

Erja Ravaska

Epäpuhtauksien vaikutus Br-indeksiin

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Laboratorioanalyttikko (AMK)
Laboratorioalan koulutusohjelma
Opinnäytetyö
4.12.2014

Tekijä(t) Otsikko	Erja Ravaska Epäpuhtauksien vaikutus Br-indeksiin
Sivumäärä Aika	37 sivua + 2 liitettä 4.12.2014
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma
Ohjaaja	Tutkija Joonas Likander, Neste Oil Oy Yliopettaja Jukka Niiranen, Metropolia AMK
<p>Br-indeksi ja -luku kuvaavat yhdisteissä olevien hiilihiilikaksoissidosten (C=C) määrää. Niiden määrittämiseen on standardisoidut menetelmät, jotka perustuvat elektrokemialliseen titraukseen. Neste Oililla Br-indeksillä ja -luvulla seurataan muun muassa prosessin konversiota eli lähtöaineiden muuttumista tuotteeksi. Prosessin toimiessa suunnitellusti Br-indeksin arvo laskee nopeasti lähelle menetelmän määritysrajaa. Joskus prosessin ajokson lopussa voidaan havaita nousu Br-indeksissä ja -luvussa, koska konversio ei ole täydellinen. Tämä tutkimus tehtiin, koska Br-luvun ja -indeksin nousun syyksi on epäilty myös epäpuhtauksia, jotka saattavat vaikuttaa C=C-sidoksen tavoin.</p> <p>Työ tehtiin Neste Oilin Tutkimus- ja kehitysyksikössä Porvoon Kilpilahdessa. Työssä tutkittiin, vaikuttavatko epäpuhtaudet C=C-sidosten tavoin Br-indeksin tai -luvun arvoihin. Tavoitteena oli tutkia todella alhaisien 100 ppm:n ja jopa 10 ppm:n epäpuhtauspitoisuuksien vaikutuksia. Työssä epäpuhtauksia kuvastivat malliaineet, jotka sisälsivät erilaisia funktionaalisia ryhmiä. Malliaineista valmistettiin liuoksia, jotka mitattiin menetelmä- ja laiteohjeen mukaisesti. Pääpaino oli indeksipuolen mittauksissa, mutta varsinkin alussa ajolosuhteiden valintaa varten ja menetelmän ymmärtämiseksi tehtiin mittauksia myös luku-puolella. Lisäksi valmistettiin ja analysoitiin liuoksia, jotka sisälsivät tunnettuja pitoisuuksia C=C-sidosanalyttia.</p> <p>Malliaineiden vaikutusta indeksipuolella ei voitu pois sulkea, mutta voidaan todeta, että niiden vaikutukset ovat hyvin pieniä verrattaessa C=C-sidokseen. Malliaineliuokset valmistettiin puhtaisiin CH₂Cl₂- ja THF-liuottimiin niin, että pitoisuudet vastasivat C=C-sidoksissa vähintään Br-indeksin arvoa noin 200 mg/ 100 g:ssa. Malliainetulokset olivat kuitenkin keskimäärin vain noin 10 % tästä. Huomioimalla myös, että jo blank-liuosten tulokset olivat samaa suuruusluokkaa malliaineiden kanssa, voidaan todeta, etteivät vaikutukset ole suuria. Edelleen tätä väitettä tukevat tulokset, joissa malliaineet liuotettiin 0,025 p-% syklohekseni THF -liuokseen. Näissä kokeissa malliaineiden ainemäärät olivat noin kymmenkertaiset puhtaisiin malliaineliuoksiin nähden, mutta Br-indeksitulokset eivät kasvaneet merkittävästi vaan olivat samaa suuruusluokkaa. Lukupuolella yksi malliainesta antoi selvän positiivisen tuloksen Br-lukuun. Muilla ei havaittu vaikutusta. Lukupuolen tulos viittaisi siihen, että reaktiot indeksi- ja lukupuolella ovat erilaiset. Mittauksissa havaittiin myös, että näyttemäärän kasvattaminen pienentää Br-indeksin arvoa.</p>	
Avainsanat	Br-indeksi/luku, hiilihiilikaksoissidos, malliaineet

Author(s) Title	Erja Ravaska The effect of impurities on the Br-index
Number of Pages Date	37 pages + 2 appendices 4 December 2014
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor(s)	Joonas Likander, Reseacher Jukka Niiranen, Senior Lecturer
<p>Br-index (BI) and Br-number (BN) describe the amount of carbon-carbon double bonds in chemical compounds. There are standardized methods to define these values and the methods are based on electrochemical titration. In Neste Oil BI and BN are used, for example, for keeping track of the conversion in a process, i.e. how feedstock converts to a product. When the process works as planned, the BI value declines rapidly near the defined limit of the measurement method. In some occasions, when the conversion is not perfect, a rise in the BI and BN values can be observed. This thesis project was done because it had been suggested that the rise occurs due to impurities, which might have the same impact as the carbon-carbon double bond.</p> <p>The theses project was conducted in the research and development unit in Neste Oil's Porvoo Kilpilahti office. The aim of the project study was to find out whether the impurities have the same impact on the BI and BN values as the carbon-carbon double bonds have. The goal was to study the impacts of extremely low concentration levels of impurities, from 100 ppm to as low as 10 ppm. In the project the impurities consisted of model substances which included different functional groups. The model substances were first produced into solutions which were then measured according to the procedure and instrument guidelines. The main focus was in index measures, but especially in the beginning, in order to understand the instrument, the choice of testing environment and procedures, some measurements were also made in BN values.</p> <p>The impact of modelling substances on the BI value cannot be ruled out but we can verify that in comparison to carbon-carbon double bonds those effects are small. The modelling substance solutions were prepared in clean CH₂Cl₂ and THF solutions in a way that the level of concentration was equivalent to that of carbon-carbon double bonds i.e. to at least the BI value of 200 mg in 100 g. The results from the modelling substances were, however, only 10 % of this on average. As the results from blank solutions were already in the same level with the modelling substances, it can be concluded that the effects were not significant. This conclusion is further supported by the results received when the modelling substances were soaked to 0.025 weight % of cyclohexene THF solution. In these experiments, the level of model substances was about tenfold compared to pure solvents, but the BI values did not increase significantly but were in the same levels. As for the results of BN measurements one of the modelling substances gave a clear positive impact on the BN value. The other substances did not have this impact. This result suggests that the reactions in the BI and BN measurements are different. In the measurements, it was also noticed that increasing the sample size reduced the BI value.</p>	
Keywords	Br-index, carbon-carbon double bond, modelling substance

