nähdään, että DKM:lla ja etyyliasetatilla uutetut näytteet muodostavat samanlaisen pyrogrammin ja näytteillä on samat retentioajat. Sykloheksaanilla uutettu näyte antoi todella huonon pyrogrammin. Suurimmat piikit olivat ftalaatteja, jotka ovat mahdollisesti irronneet pyrolysaattorin osista, kuten septumista, mutta piikkien syytä ei tiedetä varmasti. Tolueenilla ja sykloheksaani:asetonilla uutetut näytteet muodostavat täsmälleen samat pyrogrammit dikloorimetaanilla uutetun näytteen kanssa. Taulukossa 3 ovat pyrogrammien värit listattuina. Jokaisessa kuvassa pyrogrammit ovat taulukon 3 mukaisessa järjestyksessä. Ylimmän näytteen pyrogrammi on uutettu dikloorimetaanilla ja alin sykloheksaani : asetonilla.

Taulukko 3. Pyrogrammit on luokiteltu värien perusteella.

Liuottimet	Värit
dikloorimetaani	musta
sykloheksaani	pinkki
etyyliasettaatti	sininen
tolueeni	ruskea
sykloheksaani:asetoni	vihreä



Kuva 12. Ensimmäisen näytteen kaikki utteet analysoitu sellaisenaan.

3.2.3 Yhteenveto

IR-spektreissä havaittiin polyakrylaatteja, vinyyliasettaattia ja polystyreeniä ja kaikki spektrit olivat keskenään samanlaiset. Pyrogrammit olivat keskenään samanlaiset lukuunottamatta sykloheksaanilla uutetun näytteen pyrogrammia. Pyrogrammeista oli havaittavissa pieniä määriä AKD:tä, jota IR-spektreissä ei nähdä. AKD-piikit näkyvät retentioajalla 20 ja 21 min. Etyyliasettaatti, tolueeni ja sykloheksaani:asetoni-seos sopivat parhaiten korvaavaksi liuottimeksi näytteelle 1.

3.3 Näyte 2

Näytteen 2 dikloorimetaaniuute sisälsi mineraaliöljyä, hartsihappoja, hartsihapon suolaa, silikonia, rasvahappoja ja AKD:tä. Kuvassa 13 vasemmalla nähdään kuivattu

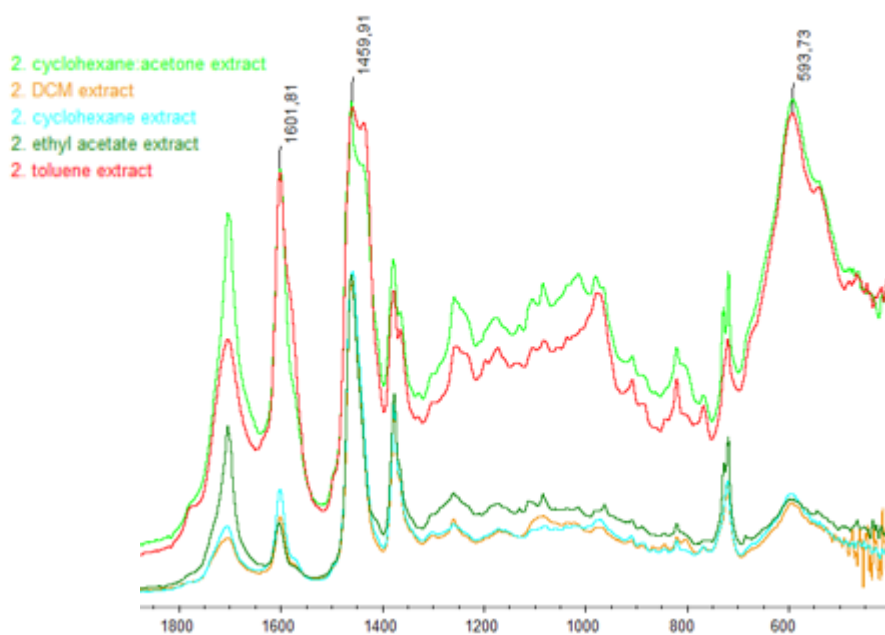
näyte ja oikealla näytteen sykloheksaaniuute. Liitteessä 3 sivulla 2-3 on esitetty pyrogrammit ja taulukot, joissa nähdään kaikki dikloorimetaaniuutteen yhdisteet.



Kuva 13. Kuivattu näyte vasemmalla ja sykloheksaaniuute oikealla.

3.3.1 IR-spektrit

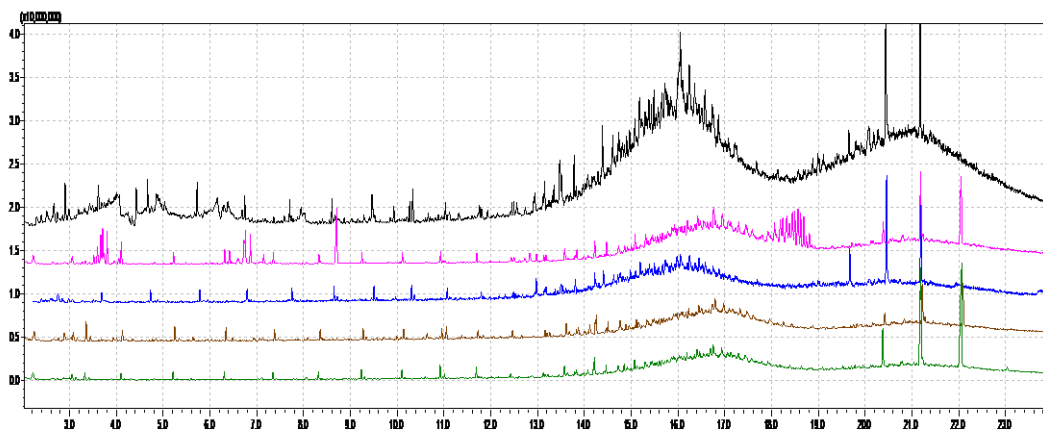
IR-spektreistä havaittiin samat komponentit, vaikka kaikki spektrit eivät olleet täysin samanlaisia. Hartsihapot ja hartsihapon suolan tunnistaa kahdesta piikistä aallonpituudella $1600-1700\text{ cm}^{-1}$. Sykloheksaani ja etyyliasetaatti uutivat näytteen 2 hyvin ja molempien IR-spektreissä oli havaittavissa samat piikit kuin dikloorimetaanissa uutetussa näytteessä. Tolueeni ja sykloheksaani:asetoni uutteiden spektrit poikkesivat muista, sisältäen orgaanista ainetta enemmän kuin muut. Tolueenilla uutetun näytteen spektriä verrattiin DKM:lla uutettuun näytteeseen, joka oli uutettu maaliskuussa 2014. Tolueenilla uutetun näytteen spektri täsmäsi vuoden 2014 spektrin kanssa, mutta ei tämän työn spektrin kanssa. Tämä tarkoittaa sitä, että näyte ei ole ollut täysin homogeeninen. Näytteen 2 eroavaisuudet on esitetty kuvassa 14.



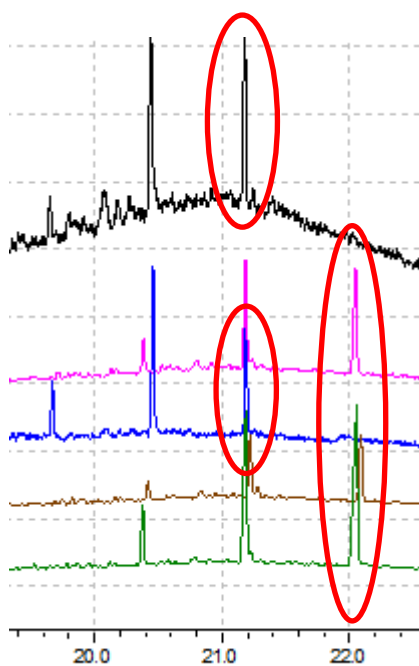
Kuva 14. Eroavaisuudet näytteen 2 liuottimien välillä.

3.3.2 Pyrogrammit

Kuvassa 15 on näytteen 2 suoraan uutteista mitattujen analyysien tulokset. DKM:lla ja etyyliasetaatilla uutettujen näytteiden piikit täsmäävät keskenään. Sykloheksaanilla uutetun näytteen pyrogrammista on selkeästi havaittavissa ftalaatteja ns. öljymäessä 18-19 minuutin kohdalla, sekä ftalaatin hajoamistuotteita 6-7 minuutin kohdalla. AKD piikit näkyivät selkeästi. Tolueenilla ja sykloheksaani:asetonilla uutettujen näytteiden pyrogrammit täsmäävät DKM:lla uutetun näytteen kanssa. AKD piikeistä huomattiin, että sykloheksaani, tolueeni ja sykloheksaani:asetoni pidentävät retentioaikaa. Kuvassa 16 on havainnointu tarkemmin poikkeavat retentioajat. Ympäröidyt piikit tarkoittavat samaa AKD piikkiä. Dikloorimetaanilla ja etyyliasetaatilla uutettujen näytteiden pyrogrammissa viimeinen AKD piikki tulee 21 minuutin kohdalla. Sykloheksaanilla, tolueenilla ja sykloheksaani:asetonilla uutettujen näytteiden viimeinen AKD piikki tulee vasta 22 minuutin kohdalla.



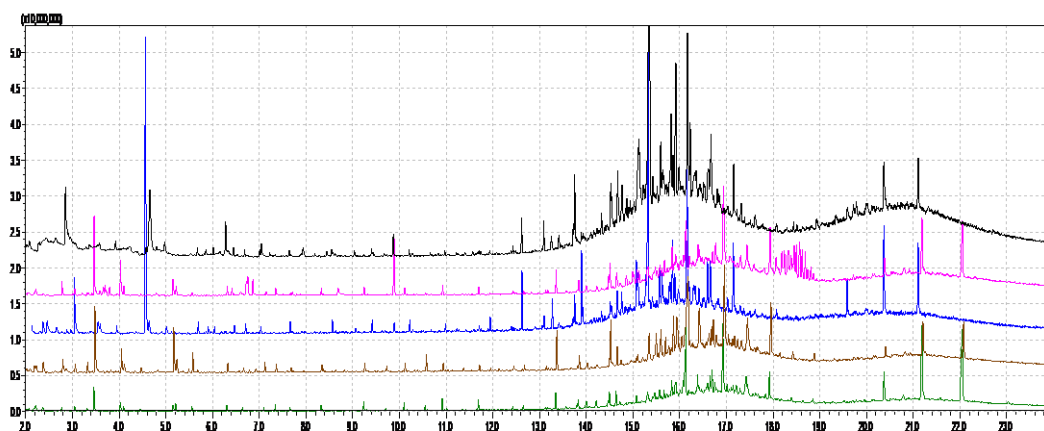
Kuva 15. Toisen näytteen kaikki uutteen analysoitu sellaisenaan.



Kuva 16. Ympyrät havainnollistavat samojen piikkien esiintymisen eri retentioajoilla suoraan uutteen mitatuissa näytteissä.

Kuvassa 17 näkyvät kaikki näytteen 2 metyloitujen näytteen pyrogrammit. DKM:lla ja etyyliasetaatilla uutettujen näytteen piikit täsmäivät toisiinsa ja yhdisteillä on samat retentioajat. Sykloheksaanilla uutetussa metyloidussa näytteessä havaittiin myös ftalaatteja ja sen hajoamistuotteita, jotka häiritsevät rasvahappojen löytämistä. Tolueenilla ja sykloheksaanilla:asetonilla uutettujen näytteen piikeistä havaittiin kaikki samat yhdisteet kuin DKM:lla uutettujen näytteen piikeistä. Retentioajat täsmäivät

sykloheksaanilla, tolueenilla ja sykloheksaani:asetonilla uutettujen näytteiden välillä, mutta poikkeavat dikloorimetaanilla uutettujen näytteiden retentioajoista.



Kuva 17. Toisen näytteen kaikki uutteen analysoitu metyloituna.