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	NEXBTL (uusiutuvadiesel)	2
3	Hiilihiilikaksoissidos ja sen ominaispiirteitä	3
4	Hiilihiilikaksossidoksen määrittämiseen käytettäviä menetelmiä	5
5	Br-luvun ja -indeksin määrittäminen Toledo T50 -laitteistolla	11
6	Työn toteutus	14
6.1	Esikoeliuosten valmistus	14
6.2	Malliaineliuosten valmistus	17
6.3	Liuosten mittaaminen	21
7	Tulokset ja niiden tarkastelu	23
8	Yhteenveto	34
	Lähteet	36

Liitteet

Liite 1. Esimerkki mittaustulosten tulosteliuskasta

Liite 2. Malliaineiden rakennekaavat

Lyhenteet

C=C Hiilihiilikaksoissidos

CH₂Cl₂ Dikloorimetaani

NEXBTL Viittaa Neste Oilin valmistamiin uusiutuviin tuotteisiin, kuten dieseliin, jotka poikkeavat valmistustavoiltaan perinteisistä biodieseleistä ja biotuotteista.

REDOX Hapetuspelkistysreaktio, yksi tai useampi elektroni siirtyy kokonaan tai osittain atomilta toiselle.

THF Tetrahydrofuraani

1 Johdanto

Br-indeksi ja -luku kuvaavat yhdisteissä olevien hiilihiilikaksoissidosten määrää. Niiden määrittäminen perustuu standardoituihin menetelmiin, jotka perustuvat elektrokemialliisiin titrauksiin. Määrittäminen onnistuu hyvin, koska menetelmien avulla näytteen valmistuksen helppous, mittauksen nopeus ja helppo toteutus. Lisäksi Br-indeksin ja -luvun määrittämiseen käytetty laitteisto laskee tuloksen automaattisesti. Lyhyen koulutuksen jälkeen laboratoriokoulutuksen saanut henkilö pystyy tekemään mittaukset. Tekijän vastuulla on kuitenkin tarkistaa titrauskäyrät, ja tulosten luotettavuuden varmistamiseksi laitteen sekä mittauksen rajoitukset tulee tuntea.

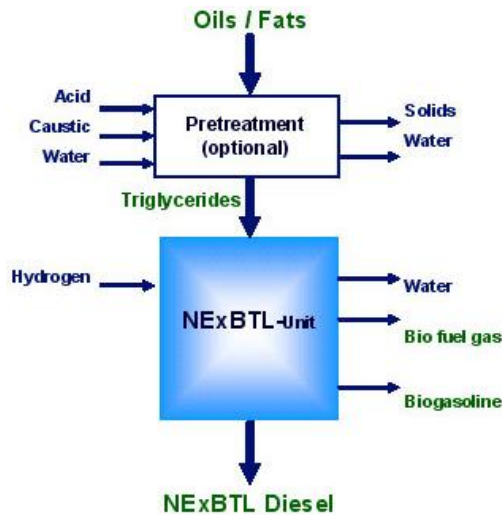
Neste Oililla menetelmää käytetään muun muassa tutkimuksessa, jossa Br-indeksillä ja -luvulla seurataan prosessien konversiota eli lähtöaineiden muuttumista tuotteiksi. Br-indeksin ja -luvun suuruuteen vaikuttavia tekijöitä ovat lähtöaineen laatu ja puhtaus sekä prosessissa tapahtuvat reaktiot. Mikäli kaikki sujuu suunnitellusti, prosessin alussa Br-indeksin arvo laskee todella nopeasti alle mittausten menetelmän määrittämisen. Br-indeksissä tai -luvussa havaitaan kuitenkin joskus nousu prosessin ajojakson lopussa. Tämä johtuu usein epätäydellisestä konversiosta. Lisäksi on ollut epäilyksiä, että myös epäpuhtaudet voivat vaikuttaa kaksoissidoksellisen hiilihiilidoksen tavoin Br-indeksin ja -luvun arvoihin.

Tässä työssä tutkittiin, vaikuttavatko epäpuhtaudet kaksoissidosten tavoin Br-indeksin tai -luvun arvoihin. Tavoitteeksi otettiin todella alhaisten 100 ppm:n ja jopa 10 ppm:n epäpuhtauspitoisuuksien vaikutusten tutkiminen. Saatuja tuloksia oli tarkoitus hyödyntää NEXBTL-prosessin parempaan ymmärtämiseen. Tässä työssä epäpuhtauksia kuvastivat malliaineet, jotka sisälsivät erilaisia funktionaalisia ryhmiä. Malliaineiden valinta perustui Neste Oilin asiantuntijoiden kokemuksiin sekä sisäisiin tutkimuksiin, jotka käsitelivät lähtöaineissa ja tuotteissa havaittuja epäpuhtauksia. Malliaineista valmistettiin liuoksia, jotka mitattiin menetelmä- ja laiteohjeen mukaisesti. Vaikka pääpaino oli indeksipuolen mittauksissa, tehtiin alussa mittauksia myös lukupuolella, jotta menetelmää ymmärrettäisiin paremmin. Näiden mittausten perusteella valittiin myös ajo-olosuhteet indeksipuolelle. Varsinaisten malliainemittausten lisäksi valmistettiin ja analysoitiin liuoksia, jotka sisälsivät tunnettuja pitoisuuksia hiilihiilikaksoissidosanalyttia. Työ tehtiin Neste Oilin Tutkimus- ja kehitysyksikössä Porvoon Kilpilahdessa.

2 NEXBTL (uusiutuvadiesel)

ASTM Internationalin määritelmän mukaan biodiesel on polttoaine, jonka valmistuksessa on käytetty uusiutuvia kasvi- tai eläinrasvoja niin, että niiden rasvahapoista muodostuu metyyliestereitä. Perinteisen biodieselin valmistusmenetelmää kutsutaan vaihtoesteröinniksi. Tässä lähtöaineena oleva esteri muuttuu toiseksi esteriksi. [1.] Neste Oil on kehittänyt tämän rinnalle tai jopa korvaamaan menetelmän, jossa syntyvä diesel on vetykäsiteltyä kasviöljyä tai eläinrasvaa. Tuotteesta käytetään nimitystä uusiutuvadiesel tai NEXBTL-diesel, koska se eroaa valmistustavaltaan ja kemialliselta koostumukseltaan tavanomaisesta biodieselistä. NEXBTL-prosessissa valmistetaan myös muita uusiutuvia tuotteita. [2; 3.]

NEXBTL-prosessissa käytetään raaka-aineena eloperäistä biomassaa, kuten kasviöljyä tai jopa erilaisia jätteitä ja tähteitä [2]. Yli 95 % syötteestä on triglyseridia ja loput ovat mono- ja diglyseriä, vapaita rasvahappoja sekä muita jäämiä, kuten fosfolipidejä. Syötteiden kokonaishappipitoisuus on 10 - 15 %. Valmistusmenetelmän yhtenä suurena etuna on, että lähtöaineen koostumus ei vaikuta lopputuotteen koostumukseen ja laatuun. Valmistuksessa poistetaan ensin mahdolliset epäpuhtaudet, minkä jälkeen vetyä käytetään poistamaan happi ja aukaisemaan raaka-aineessa olevia kaksoissidoksia lähtöaineen triglyseridirakenteesta. Tämä tapahtuu korotetuissa lämpötiloissa ja paineessa. Poiketen perinteisestä vaihtoesteröintimenetelmästä NEXBTL-prosessissa ei tarvitse käyttää lisäkemikaaleja, kuten metanolia, eikä siinä synny glyserolia sivutuotteena. Kemialliselta rakenteelta prosessissa syntyneet tuotteet ovat parafiinisia hiilivetyjä, joissa ei ole rikkiä tai aromaattisia osia. [2; 4.] Kuvassa 1 on hyvin yksinkertaistettu kaaviokuva NEXBTL-prosessista ja siinä syntyvistä tuotteista.



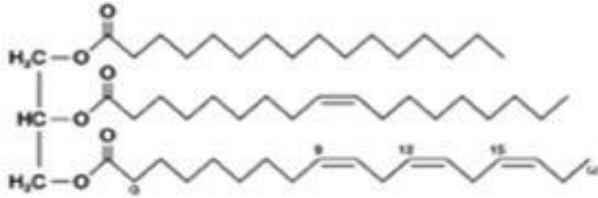
Kuva 1. Kaavakuva NEXBTL-prosessista ja siinä syntyvät tuotteet [3].

Kemialliselta koostumukseltaan NEXBTL-dieseleistä saadaan fossiilista dieseliä vastaavaa hiilivetyä. Ominaisuuksiltaan ne täyttävät tavanomaisille fossiilisille dieselpolttoaineille asetetut vaatimukset. Biodieseleihin verrattuna NEXBTL-dieselin etuna on, että sitä voidaan sekoittaa muihin tuotteisiin suhteellisen vapaasti. Sen sekoitussuhteelle ei ole asetettu rajoja, kun taas perinteistä biodieseliä saa olla enintään 7 % lopputuotteessa. Tämä lisää tuotemahdollisuuksia ja niiden laatua. Lisäksi sen kylmäominaisuudet ovat huomattavasti paremmat, ja samepiste saadaan säädettyä aina $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$:seen. Se on perinteisissä biodieseleissä vain $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Moottorin käynnistyminen kylmässä on myös helpompaa NEXBTL-dieselillä, kuin perinteisillä biodieseleillä. Tämä johtuu sen korkeammasta setaaniluvusta, joka kuvaa polttoaineen syttymisherkkyttä. NEXBTL-dieseleillä setaaniluku on yli 70, kun taas perinteisillä biodieseleillä se on enintään 60. [2; 4.]

3 Hiilihiilikaksoissidos ja sen ominaispiirteitä

Hiilivetyjä, jotka sisältävät yhden tai useamman hiilihiilikaksoissidoksen ($\text{C}=\text{C}$ -sidoksen), kutsutaan alkeeneiksi. Ne voivat olla suoraketjuisia tai haaroittuneita. Lisäksi kaksoissidos voi olla renkaassa, ja alifaattiseksi alkeenia kutsutaan IUPAC-järjestön (International Union of Pure and Applied Chemistry) mukaan silloin, kun se ei sisällä bentseenirengasta tai sen osia. Öljyteollisuudessa käytetään useasti alifaattisista alkeeneista nimitystä olefiinit. [5, s. 222 - 229.]

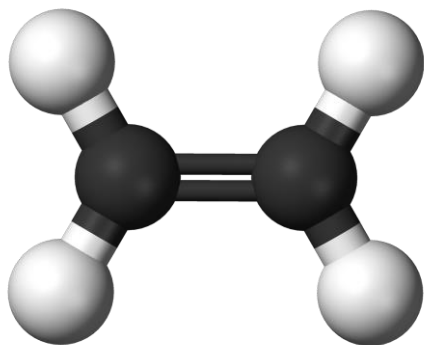
Luonnossa C=C-sidokset ovat yleisiä ja niitä esiintyy esimerkiksi kasviöljyissä ja eläinrasvoissa. Näissä voidaan havaita C=C-sidoksia osana triglyseridin rakennetta. [5, s. 1089 - 1090.] Kuvassa 2 on esimerkki tällaisesta rakenteesta. Siinä voidaan erottaa kolme suoraa hiilivetyketjua, joista jokainen sisältää eri määrän kaksoissidoksia.