3.3.3 Yhteenveto

Kaikista IR-spektreistä havaittiin mineraaliöljyä, hartsihappoja ja hartsihapon suolaa. Pyrogrammeista löydettiin hartsihappojen lisäksi myös silikonia, rasvahappoja ja AKD:tä. Sykloheksaania lukuunottamatta kaikilla liuottimilla uutettujen näytteiden pyrogrammit täsmäsivät dikloorimetaanilla uutetun näytteen pyrogrammin kanssa. Paras korvaava liuotin näytteelle 2 oli etyyliasettaatti.

3.4 Näyte 3

Näytteen 3 DKM uute sisälsi betuliinia, silikonia, karbonyyliyhdisteitä, dihappoja ja rasvahappoja. Kuvassa 18 vasemmalla nähdään kuivattu näyte ja oikealla näytteen sykloheksaani uute. Liitteessä 3 sivulla 4-5 on esitetty pyrogrammi ja taulukko, jossa nähdään tarkasti kaikki DKM uutteen yhdisteet.



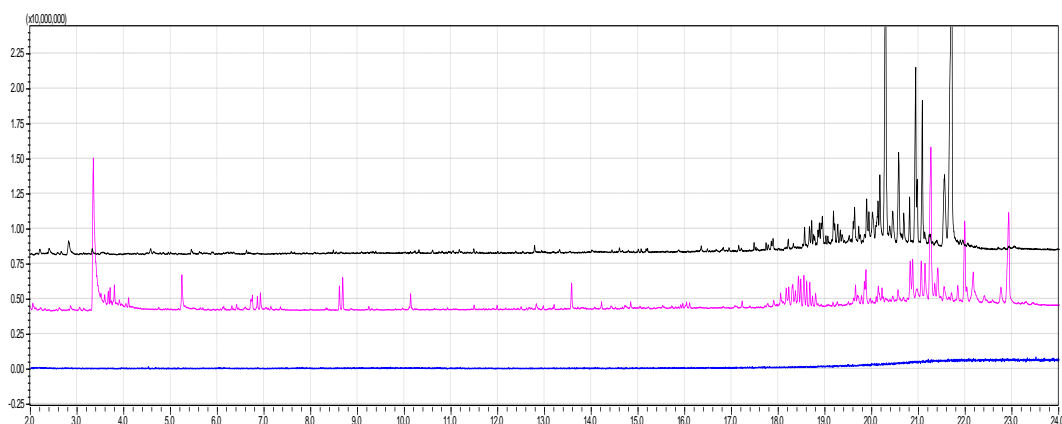
Kuva 18. Kuivattu näyte vasemmalla ja sykloheksaaniuute oikealla.

3.4.1 IR-spektri

Kaikki spektrit täsmäsivät keskenään. Liitteessä 2 sivulla 2 on esitetty kaikki näytteen 3 spektrit. IR-spektrit osoittivat näytteen sisältävän betuliinia, silikonia, karbonyyliyhdisteitä. Betuliinin tunnistaa spektrin alussa olevasta isosta kummusta eli hydroksyyliyryhmästä ja sen jälkeen olevista kolmesta piikistä aallonpituudella 3100-3400 cm^{-1} . Lisäksi suuri määrä pieniä piikkejä aallonpituudella 800-1700 cm^{-1} ovat merkki betuliinista. Silikonin piikit näkyvät neljänä suurena piikkinä aallonpituuksilla 800, 1000, 1100 ja 1250 cm^{-1} . Silikonipiikit erottuvat kaikissa spektreissä, mutta sykloheksaanilla uutetussa näytteessä oli enemmän silikonia kuin muilla liuottimilla uutetuissa näytteissä. Sykloheksaani sopisi hyvin silikoniuuttoihin, mikäli näytteistä ei tarvitse löytää muita yhdisteitä. Karbonyyliyhdisteisiin viittaavat kaksi piikkiä aallonpituudella 1650-1750 cm^{-1} .

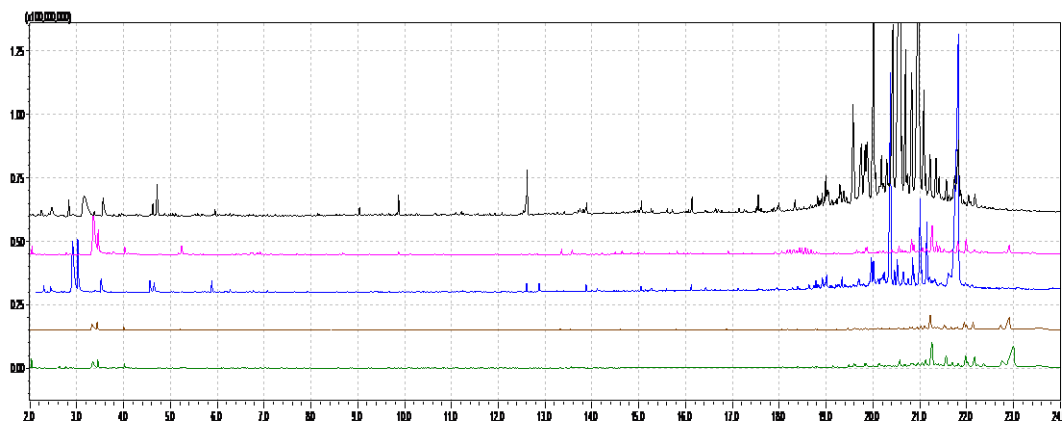
3.4.2 Pyrogrammit

Näytteen 3 suoraan uutteista mitattujen analyysien tulokset on esitetty kuvassa 19. Pyrogrammista havaittiin, että etyyliasetaatin ajo oli epäonnistunut. Sykloheksaanilla uutetun näytteen pyrogrammin alussa havaittiin todella iso silikonipiikki, sekä ftalaatteja 17,8-19 minuutin kohdalla. Muuten sykloheksaanilla uutetun näytteen pyrogrammista havaittiin samoja yhdisteitä. Etyyliasetaatilla, tolueenilla ja sykloheksaani:asetonilla uutettujen näytteiden suorat analyysit epäonnistuivat, mutta metyloiduista näytteistä nähdään kaikki näytteessä esiintyvät yhdisteet.



Kuva 19. Kolmannen näytteen kaikki utteet analysoitu sellaisenaan.

Kuvassa 20 on esitetty näytteen 3 metyloidut näytteet. Sykloheksaanilla uutetun näytteen pyrogrammissa on selkeästi havaittavissa ftalaatteja ja sen hajoamistuotteita. Sykloheksaanilla uutetun näytteen pyrogrammista löydettiin samoja piikkejä ja yhdisteitä kuin DKM:lla uutetusta näytteestä, esimerkiksi betuliinia. Ftalaatit kuitenkin häiritsevät yhdisteiden tunnistamista. Etyyliasetaatilla uutteen näytteen näytekuppi oli jäänyt mahdollisesti tyhjäksi sellaisenaan ajettuna, mutta sen piikit havaittiin selvästi metyloidussa näytteessä. DKM:lla ja etyyliasetaatilla uutettujen näytteiden piikit täsmäivät lähes kokonaan metyloiduissa näytteissä. Etyyliasetaatilla uutettujen näytteiden pyrogrammissa ei ole havaittavissa dihapvoja 9-10 minuutin kohdalla, johtuen todennäköisesti siitä, että piikit ovat liian pieniä havaittaviksi. Toluenin ja DKM:n uutettujen näytteiden grammit täsmäsivät keskenään. Sykloheksaani:asetonin uutetun näytteen pyrogrammista löytyi samoja piikkejä, mutta vähemmän rasvahappoja ja ei ollenkaan dihapvoja.



Kuva 20. Kolmannen näytteen kaikki utteet analysoitu metuloituna.

3.4.3 Yhteenveto

Kaikilla liuottimilla uutettujen näytteiden IR-spektrit täsmäsivät keskenään sisältäen betuliinia, silikonia ja karbonyyliyhdisteitä. Nämä kaikki komponentit nähtiin myös pyrogrammeista, lisäksi rasvahappoja oli havaittavissa melko paljon. Karbonyyliyhdisteet havaittiin happoina pyrogrammeissa. Etyyliasetaatti, tolueni ja sykloheksaani:asetoni toimivat parhaimpina korvaavina liuottimina näytteelle 3.

3.5 Näyte 4

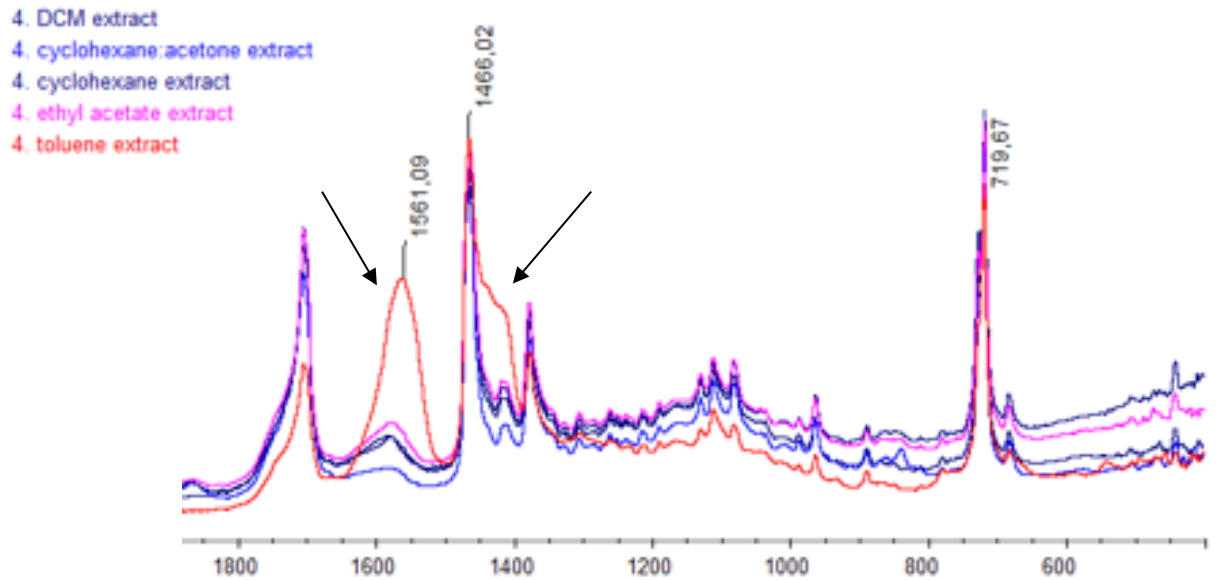
Näytteen 4 DKM uute sisälsi AKD:n ketoneja ja rasvahappoja. Kuvassa 21 vasemmalla nähdään kuivattu näyte ja oikealla näytteen sykloheksaaniuute. Liitteessä 3 sivulla 6-7 on esitetty pyrogrammi ja taulukko, jossa nähdään DKM uutteen yhdisteet.



Kuva 21. Kuivattu näyte vasemmalla ja sykloheksaaniute oikealla.

3.5.1 IR-spektrit

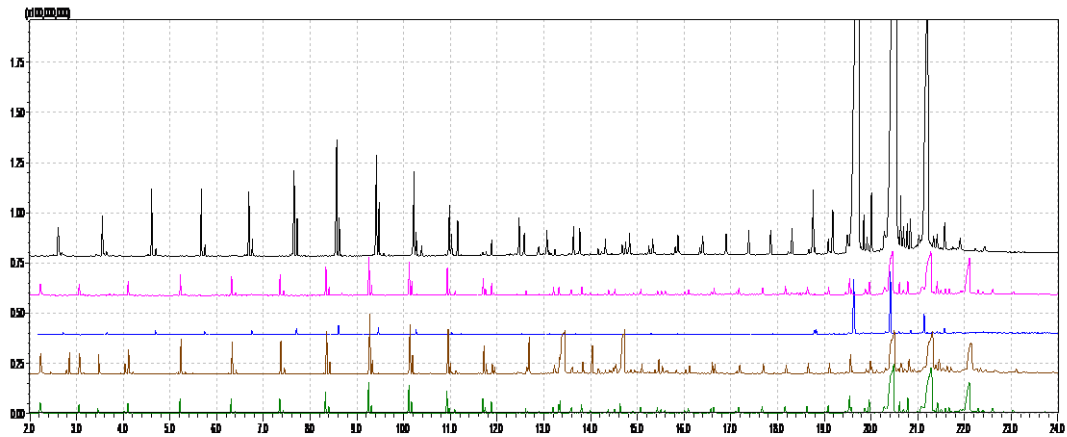
Kaikista spektreistä löydettiin AKD:n ketoneja, jonka tunnistaa aallonpituusalueella $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ olevista piikeistä. Lisäksi yksinäinen piikki aallonpituudella 720 cm^{-1} kuuluu AKD:n ketonille. Tolueenilla uutetun näytteen IR-spektri oli hieman erilainen, sillä siitä havaittiin rasvahapon suolaa enemmän kuin muista uutetuista näytteistä. Tämä saattaa johtua tolueenin korkeasta uuttolämpötilasta. Eroavaisuudet ovat esitetty kuvassa 22. Muiden liuottimilla uutettujen näytteiden spektrit olivat samanlaiset. Kokonaiset IR-spektrit löytyvät liitteestä 2, sivulta 2.