Kuva 2. Triglyseridi, jossa tyydyttynyt ja kaksi tyydyttymätöntä hiilivetyketjua [6].

Kuvassa näkyvät hiilivetyketjut ovat olleet osa rasvahappoja, jotka ovat liittyneet glyseroliin, ja yhdessä ne muodostavat estereitä. Kaksoissidoksen määrän perusteella hiilivetyketjuja eli rasvahappo-osaa kutsutaan tyydyttyneeksi tai tyydyttymättömäksi. Näistä ensin mainituissa ei ole yhtään kaksoissidosta ja jälkimmäisissä niitä on yhdestä useampaan. Yksinkertaisilla triglyserideilla kaikki kolme rasvahappoa koostuvat samasta rasvahaposta. Luonnossa lähes poikkeuksetta esiintyvät rakenteet ovat kuitenkin yhdistelmätriglyseridejä ja niiden rasvahapporyhmässä on kaksi tai kolme erilaista rasvahappoa. Rasvahappoketjujen pituudet vaihtelevat 12 - 20 hiileen ja sisältävät 0 - 3 kaksoissidosta. Erot triglyseridin rakenteissa erottelevat eri eläinrasvat ja kasviöljyt toisistaan. [5, s. 1089 - 1090.]

C=C-sidoksessa on erityispiirteitä yksöissidoksellisiin hiilivetyihin verrattuna. Selvin ero on, ettei sen hiili voi olla sitoutua kuin kolmeen atomiin eli hiili on trigoninen. Lisäksi atomit ovat tasossa, siduskulma on suurempi sekä sidospituus on lyhyempi kuin yksöissidoksessa. [7, s. 76.] Kuvassa 3 on yksinkertaisimman alkeenin eli eteenin rakenne.



Kuva 3. Eteeni on yksinkertainen alkeeni [8].

Atomien pyörimisliike yksöissidoksilla atomeilla on suhteellisen vapaata. Sen sijaan kaksoissidos rajoittaa myös atomien liikettä, ja rotaatio C=C-sidoksen välillä on rajoitettua. [7, s. 76.] Lisäksi sidos on suurempi energialtaan ja reaktiivisempi kuin yksöissidos. Kaksoissidoksen reaktiivisuuden takia rasvahappojen polymerisoitumien tai dehydrokyklisointi ovat mahdollisia reaktioita. [5, s. 223 - 293; 8.]

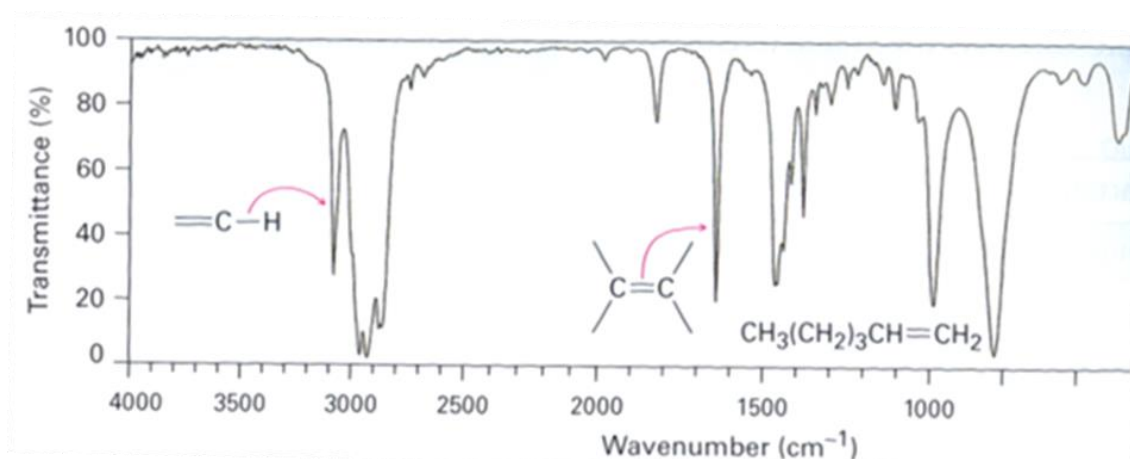
4 Hiilihiilikaksoissidoksen määrittämiseen käytettäviä menetelmiä

Tässä kappaleessa on esitetty kolme erilaisiin ilmiöihin perustuvaa tekniikkaa alkeeni- en erottamiseksi näytematriisista. Toiset tekniikat soveltuvat paremmin kvalitatiivisiin kuin kvantitatiivisiin analyysiin, mutta tässä ei oteta kantaa tekniikan ja menetelmän soveltuvuuteen. Tämän työn kannalta merkittävin tekniikka on esitetty viimeisenä. Siinä hyödynnetään bromin reaktioita elektrokemiallisessa titrauksessa.

Infrapunaspektroskopia

Kun tutkitaan, sisältääkö analysoitava orgaaninen aine C=C-sidoksia, voidaan hyödyntää molekyylien venytys- ja taivutusvärähtelyjä. Näitä pystytään tutkimaan IR- eli infrapunaspektroskopialla. Menetelmällä tutkitaan analysoitavan aineen ja sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutuksia IR-säteilyn aallonpituudella. Mittaamalla vuorovaikutusten infrapunasäteilyn absorptiota saadaan molekyylille yksilöllinen spektri. Siinä on absorboituneen säteilyn intensiteetti aaltoluvun funktiona. Spektri sisältää tietoa yksittäisistä sidoksista ja funktionaalisista ryhmistä. [9, s. 90 - 96.] Alkeeni- en tunnistaminen perustuu C=C-sidoksen venytykseen alueella $1680 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ ja terävään piikkiin, joka havaitaan aaltoluvulla yli 3000 cm^{-1} . Tämä johtuu =C-H-sidoksen venytyksestä ja on

tärkein alkeenien karakterisoinnissa oleva piikki. Näiden lisäksi voimakkain =C-H-sidoksen taivutuksesta johtuva piikki on aaltoluvulla $1000 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Alkeenit pystytään erottelamaan aromaattisista yhdisteistä, koska niiltä puuttuu ylivärähtelypiikit ($2000 - 1665 \text{ cm}^{-1}$) ja niin sanotut tasosta ulos -piikit ($900 - 675 \text{ cm}^{-1}$). [10.] Kuvassa 4 on esitetty 1-hekseenin IR-spektri.



Kuva 4. 1-hekseenin IR-spektri. Kaksoissidoksen tärkeimmät karakteristiset piikit ovat =C-H ja C=C. [5, s. 440.]

Vaikka IR-menetelmää käytetään lähinnä reaktioiden seurantaan ja kokonaisten yhdisteiden tunnistamiseen, pystytään sillä myös määrittämään C=C-sidokset edellä mainittujen karakterististen piikkien avulla. Kvantitatiivinen analyysi voidaan tehdä standardisuoran avulla, ja karakteristisen ryhmän piikkien intensiteetit suhteutetaan koko spektrin intensiteettiin. Käytännössä tämä tarkoittaa pinta-alojen suhteita, ja nykyaikaiset laitteet tekevät sen automaattisesti.

Kromatografia

Erilaiset kromatografian sovellukset ovat käytettyjä erotusmenetelmiä, joilla pystytään myös tunnistamaan alkeeneja. Käytettyjä tekniikoita ja erotusmekanismeja on monia, mutta pääperiaate on kaikissa sama. Se perustuu tutkittavan yhdisteen kulkeutumiseen liikkuvan faasin mukana stationäärifaasin läpi. Tällöin yhdisteet ovat vuorovaikutuksesta stationäärifaasin kanssa ja yhdisteen eri osat saavat aikaan eri voimakkuuksisia vuorovaikutuksia. Erisuuruisista vuorovaikutuksista johtuen osa yhdisteen osista liikkuu hitaammin ja osa nopeammin kromatografisessa systeemissä. Näin saadaan eri yhdisteet erottumaan toisistaan. [9.]

Alkeeneita sisältävien öljytuotteiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat kromatografisen menetelmän valintaan. Kirjallisuuden perusteella raakaöljyä on tutkittu absorptionestekromatografialla ja sen FIA-menetelmällä (fluorescent indicator adsorption). Menetelmä on vanha ja sitä on käytetty alkaanien, alkeenien ja aromaattisten yhdisteiden pitoisuuksien selvittämiseen. Siinä yhdisteen eri osat erotellaan lasisella kolonniputkella, joka on pakattu fluoresoivia väriaineita sisältävällä silikageelillä. Näyte applikoidaan pylvääseen ja eluointiin käytetään alkoholia ja painetta. Hiilivedyt erottuvat niiden absorptioaffiniteettien perusteella. Lisäksi fluoresoivat väriaineet ovat selektiivisiä mainituille hiilivetyryhmille ja UV-valon avulla ne pystytään havaitsemaan eri vyöhykkeinä. Pitoisuuksien laskeminen perustuu näiden vyöhykkeiden tilavuuksien vertaamiseen näytemäärään. [11.] Menetelmä soveltuu öljytuotteille, joiden kiehumispiste on alle 315 °C, ja sillä pystytään määrittämään pitoisuuksia 0,3 - 55 til-%. Tosin pienimmät pitoisuudet on saavutettu perinteistä tekniikkaa kehittämällä. Menetelmän heikkouksina on mainittu huono tarkkuus ja vaikeus tulosten uusittavuudessa sekä se, ettei hiilivedyn tarkempaa rakennetta pystytä määrittelemään. [12]

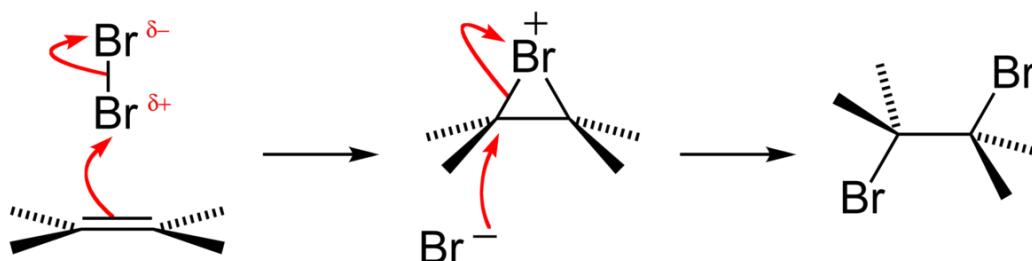
Nykyaikaisilla korkean erotuskyvyn nestekromatografeilla (HPLC) pystytään erottamaan paremmin yhdisteitä sekä jopa tunnistamaan niitä. Lisäksi kvantitatiivinen määrittäminen on mahdollista. Kirjallisuudessa on useita sovelluksia ja proseduureja eri hiilivetykomponenttien analysoimiseksi. Ne sisältävät tietoa käytetyistä kolonneista, liuoksista, ajo-olosuhteista, ajoparametreista sekä menetelmien validoinnista. Aromaattisten ryhmien analysointiin on myös standardi EN 12916. Se ei sovellu alkeenien analysointiin, koska siinä käytettävä taitokerroindetektor ei pysty erottamaan tyydyttyneitä ja tyydyttymättömiä hiilivetyjä toisistaan vaan antaa niille saman retentioajan. Standardin menetelmää on pyritty kuitenkin modifioimaan krakkaustuotteille, joiden kiehumispiste on välillä 70 - 190 °C. Tällöin käytetään UV/DAD-detektoria. Tyydyttynyt hiilivety ei absorboi UV-säteilyä ja detektoria käyttämällä alkaanien ja alkeenien samanaikainen eluointi ei ole ongelma. Lisäksi detektorin diodiriviosa mahdollistaa mittaukset laajalla mittausaallonpituudella. Usein kuitenkin haetaan tutkittavan yhdistetyypin voimakkain absorptanssi jollain malliaineilla ja tätä monitoroidaan mittauksen ajan. Monoalkeeneja on tutkittu aallonpituudella 210 nm ja dialkeeneja 244 nm ja niiden kvantitatiivisessa analysoinnissa on käytetty ulkoista standardisuoraa. [12.]