Kuva 22. Tolueenipiikin eroavaisuudet on esitetty nuolin.

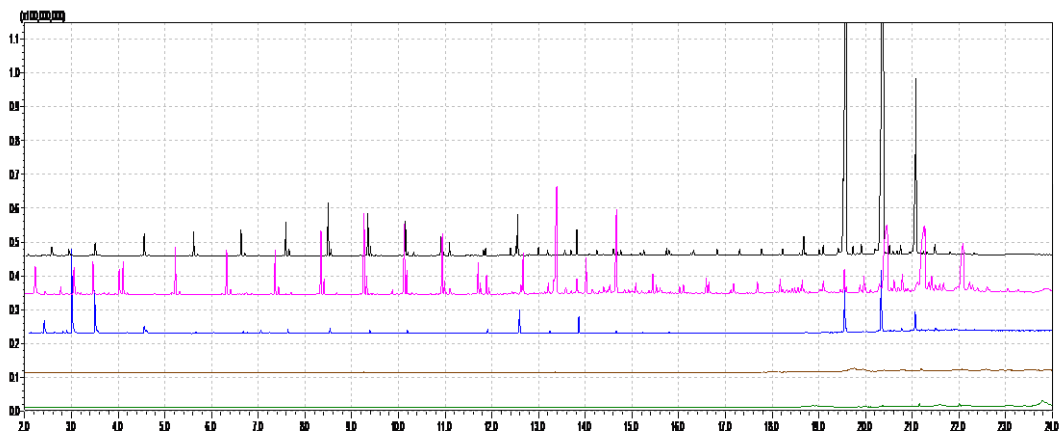
3.5.2 Pyrogrammit

Kuvassa 23 on näytteen 4 suoraan uutteista mitattujen analyysien tulokset. Havaittiin, että DKM:lla ja etyyliasetaatilla uutettujen näytteiden pyrogrammit täsmäävät keskenään ja piikeillä on samat retentioajat. Sykloheksaaniuutte ftalaatteja, mutta muuten grammi täsmää tolueenilla ja sykloheksaani:asetonilla uutettujen näytteiden pyrogrammien kanssa. Kaikista pyrogrammeista on havaittavissa samat piikit. Pyrogrammien alussa nähdään AKD:n hajoamistuotteiden hiilivetyketjuja ja 19,5-21 min kohdalla ovat kolme AKD piikkiä.



Kuva 23. Neljannen näytteen kaikki utteet analysoitu sellaisenaan.

Kuvassa 24 on näytteen 4 metyloitujen näytteiden pyrogrammit. DKM:lla ja etyyliasetaatilla uutettujen näytteiden grammit täsmäävät keskenään. Sykloheksaaninuutteesta löydettiin ftalaatteja retentioajalla 18,2-18,6 min. Huomattiin, että metyloidun tolueenuutteen ajo epäonnistui, mutta AKD-piikit havaittiin suoraan utteesta ajetusta näytteestä, joten se ei vaikuta tulosten varmuuteen. Sykloheksaani:asetoniuutteesta löytyi lähes kaikki samat piikit kuin DKM:lla uutetun näytteen pyrogrammista. Retentioajoilla 4,5 min ja 8,5 min olevia tyydyttymättömiä rasvahappoja ei löytynyt.



Kuva 24. Neljannen näytteen kaikki utteet analysoitu metyloituna.

3.5.3 Yhteenveto

Sekä IR-spektreissä, että pyrogrammeissa havaittiin AKD:tä. Lisäksi IR-spektreistä löydettiin ketoniyhdisteitä ja pyrogrammista löydettiin rasvahappoja. Etyyliasetaatti ja tolueni olivat parhaimpia korvaavia liuottimia näytteelle 4.

3.6 Näyte 5

Näytteen 5 DKM uute sisälsi styreeniakrylaattia ja styreenibutadieeniä. Kuvassa 25 vasemmalla nähdään kuivattu näyte ja oikealla näytteen sykloheksaanin uute. Liitteessä 3 sivulla 8 on esitetty pyrogrammi ja taulukko, jossa nähdään tarkasti kaikki DKM uutteen yhdisteet.



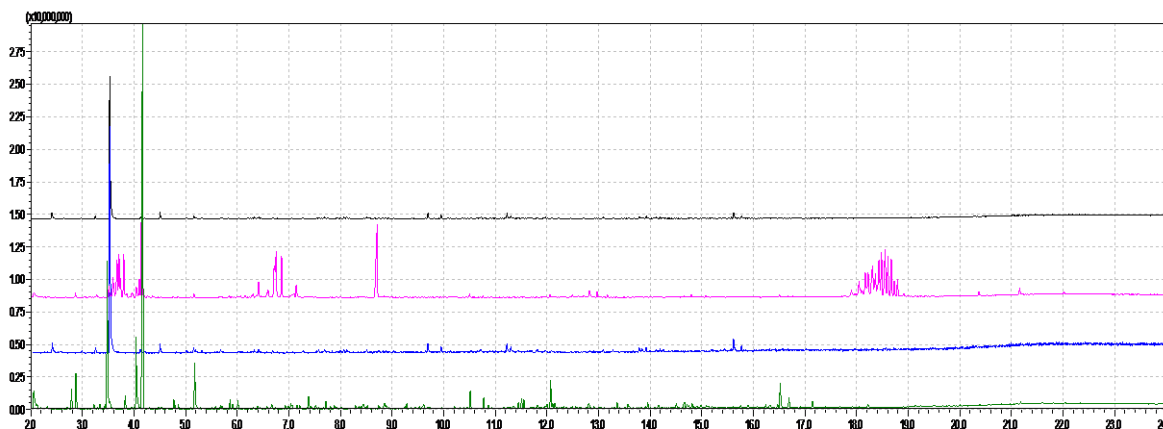
Kuva 25. Kuivattu näyte vasemmalla ja sykloheksaanin uute oikealla.

3.6.1 IR-spektrit

Kaikista uutteista saatiin samanlaiset spektrit. Liitteessä 2, sivulla 3 löytyvät kaikkien uutettujen näytteiden spektrit päällekkäin. Spektreistä löydettiin polystyreeniakrylaattia ja polystyreenibutadieeniä. Polystyreenin piikit näkyivät aallonpituuksilla $< 3000\text{ cm}^{-1}$, 1450 cm^{-1} ja 700 cm^{-1} . Polyakrylaatin piikit näkyivät aallonpituuksilla 1700 cm^{-1} ja 1150 cm^{-1} . Polybutadieenin piikki näkyi aallonpituudella 970 cm^{-1} .

3.6.2 Pyrogrammit

Kuvassa 26 on esitetty näytteen 5 suoraan utteista mitattujen analyysien tulokset. Sykloheksaanuuutteesta löydettiin pääsääntöisesti kaikki samat piikit kuin dikloorimetaanuuhteesta, lisäksi ftalaatteja ja sen hajoamistuotteita oli todella paljon. Sykloheksaanilla uutetun näytteen grammassa AKD-piikit näkyivät selkeämmin kuin DKM:lla uutetun näytteen grammassa, jossa ne näkyivät vain pieninä kumpuina. DKM:lla ja etyyliasetaatilla uutettujen näytteiden pyrogrammit näyttävät keskenään samanlaisilta. Tolueeniuute täsmää myös DKM:lla uutetun näytteen kanssa, mutta poikkeaa siitä retentioaikansa takia. Sykloheksaani:asetonilla uutetun näytteen suora ajo epäonnistui, mutta metyloidusta näytteestä pystyttiin tunnistamaan kaikki samat yhdisteet kuin metyloidusta DKM-utteesta. Näytteestä 5 ajettiin metyloitunut näyte, mutta pyrogrammit eivät antaneet uutta tietoa, joten sitä ei ollut tarpeellista julkaista.



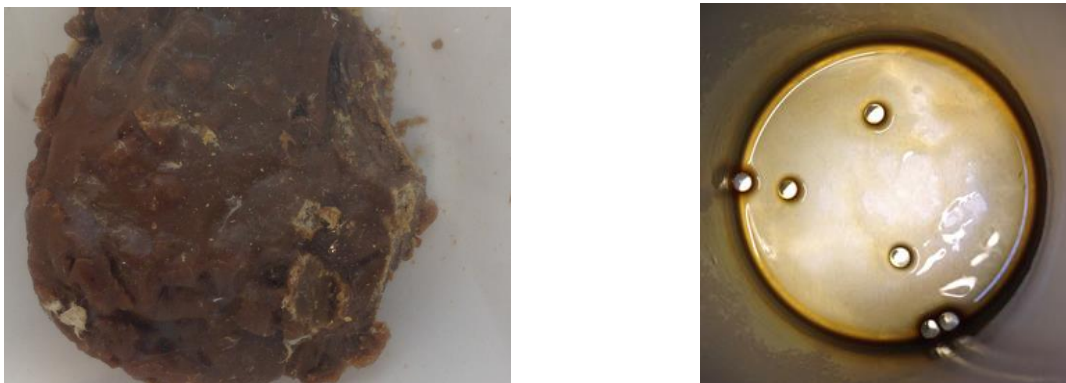
Kuva 26. Viidennen näytteen kaikki utteet analysoitu sellaisenaan.

3.6.3 Yhteenveto

Kaikki IR-spektrit olivat keskenään samanlaiset, mutta pyrogrammeissa oli hieman eroavaisuuksia. Pyrogrammeissa etyyliasetaatilla ja dikloorimetaanilla uutettujen näytteiden retentioajat olivat samat, mutta tolueenin saantoprosentti uutoissa oli hieman parempi. Etyyliasetaatti ja tolueeni toimivat parhaiten korvaavina liuottimina dikloorimetaanille.

3.7 Näyte 6

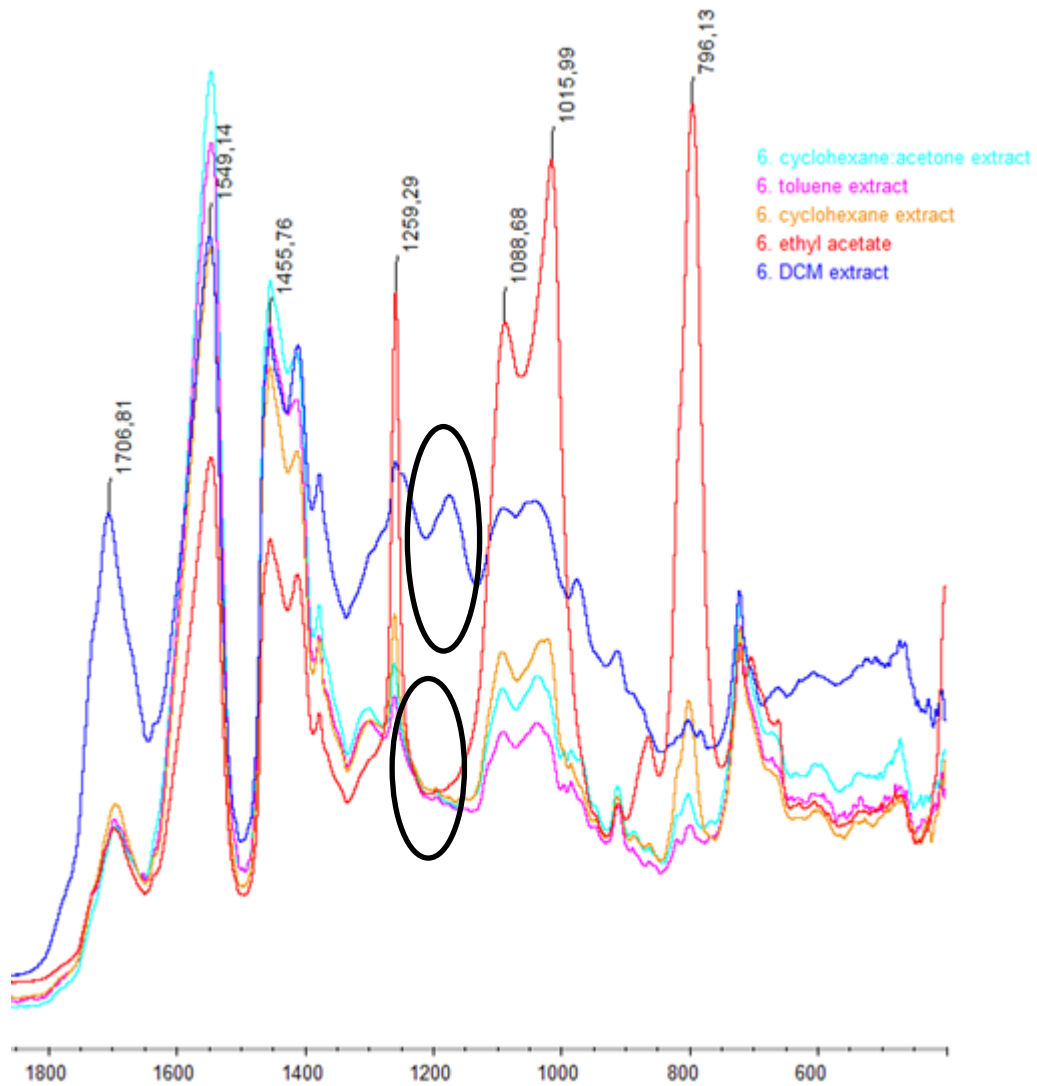
Näytteen 6 DKM uute sisälsi rasvahappoja, hartsihappoja, steroleita ja AKD:tä. Viime vuoden maaliskuisen uutteen tiedettiin sisältävän myös silikonia. Kuvassa 27 vasemmalla nähdään kuivattu näyte ja oikealla näytteen sykloheksaaniuute. Liitteessä 3 sivulla 9 on esitetty pyrogrammi ja taulukko, jossa nähdään kaikki DKM-uutteen yhdisteet.



Kuva 27. Kuivattu näyte vasemmalla ja sykloheksaaniuute oikealla.

3.7.1 IR-spektrit

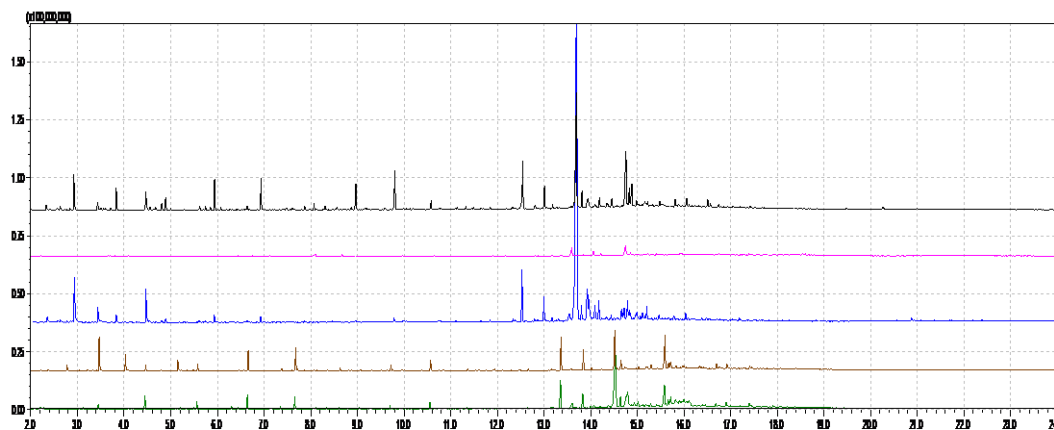
Yksikään vaihtoehtoisilla liuottimilla uutetuista näytteistä ei täsmännyt DKM-uutteen IR-spektrin kanssa. Jokaisesta spektristä hävisi piikki aallonpituudella 1175 cm^{-1} . Lisäksi etyyliasetaatilla uutettu näyte poikkesi eniten muista, sillä se sisälsi paljon silikonia. Nämä piikit ovat neljä suurinta piikkiä aallonpituuksilla $1260\text{--}795\text{ cm}^{-1}$. Muutkin liuottimet uuttivat silikonia, mutta eivät läheskään niin paljon kuin etyyliasetaatti. Aallonpituudella 1706 cm^{-1} nähtävä piikki viittaa karbonyyliyhdisteisiin. DKM on uutannut lisäksi jotain muuta, mutta tämä orgaaninen aines jää silikonipiikkien alle. Kuvassa 28 nähdään ero spektrien välillä.



Kuva 28. Näytteen 6 erilaiset spektrit.

3.7.2 Pyrogrammit

Kuvassa 29 on esitetty näytteen 6 metyloitujen näytteiden pyrogrammit. Kaikista pyrogrammeista löydettiin samat piikit kuin dikloorimetaaniuutteesta. Lisäksi sykloheksaanin grammissa oli havaittavissa ftalaatteja.



Kuva 29. Kuudennen näytteen kaikki utteet analysoitu metyloituna.

3.7.3 Yhteenveto

Etyyliasetaatilla uutettujen näytteiden IR-spektreissä oli havaittavissa selkeästi silikonia, mutta pyrogrammeissa suurta silikonimäärää ei huomattu. Korvaavaksi liuottimeksi näytteelle 6 sopisi parhaiten tolueeni tai sykloheksaani:asetoni.

4 Yhteenveto

Eri liuottimilla uutettujen näytteiden IR-spektrejä vertailtiin dikloorimetaanilla uutettujen näytteiden IR-spektreihin. Täten nähtiin olivatko liuottimet uuttaneet samoja yhdisteitä kuin dikloorimetaani. Samoin tehtiin myös pyrogrammeille. Vertailtiin eri liuottimilla uutettujen näytteiden pyrogrammeja dikloorimetaanilla uutettujen näytteiden pyrogrammeihin. Taulukossa 4 on yhteenveto IR-spektrien eroavaisuuksista. Taulukossa 5 on esitetty yhteenveto pyrogrammien eroavaisuuksista. Sanalla "sama" tarkoitetaan, spektrin tai pyrogrammin olevan yhtäläinen dikloorimetaanin kanssa.

Taulukko 4. IR-spektrien kooste.

Näytteet	Sykloheksaani	Etyyliasettaatti	Tolueeni	Sykloheksaani: asetoni (1:1)
1	sama	sama	sama	sama
2	sama	sama	uuttanut eri piikkejä kuin DKM	uuttanut eri piikkejä kuin DKM
3	lähes sama kuin DKM, uuttanut enemmän silikonia	sama	sama	sama
4	sama	sama	lähes sama, uutti enemmän rasvahapon suolaa	sama
5	sama	sama	sama	sama
6	eri	eri, lisäksi uutti selkeästi silikonia	eri	eri

Taulukko 5. Pyrogrammien kooste.

Näytteet	Sykloheksaani	Etyyliasettaatti	Tolueeni	Sykloheksaani:Asetoni (1:1)
1 suoraan	eri	sama	sama	sama
2 suoraan	lähes sama. ftalaatteja	sama	sama	sama
2 TMAH	lähes sama. ftalaatteja	sama	sama	sama
3 suoraan	lähes sama. ftalaatteja	epäonnistunut ajo	epäonnistunut ajo	epäonnistunut ajo
3TMAH	eri	sama	sama	sama
4 suoraan	lähes sama. ftalaatteja	sama	sama	sama
4TMAH	lähes sama. ftalaatteja	sama	epäonnistunut ajo	sama
5 suoraan	lähes sama. ftalaatteja	sama	sama	epäonnistunut ajo
6 TMAH	lähes sama. ftalaatteja	sama	sama	sama

Taulukon 4 perusteella voidaan sanoa, että etyyliasetaatti oli paras vaihtoehtoinen liuotin FTIR-analysissä. Vähiten soveltuva IR-spektrien perusteella oli tolueeni. Etyyliasetaatilla uutettujen näytteiden IR-spektrit täsmäsivät hyvin dikloorimetaanilla uutettuihin näytteisiin, lukuunottamatta näytettä 6. Vielä selvittämättömästä syystä ei pystytä sanomaan, miksi kaikista näytteen 6 spektreistä puuttui sama piikki aallonpituudella 1175 cm^{-1} .

Pyrolyysillä nähtiin etyyliasetaattiuutteissa kaikki samat piikit kuin dikloorimetaanilla uutetuissa näytteissä. Taulukosta 5 nähtiin, että tolueenilla ja sykloheksaani:asetonilla uutetut näytteet antoivat myös hyviä tuloksia. Pyrogrammeista nähtiin, että etyyliasetaatilla uutettujen näytteiden piikeillä oli paras intensiteetti verrattuna tolueenin ja sykloheksaani:asetonin uutettujen näytteiden pyrogrammeihin (kuva 19). Lisäksi etyyliasetaatti ei aiheuttanut muutoksia retentioajoissa, kuten muut liuottimet aiheuttivat. Sykloheksaanilla uutetut näytteet olivat vähiten soveltuvia pyrolysaattorille ftalaattien vuoksi.

Saantoprosenttien perusteella etyyliasetaatti oli toiseksi paras liuotin sykloheksaani:asetonin jälkeen. Siitä huolimatta etyyliasetaatin saannot olivat yhtä näytettä lukuunottamatta paremmat kuin dikloorimetaanilla. Lisäksi etyyliasetaatti vähiten haitallinen ja biohajoavin kaikista korvaavista liuottimista. Tarkasteltaessa kaikkia spektrejä, pyrogrammeja ja uuttoprosentteja voidaan todeta etyyliasetaatin olevan paras korvaava liuotin.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli löytää turvallinen korvaava liuotin dikloorimetaanille saostuma-analytiikassa. Tulokset osoittivat dikloorimetaanin korvaamisen muilla liuottimilla olevan mahdollista. Etyyliasetaatti otetaan todennäköisesti lähiaikoina Kemiran tutkimuskeskuksen käyttöön saostuma-analyyseihin liittyvissä uutoissa.

Lähteet

- 1 Kemira. <http://www.kemira.com/fi/konserni/historia/sivut/default.aspx>. Luettu 5.5.2015.
- 2 Kemira. <http://www.kemira.com/fi/toimialat-sovellukset/sivut/saostumanesto.aspx>. Luettu 7.9.2015.
- 3 Sundberg, Kenneth. Saostumien analysointi- niiden synty ja estäminen. AEL-METSKO. Insko-seminaarit.
- 4 Helsingin yliopisto. http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/paperi/paperin_valmistusprosessi.htm. Luettu 2.4.2015.
- 5 Tuotantoprosessit. http://www.knowpap.com/www_demo/suomi/paper_technology/general/5_paper_making/frame.htm. Luettu 2.4.2015.
- 6 Metso. [http://www.metso.com/corporation/info_eng.nsf/WebWID/WTB-060628-2256F-C2EAA/\\$File/metso_papermachine_fin.pdf](http://www.metso.com/corporation/info_eng.nsf/WebWID/WTB-060628-2256F-C2EAA/$File/metso_papermachine_fin.pdf). Luettu 14.10.2015.
- 7 Helda. <https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/18112/Sepp%C3%A4nen.pdf?sequence=1>. Luettu 28.8.2015.
- 8 Kallio, Timo. Kekkonen, Juha. AEL/METSKO. Saostumat paperikoneella, pintakemian merkitys.
- 9 Master Organic Chemistry. <http://www.masterorganicchemistry.com/2012/04/27/polar-protic-polar-aprotic-nonpolar-all-about-solvents/>. Luettu 10.4.2015
- 10 Sjöström, Eero. Alén, Raimo. 1999. Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1
- 11 Aalto yliopisto. <http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L11.pdf>. Luettu 26.3.2015.
- 12 Jääskeläinen, Anna-Stiina & Sundqvist, Henna. Helsinki 2007. Puun rakenne ja kemia. Otatieto.
- 13 Sarja, Tiina. 2007. Measurement, nature and removal of stickies in deinked pulp. Oulu University press.