C=C-sidoksen tunnistaminen kaasukromatografisilla määrittämenetelmällä perustuu usein johdannaisiin. Olefiinit voidaan esimerkiksi muuttaa alkoholeiksi, jotka palauteetaan hiilivetyfraktioiksi alumiinikolonnissa ja edelleen tunnistetaan massadetektorilla.

Myös FID-detektoria on käytetty alkeenien määrittämiseen. Detektori ei ole selektiivinen alkeeneille, jos ne ovat monimutkaisissa hiilivety-yhdisteissä ja niiden pitoisuudet ovat pieniä. Selektiivisyyttä on parannettu halogenoimalla alkeenit bromilla. Rasvojen kohdalla niiden tyydyttyneisyysastetta voidaan tutkia metyloimalla rasvahapot. Alkeenien ja aromaattisten yhdisteiden erottamista varten on käytetty myös sulfonointia. Näissä detektorina on käytetty massadetektoria. [13.]

Bromin käyttö C=C-sidoksen määrittämisessä

Bromin käyttö kaksoissidosten määrittämisessä perustuu halogeenien elektrofiiliseen additio- eli halogenointireaktioon. Reaktion välivaiheessa muodostuu Br-ioni, jolla on positiivinen varaus. Tämä syntyy ensimmäisessä vaiheessa Br₂:n reagoitessa alkeenin kanssa sekä samanaikaisessa Br-ionin menetyksessä. Syntyneellä Br-ionilla on kolmiatominen syklinen rakenne. Edelleen muodostunut bromidi-ioni reagoi jäljelle jääneen Br:n kanssa muodostaen 1,2-dibromialkaaneja. [5, s. 265.] Kuvassa 5 on esitetty reaktiomekanismi. Kuvasta nähdään myös, että halogeenin additiossa on antistereokemia, ja syntyvä tuote on trans-muodossa.



Kuva 5. Elektrofiilisen additio- eli halogenointireaktion mekanismi [5, s. 265 (mukailen)].

Käytännössä edellä mainitun reaktion lähtöaineen eli kaksoissidoksen määrää voidaan arvioida esimerkiksi titrauksella. Se on kvantitatiivinen määrittämenetelmä, jolla määritellään, kuinka suuri tilavuus pitoisuudeltaan tarkoin tunnettua mittaliuosta tarvitaan reagoimaan kvantitatiivisesti tutkittavan aineen kanssa. Titrauksen ekvivalenttikohdaksi sanotaan päätepistettä, jossa määritettävän aineen ja standardiaineen ainemäärä ovat täysin reaktion stoikiometrian edellyttämässä suhteessa. Päätepisteen havaitsemiseen käytetään erilaisia indikaattoreita, jotka voivat perustua esimerkiksi värin tai pH:n muutokseen. Elektrokemiallisissa titrauksissa mitataan vaihtelevia sähköpotentiaaleja, virranmuutoksia tai resistansseja, joiden havaitsemiseen käytetään elektrodiparia, ja äkil-

linen muutos mitattavassa suureessa johtaa ekvalenttipisteen löytämiseen. Muutokset johtuvat titrausliuoksen ja analyytin reaktioista. Mitattavan suureen perusteella puhutaan potentiometrisestä, amperometrisestä tai konduktassititrauksesta. [14.]

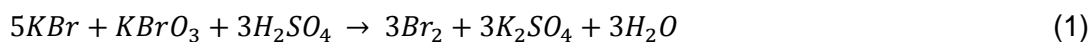
C=C-sidoksen titraustulokset esitetään tavallisesti Br-indeksinä tai -lukuna. Ne kuvaavat kaksoissidoksellisten hiilivetyjen määriä. Indeksiksi kuvaa bromin määrää milligrammoina, mikä reagoi 100 g:n näytemäärän kanssa. Sen yksikkö on mg/100 g:ssa näytettä. Vastaavasti luku on reagoineen bromin määrä grammoina 100 g:ssa näytettä eli yksikkö on g/100 g:ssa näytettä. Näillä kahdella eri määritelmällä pystytään erottamaan suuruusluokaltaan erilaisia näytteitä. [15; 16.] Käytännön työssä tämä merkitsee näytemäärän optimointia ja titrausliuoksen konsentraation valintaa. Lisäksi eri titraustavoilla on omat soveltuvuusalueet.

Kirjallisuuden peruseella Br-lukuja on määritelty ainakin takaisintitrauksella, termometrisellä sekä elektrokemiallisilla titrauksilla. Ensin mainitussa tutkittava näyte on liuotettu 1,1,1 trikloorietaaniin ja liuokseen on lisätty etikkahappoa sekä tunnettu ylimäärä bromidi-bromaattiliuosta. Näin syntynyt bromi on reagoinut kaksoissidosten kanssa, mutta koska sitä on ylimäärä, on se voitu pelkistää kaliumjodidilla, ja vapautunut jodidi titrata natriumtiosulfaatilla. Tämän perusteella on voitu laskea reagoineen bromin määrä ja edelleen kaksoissidosten määrä. Reaktion tasapaino havaitaan värinmuutoksena, joka saadaan aikaan käyttämällä tärkkelystä indikaattorina. Termometrisessä titrauksessa seurataan reaktion lämpötilaa, ja päätepiste havaitaan lämpötilan äkillisenä muutoksena, mikä johtuu reaktion loppumisesta ja vapaan bromin läsnäolosta. Tässäkin menetelmässä näyte on etikkahappoliuoksessa ja se titrataan bromidi-bromaattiliuoksessa. Poiketen edellisestä menetelmästä näyte liuotetaan lisäksi heksaaniin. Kirjallisuuden perusteella yllä esitetty määrittelytavat ovat harvinaisia, ja käytännössä nykyään tehdyt Br-luku- sekä -indeksimittaukset tehdään elektrokemiallisilla titrauksilla. [17.]