- 14 Kemira. <http://www.kemira.com/fi/toimialat-sovellukset/sivut/liimaus.aspx>. Luettu 24.3.2015.
- 15 NSCU. North Carolina State University. <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/AKD.htm>. Luettu 24.3.2015.
- 16 AEL.Kenneth Sundberg. Ciba Specialty Chemicals.Saostumat paperin valmistuksessa 16.-17.3.2005. Kemikaalien rooli saostumisen synnyssä – liimauksen merkitys. Esitysmateriaali.
- 17 Wise Geek. <http://www.wisegeek.com/what-is-plastic-resin-glue.htm>. Luettu 26.3.2015.
- 18 Stora Enso Oyj. Päälystyksen kemiaa. https://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=5&cad=rja&uact=8&ved=0CDgQFjAEahUKEwipjfGQosLIAhWEiCwKHWgeBY0&url=https%3A%2F%2Fnoppa.lut.fi%2Fnoppa%2Fopintojakso%2Fbj60a2400%2Fmateriaali%2Fcoating_colors.pdf&usg=AFQjCNFGL4IWz5-VALO3XFXnlhtkPDwdeQ&bvm=bv.104819420,d.bGg. Luettu 14.10.2015. **30**
- 19 SouthWest Wax. <http://www.southwestwax.com/paraffin.html>. Luettu 17.9.2015.
- 20 Granum. http://granum.uta.fi/granum/kirjanTiedot.php?tuote_id=15792. Luettu 26.3.2015.
- 21 Bergelin, Eija. Laboratory of Wood and Paper Chemistry. Åbo Akademi University. 28.4.2006. Esitysmateriaali.
- 22 Jääskeläinen, Anna-Stiina & Sundqvist, Henna. Helsinki 2007. Puun rakenne ja kemia. Otatieto.
- 23 Suomi, Johanna. 2009. Kemiällisen näytteen esikäsittely. Otava.
- 24 Soxtec 8000. User Manual. Foss. Dedicated Analytical Solutions.
- 25 Foss. https://www.google.se/search?q=soxtec+8000&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMI78qjnNjEyAlVw4csCh2mzgT3&biw=1920&bih=956#imgrc=LEuvVbUgZotRtM%3A. Luettu 15.10.2015.
- 26 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2000. 3. painos. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edita.
- 27 Jyväskylän yliopisto. <https://koppa.jyu.fi/avoimet/kemia/kems430/tyoohjeet/co2-ftir>. Luettu 27.3.2015.

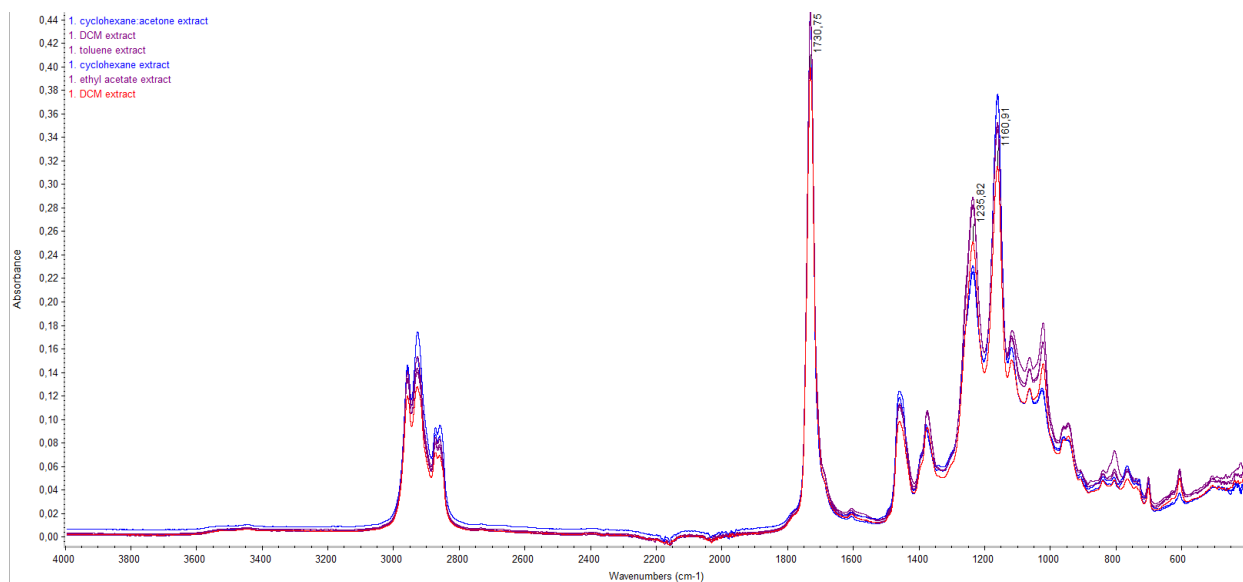
- 28 SouthWest Wax. <http://www.southwestwax.com/paraffin.html>. Luettu 17.9.2015.
- 29 Perkinelmer shop.
http://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf. Luettu 14.9.201.
- 30 S.C. Moldoveanu. 1998 . Analytical pyrolysis of natural organic polymers. Elsevier Science B.V.
- 31 Ketola, Raimo. Kostianen, Risto. Kotiaho, Tapio. Vainiotalo, Pirjo. 2012. Massaspektrometrian perusteet. Suomen Massaspektrometrian Seura ry. 2. painos. Helsinki: Hakapaino.

Työssä käytettyjen liuottimien ominaisuudet

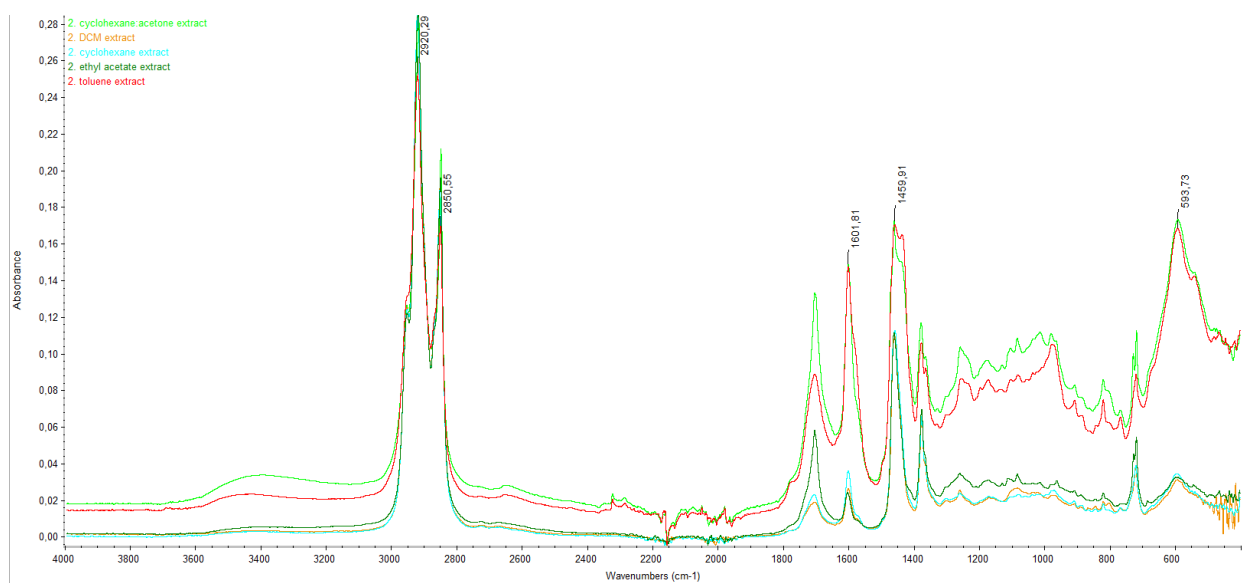
	Dikloormetaani	Tolueni	Eylyiasetaatti	Sykloheksaani	Asetoni
kiehumislämpötila °C	40	110,6	77	80,74	56,3
Luokitus, varoituserkit					
leimahduspiste °C	palamaton	4	-4	-18	-18
itsestytymislämpötila °C	605	480	427	260	465
sammutus	-	jauhe, kalvovahto, vahto, hiilidioksidi	hiilidioksidi, kuivakemikaa-lisumutin, vesisuihku, alkoholeja kestävä vahto	vesisumu, vahto, jauhe, hiilidioksidi	hiilidioksidi, kuivakemikaa-lisumutin, vesisuihku
Muuta	karsinogeeni	sikiölle vaarallinen	-	voimakas haju	-