Käytössä olevat elektrokemialliset Br-luku- ja -indeksimittaukset perustuvat ASTM:n standardeihin. Työn kannalta tärkeimmät ovat D1159 (Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration) ja D2710 (Test Method for Bromine Index of Petroleum Hydrocarbons by Electrometric Titration). Ensin mainittu standardi kattaa alueet 0 - 200 g/100 g, mutta suosittelee jälkimmäisen standardin käyttöä, mikäli Br-luku on alle 1 g/100 g. Br-lukumenetelmä ei sovellu tislatuille petrolituotteille, jotka eivät sisällä isobutaania kevyempiä aineita ja yli 90 % tuotteesta tislaantuu alle 327 °C:ssa. Myös Br-

indeksimenetelmällä on isobutaanirajoitus. Tislausehtona on, että tislauksen loppupiste on alle 288 °C. Suurin ero menetelmissä onkin käytettävän titrausliuoksen konsentraatio ja näytemäärä. Hyvin pienillä pitoisuuksilla voidaan myös joutua muuttamaan koko mittaustapa. [15; 18.]

Molemmissa pääperiaatteena on, että kaksoissidoksia sisältävää näytettä liuotetaan tunnettu määrä valittuun liuottimeen, ja liuoksen lämpötila säädetään 0 - 5 °C:seen. Tämän jälkeen liuokseen lisätään titrausliuotin ja se titrataan bromidi-bromaattiliuoksella. Päätepiste havaitaan äkillisenä muutoksena jännitteessä, mikä johtuu vapaan bromin läsnäolosta. Bromidi-bromaattiliuos muodostaa bromia (Br₂) yhtälön 1 mukaisesti. [15; 16; 18.] Edelleen muodostunut bromi reagoi kaksoissidoksen kanssa kuvassa 5 esitetyn mekanismin tavoin.



Bromidi-bromaattiliuoksen konsentraation ja kulutuksen perusteella voidaan Br-indeksi määrittää. Tämä tehdään kaavalla 2 [18].

$$Br\text{-indeksi} = \frac{(A-B) \cdot M_1 \cdot 15980}{W}, \text{ missä} \quad (2)$$

A on näytteen titraamiseen kuluneen bromidi-bromaattiliuoksen määrä [ml]

B on sokean titraamiseen kuluneen bromidi-bromaattiliuoksen määrä [ml]

M₁ on bromidi-bromaattiliuoksen molaarisuus Br₂:na

W on näytemäärä [g]

Kaavassa 2 oleva 15980 on kerroin, jolla muutetaan näytemäärä, joka on grammoja, vastaamaan 100 g:aa bromin kulutusta. Lisäksi sillä huomioidaan ja liitetään laskuun bromin (Br₂) molekyylipaino ja muutetaan millilitrat vastaamaan litroja. Bromi-luvulle vastaava kerroin olisi 15,98.

Standardien mukaiset laitteistot koostuvat byretistä, sekoittajasta, titrausastiasta, elektrodista ja laitteesta, joka pystyy mittaamaan jännitteenmuutosta noin 50 mV herkkyydellä. Byretin pitää pystyä 0,05 ml:n tai pienimpiin lisäyksiin, ja elektrodina on platinajohdin elektrodipari. Lankojen pituudeksi on määrätty noin 12 mm ja halkaisijaksi 1 mm. Standardien mukaiset reagenssit ovat bromidi-bromaattiliuos titrausliuoksena, näytteen liuottimena ovat trikloorietaani tai dikloorimetaani sekä liuotin, joka sisältää

etikkahappoa, dikloorimetaania, metanolia ja rikkihappoliuosta, jossa on yksi osa happoa ja viisi osaa laboratoriovettä. Lisäksi standardi sisältää lukuisia ohjeistuksia ja reagensseja, joilla voidaan valmistaa ja tarkistaa tarvittavia liuoksia ja menetelmää. [18.]

5 Br-luvun ja -indeksin määrittäminen Toledo T50 -laitteistolla

Kuvassa 6 on Br-indeksin ja -luvun määrittämiseen käytettävä Toledo T50 -titrauslaitteisto [20]. Vastaavaa käytettiin työn kokeellisessa osassa. Siitä voidaan erotella annostelija eli byretti, ohjausyksikkö sekä tukijalusta, joka mahdollistaa näyttekupin kiinnittämisen sekä sekoittajan ja tarvittavien antureiden lisäämisen näytteeseen. Laitteiston titraattori tunnistaa byritin automaattisesti siinä olevan sirun avulla. Tällöin se rekisteröi myös käytössä olevan liuoksen konsentraation. Lisäksi se tunnistaa titrausliuoksen kulutuksen, seuranta-anturina toimivan elektrodin muutokset eri titrausliuoksen lisäyksillä ja lopulta titrauksen päätepisteen. Tämän mahdollistaa laitteistossa oleva mittakortti, johon on lisäksi yhteydessä ohjausyksikkö. Kun ohjausyksikköön on mittauksen alussa määritetty mittausmetodi, näytteen tiedot ja paino, saadaan tulokset valmiiksi laskettuna näytölle ja edelleen tulostettua paperille. [19; 20.] Lisäksi tulosteessa on muun muassa titrauskäyrä, sen numeeriset arvot reaktiolämpöineen sekä kuvaaja, jossa on kuvattu titrauksen ensimmäinen derivaatta. Liitteessä 1 on todellisista mittauksista saatu tulostinliuska.