Kaikki IR –spektrit päällekkäin näytekohtaisesti

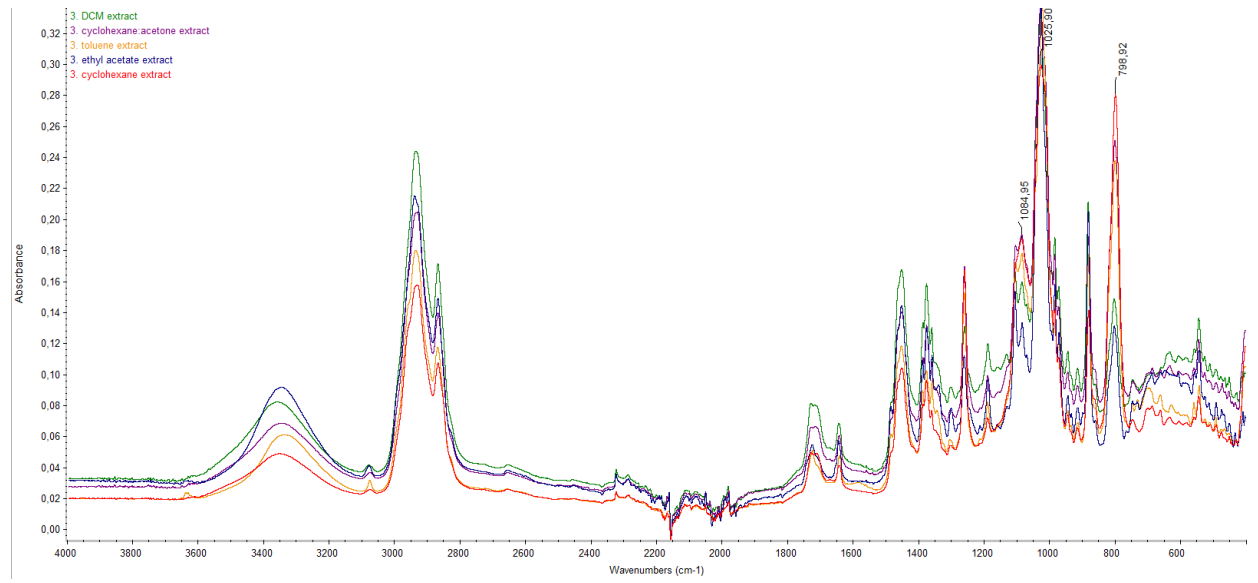
Näyte 1



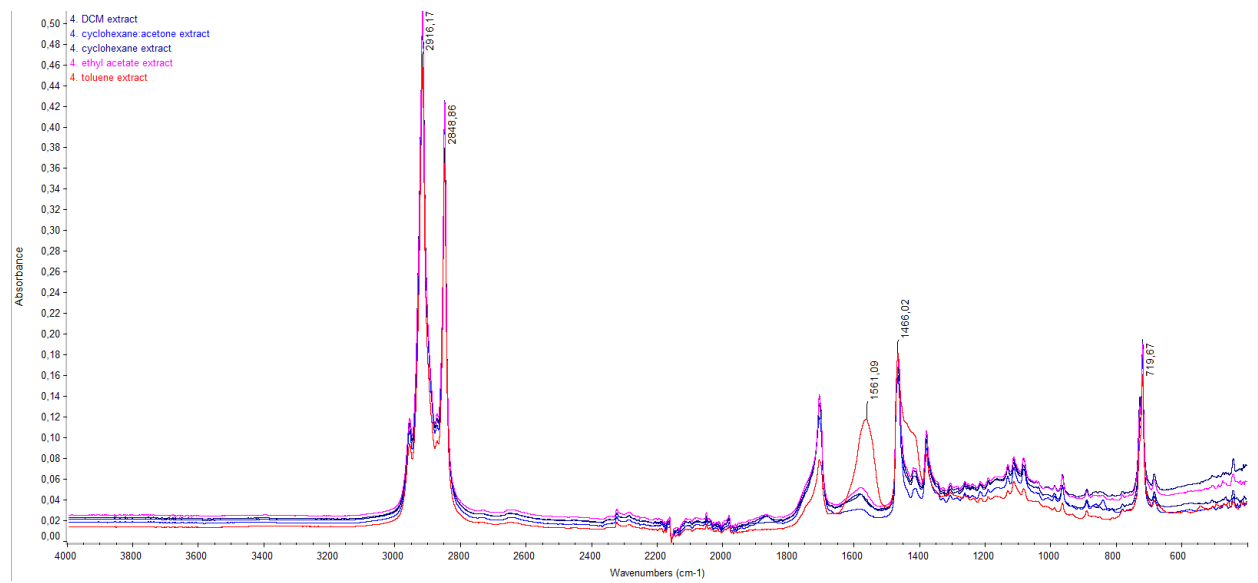
Näyte 2



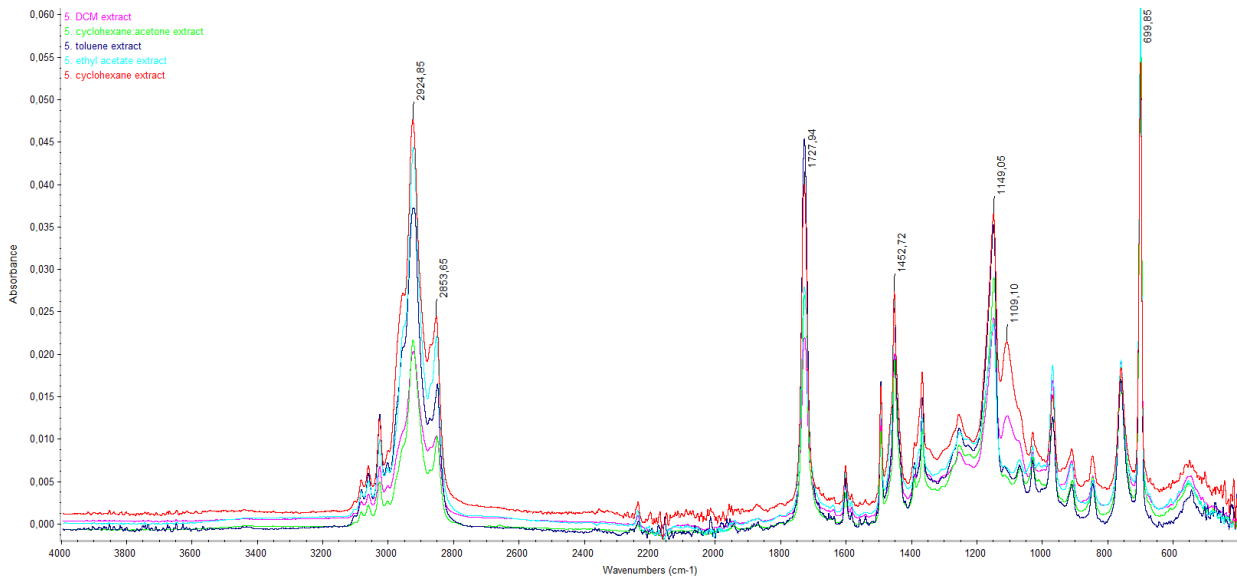
Näyte 3



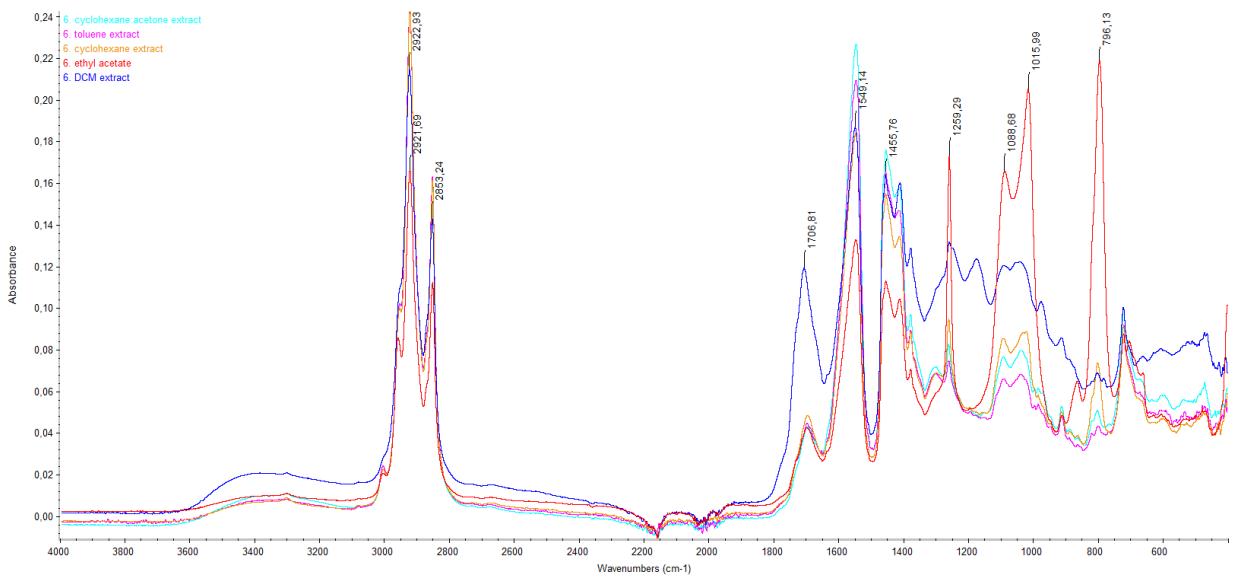
Näyte 4



Näyte 5

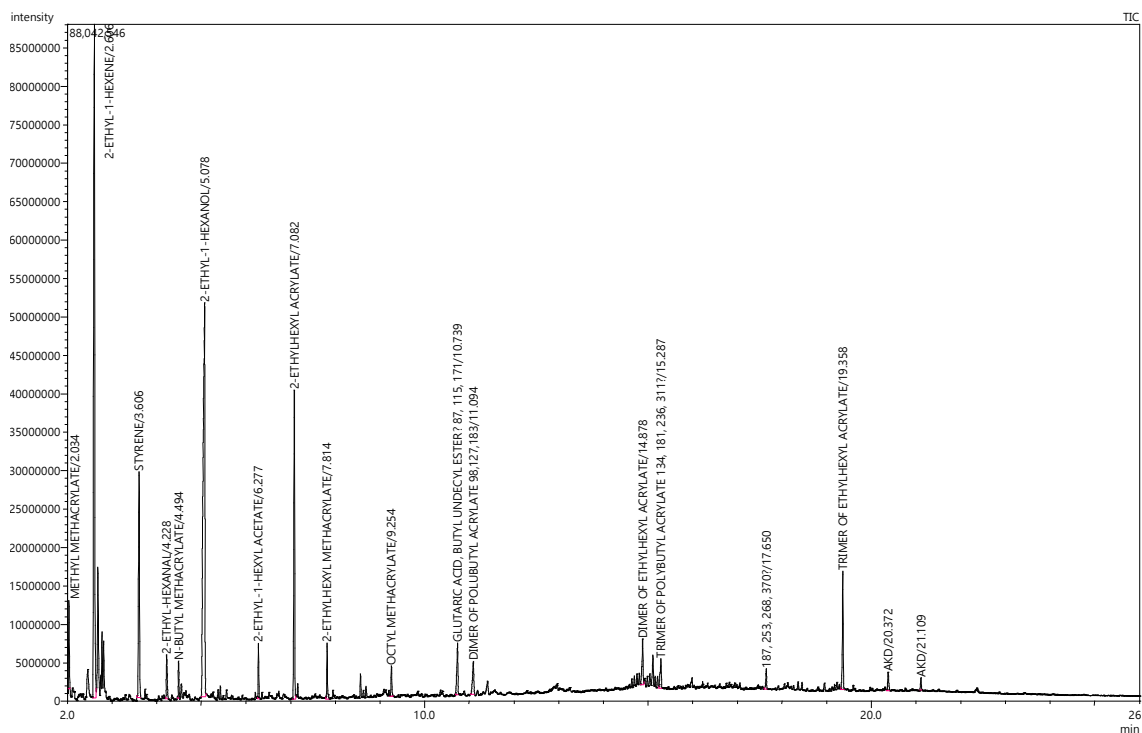


Näyte 6



Dikloorimetaanissa uutettujen näytteiden pyrogrammit ja taulukot

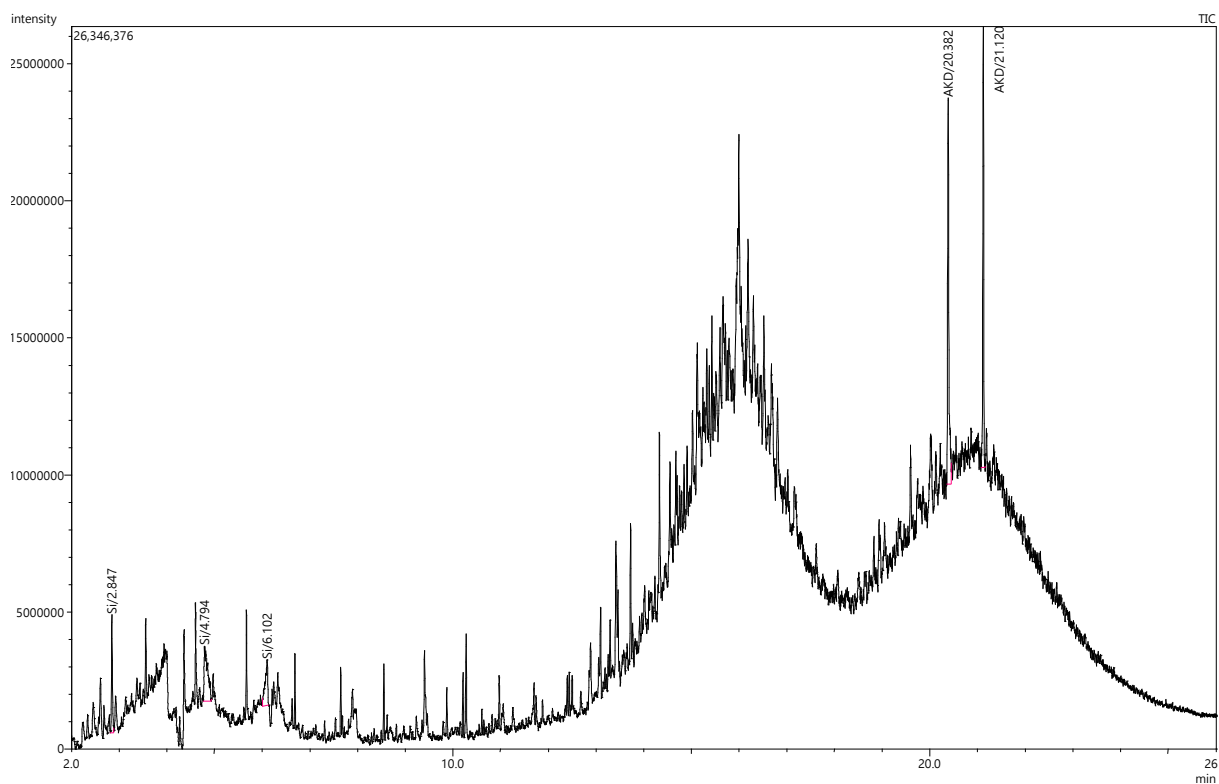
Näyte 1 suoraan



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Name
1	2.034	METHYL METHACRYLATE
2	2.606	2-ETHYL-1-HEXENE
3	3.606	STYRENE
4	4.228	2-ETHYL-HEXANAL
5	4.494	N-BUTYL METHACRYLATE
6	5.078	2-ETHYL-1-HEXANOL
7	6.277	2-ETHYL-1-HEXYL ACETATE
8	7.082	2-ETHYLHEXYL ACRYLATE
9	7.814	2-ETHYLHEXYL METHACRYLATE
10	9.254	OCTYL METHACRYLATE
11	10.739	GLUTARIC ACID, BUTYL UNDECYL ESTER? 87, 115, 171
12	11.094	DIMER OF POLUBUTYL ACRYLATE 98,127,183
13	14.878	DIMER OF ETHYLHEXYL ACRYLATE
14	15.287	TRIMER OF POLYBUTYL ACRYLATE 134, 181, 236, 311?
15	17.650	187, 253, 268, 370?
16	19.358	TRIMER OF ETHYLHEXYL ACRYLATE
17	20.372	AKD

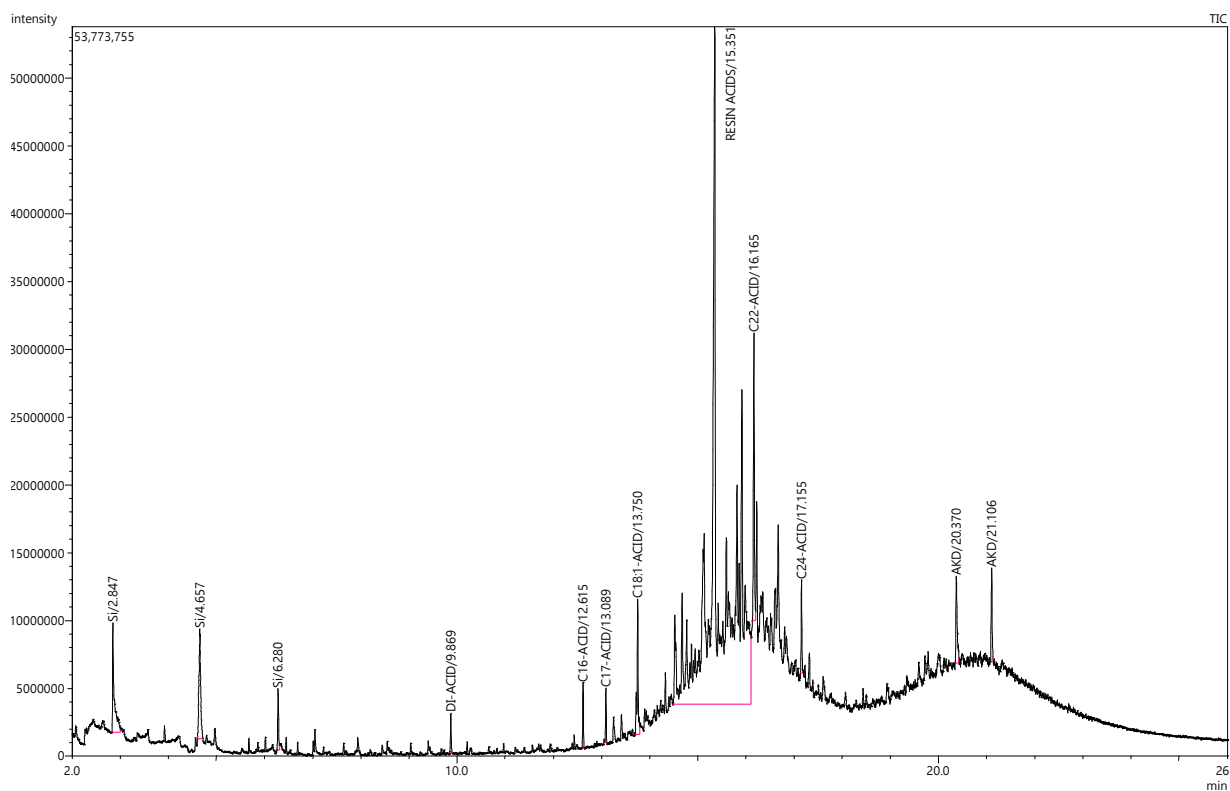
Näyte 2 suoraan



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Name
1	2.847	Si
2	4.794	Si
3	6.102	Si
4	20.382	AKD
5	21.120	AKD

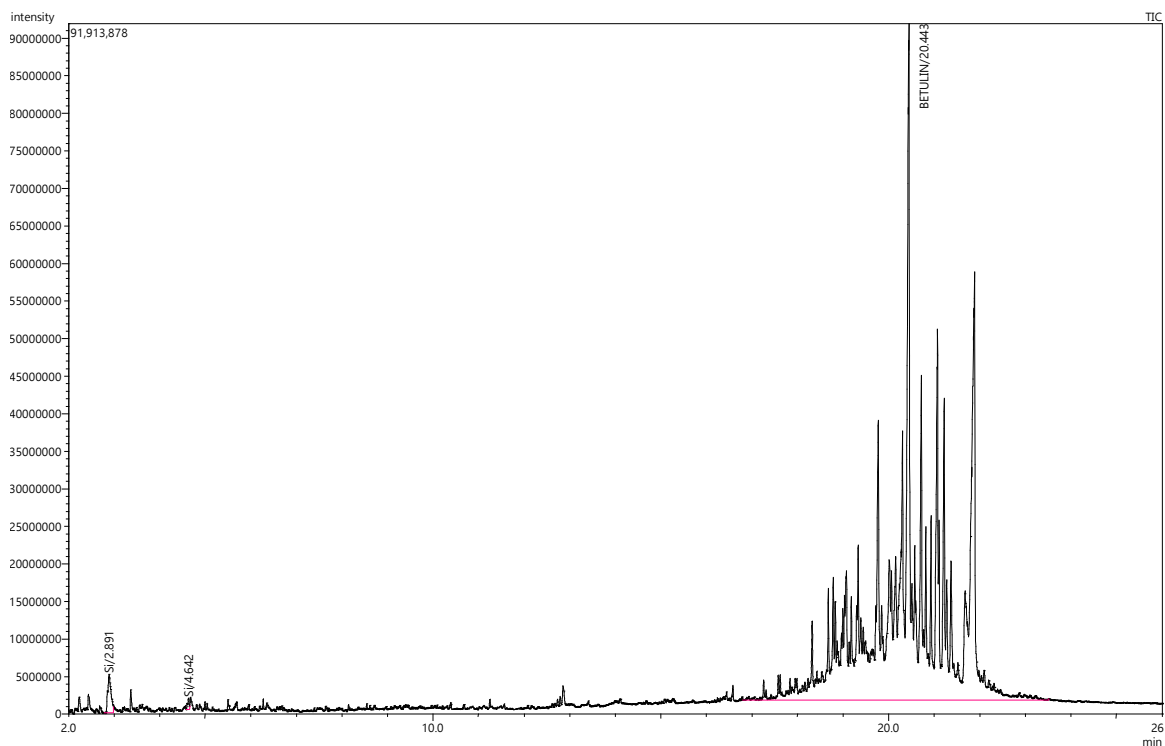
Näyte 2 metyloituna



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Name
1	2.847	Si
2	4.657	Si
3	6.280	Si
4	9.869	DI-ACID
5	12.615	C16-ACID
6	13.089	C17-ACID
7	13.750	C18:1-ACID
8	15.351	RESIN ACIDS
9	16.165	C22-ACID
10	17.155	C24-ACID
11	20.370	AKD

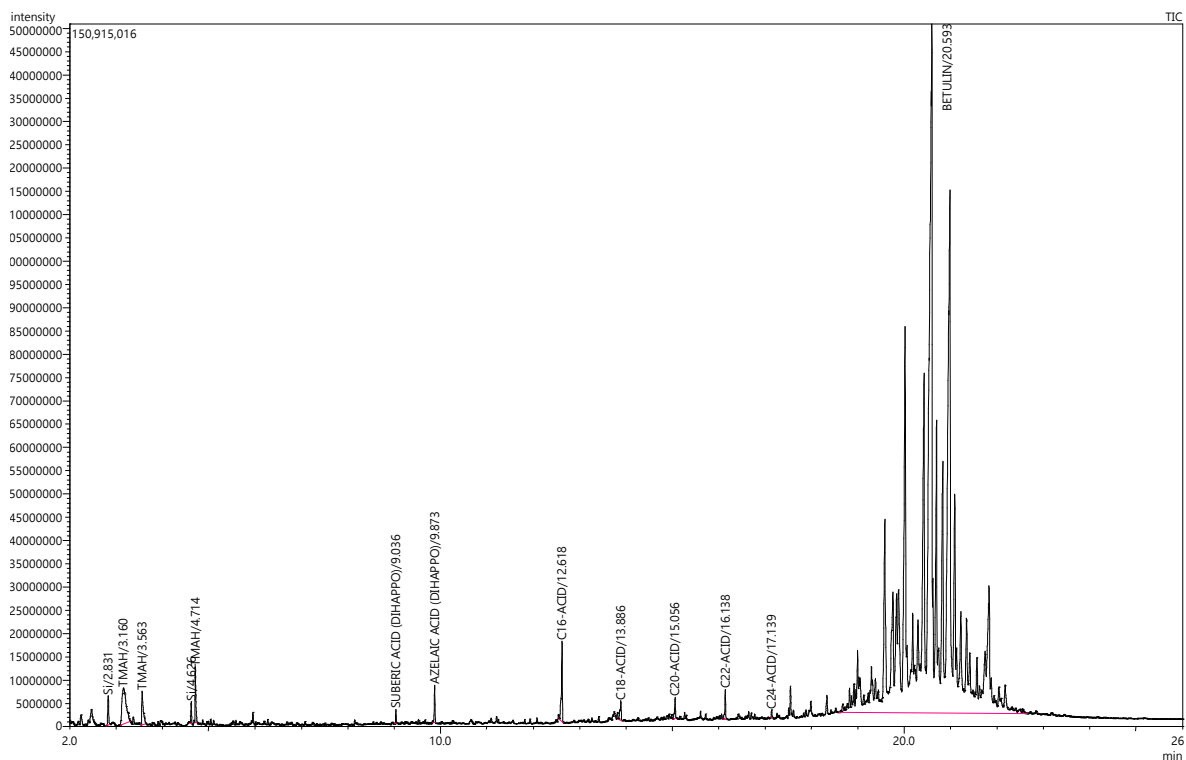
Näyte 3 suoraan



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Name
1	2.891	Si
2	4.642	Si
3	20.443	BETULIN

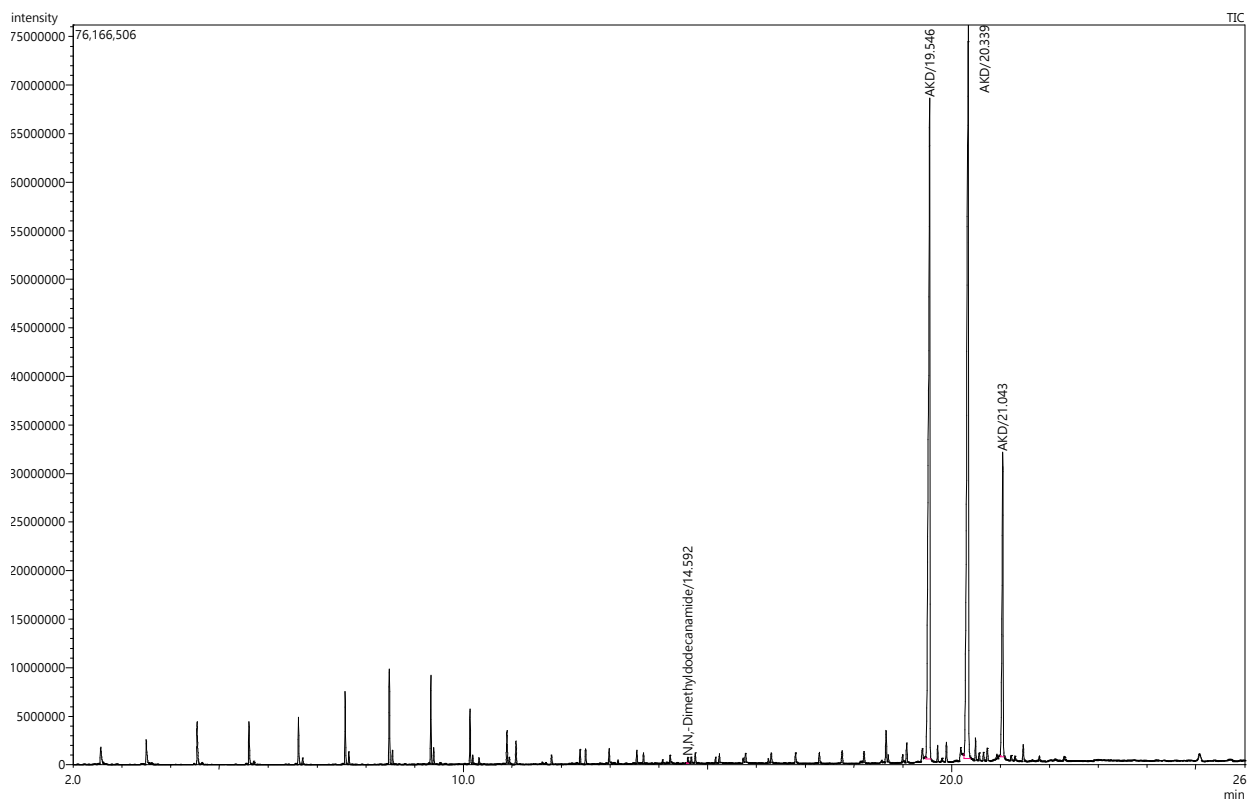
Näyte 3 metyloituna



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Name
1	2.831	Si
2	3.160	TMAH
3	3.563	TMAH
4	4.626	Si
5	4.714	TMAH
6	9.036	SUBERIC ACID (DIHAPPO)
7	9.873	AZELAIC ACID (DIHAPPO)
8	12.618	C16-ACID
9	13.886	C18-ACID
10	15.056	C20-ACID
11	16.138	C22-ACID
12	17.139	C24-ACID
13	20.593	BETULIN

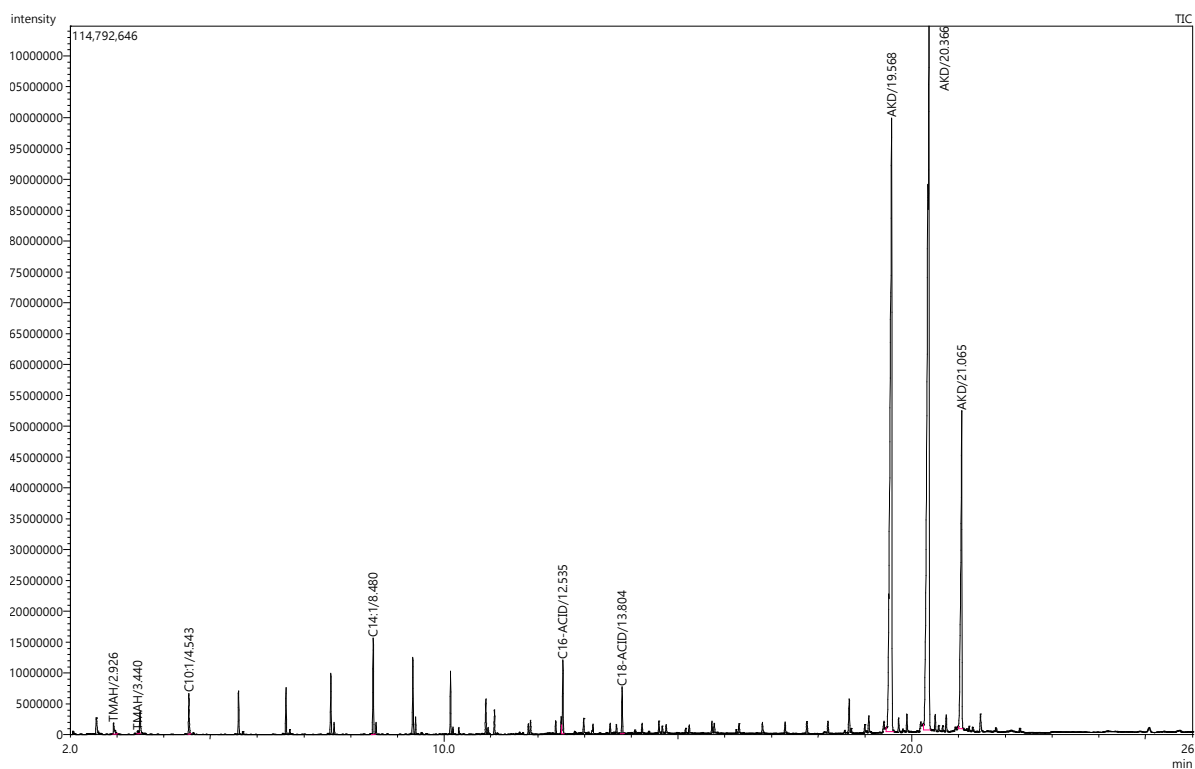
Näyte 4



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Name
1	14.592	N,N,-Dimethyldodecanamide
2	19.546	AKD
3	20.339	AKD
4	21.043	AKD

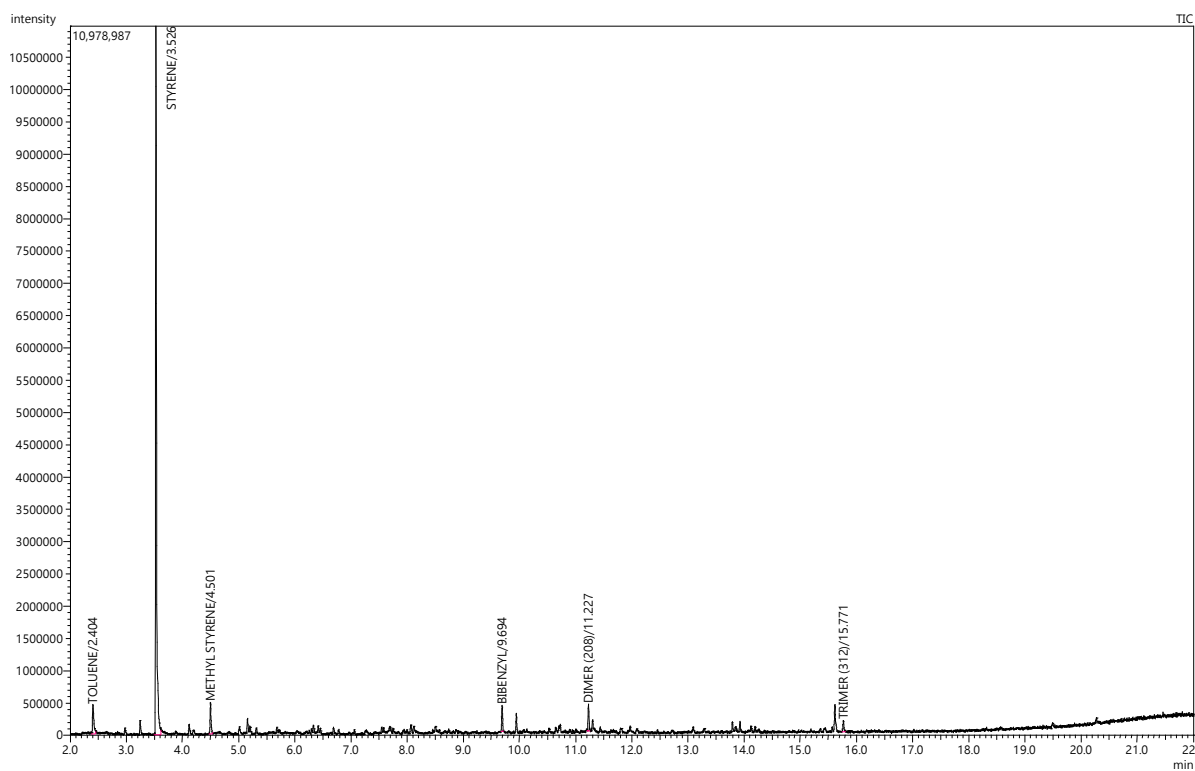
Näyte 4 metyloituna



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Name
1	2.926	TMAH
2	3.440	TMAH
3	4.543	C10:1
4	8.480	C14:1
5	12.535	C16-ACID
6	13.804	C18-ACID
7	19.568	AKD
8	20.366	AKD
9	21.065	AKD

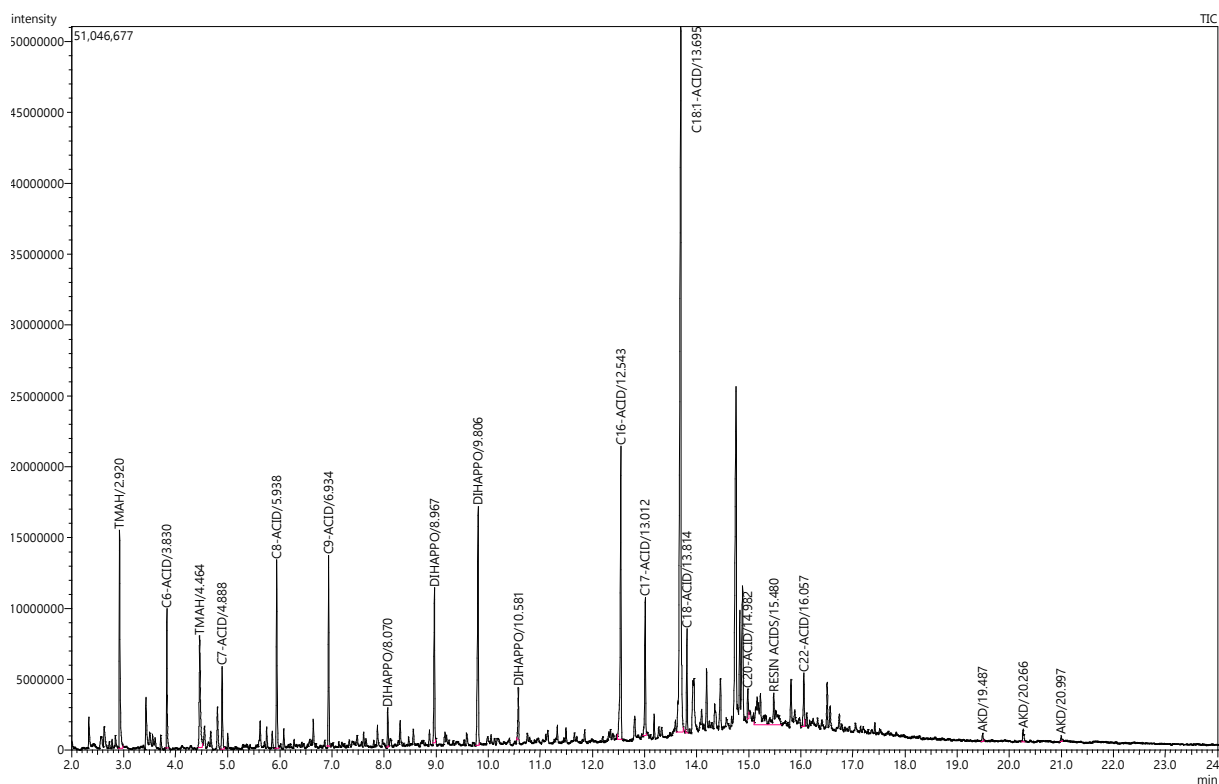
Näyte 5



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Name
1	2.404	TOLUENE
2	3.526	STYRENE
3	4.501	METHYL STYRENE
4	9.694	BIBENZYL
5	11.227	DIMER (208)
6	15.771	TRIMER (312)

Näyte 6



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Name
1	2.920	TMAH
2	3.830	C6-ACID
3	4.464	TMAH
4	4.888	C7-ACID
5	5.938	C8-ACID
6	6.934	C9-ACID
7	8.070	DIHAPPO
8	8.967	DIHAPPO
9	9.806	DIHAPPO
10	10.581	DIHAPPO
11	12.543	C16-ACID
12	13.012	C17-ACID
13	13.695	C18:1-ACID
14	13.814	C18-ACID
15	14.982	C20-ACID
16	15.480	RESIN ACIDS
17	16.057	C22-ACID
18	19.487	AKD
19	20.266	AKD