Kuva 6. Toledo T50 -titrauslaitteisto [19]. Huomioitavaa on, että kuvasta puuttuu pullo, josta titrausliuos lisätään. Lisäys tapahtuu vasemmalla olevasta vapaasta letkusta.

Potentiometrinen titraus sisältää aina kaksi elektrodia, joista toinen on indikaattori- ja toinen referenssielektrodi. Kun ne yhdistetään väliaineella toisiinsa, ne muodostavat virtapiirin, jolla on konstruktiosta riippuva potentiaali. Indikaattorielektrodin potentiaali on herkkä liuoksella olevan analyytin konsentraatiolle, ja koska referenssielektrodi pitää yllä stabiilia muuttumatonta potentiaalia, voidaan indikaattorielektrodissa analyytin konsentraatiosta johtuvia potentiaalimuutoksia verrata tähän. Potentiaalimuutos voi johtua esimerkiksi liuoksessa tapahtuvasta hapon tai emäksen neutraloitumisesta, saostumisesta tai hapetuspelkistysreaktioista. Potentiaalimäärityksissä mitataan kuitenkin aina elektrodin ja liuoksen faasirajoilla tapahtuvia potentiaalimuutoksia. [21; 22.]

Toledo T50 -laitteistossa käytettävä kaksoisplatinaelektrodi on esitetty kuvassa 7. Se ei toimi täysin perinteisissä potentiometrisissa titrauksissa käytettyjen elektrodien tavoin, koska hapetuspelkistysreaktiot (REDOX-reaktiot) tapahtuvat kahdella identtisellä platinaelektrodilla, eikä referenssielektrodiä tarvita. Sen sijaan näiden läpi ohjataan vakiovirtaa. Sen suuruus valitaan yleensä 2 - 10 μA :n väliltä. Jotta virta pysyisi vakiona yhtä suurten, mutta vastakkaisten REDOX-reaktioiden tulisi tapahtua elektrodien eri pinnoilla. Elektrodien potentiaaliero riippuu näin ollen liuoksen koostumuksesta ja siitä, kuinka reversiibelejä liuoksessa olevat REDOX-parit ovat. [21.] Br-indeksi- ja -lukumittauksissa tämä käytännössä tarkoittaa sitä, että REDOX-parina on KBrO_3 ja KBr . Elektrodien pin-

noilla tapahtuvat reaktiot on esitetty yhtälöissä 3 ja 4. Näistä muodostunut bromi (Br_2) reagoi kaksoissidosten kanssa. Tämän johdosta potentiaali pysyy alkutilassa niin kauan kuin titrausliuoksessa muodostuva Br_2 kuluu kaksoissidoksen halogointireaktioon. Heti, kun kaksoissidoksia ei ole, niin ylimäärä Br_2 aiheuttaa jännitteessä äkillisen laskun, koska liuoksen resistanssi laskee. Jännitteen laskulla kompensoidaan liuoksessa vapaasta bromista johtuva resistanssilasku. Näin elektrodien läpi ohjattu virta pysyy edelleen vakiona. Titrauksen päätepiste havaitaan tästä jännitteen äkillisestä laskusta.



Kuva 7. Toledo T50 -laitteistossa käytettävä kaksoisplatinaelektrodi

TOLEDO T50 -laitteen käyttö on helppoa, ja kun laitteisto on asennettu, kalibroitu ja menetelmä määritelty, operoijan tulee punnita kippoon näyte ja syöttää näytemäärä ohjausyksikköön. Titrausliuottimen lisäyksen jälkeen näyte on valmis kiinnitettäväksi tukialustaan. Mikäli byretti ja valittu menetelmä ovat titraattorin mielestä yhteensopivia, voi titrauksen aloittaa nappia painamalla ja se alkaa titrausmetodin mukaisesti. Metodiin määritellään muun muassa käytettävä byretti, titrausliuoksen konsentraatio, lisäsmäärä ja -nopeus sekä sekoitusnopeus ja -aika. Lisäksi se sisältää yhtälöt siitä, miten tulokset lasketaan ja missä vaiheessa titraus lopetetaan eli jännitteen laskemisen kynnyksarvon. Uudelle titrausliuokselle ja -liuottimelle tehdään aina sokeakoe. Tämä tehdään omalla metodilla, mutta varsinaiseen mittausmetodiin pystytään linkittämään

tämän tulos automaattisesti. Luodut metodit pystytään tallentamaan, mutta tarvittaessa esimerkiksi lisäysnopeutta voidaan muokata mittausten aikana tai välissä. Työn kokeellisessa osassa käytettiin valmiiksi ja käytössä olevia Br-indeksi- ja -lukumetodeja sekä niitä vastaavia blank-mittausmetodeja.

6 Työn toteutus

Työn toteutus voidaan jakaa kahteen osan. Ensimmäisessä osassa käytettiin tunnettuja alkeeneja analyytteina ja tutkittiin eri liuottimia. Tarkoituksena oli löytää yhteys alkeenipitoisuuden ja Br-indeksin ja -luvun välillä sekä tutkia liuottimien vaikutusta tuloksiin. Saatuja tuloksia hyödynnettiin myös, kun päätettiin malliainepitoisuudet ja niiden ajo-olosuhteet. Toisessa osassa malliaineista valmistettiin liuoksia ja ne mitattiin. Mittauksia tehtiin sekä indeksi- että lukupuolella. Alaluvussa 6.1 käsitellään ensimmäisessä osassa käytettyjen liuosten valmistusta ja alaluvussa 6.2 malliaineista valmistettujen liuosten valmistusta. Tämän luvun viimeinen alaluku käsittelee kaikkien liuosten mittauksista.

6.1 Esikoeliuosten valmistus

Taulukossa 1 ovat kemikaalit, joista tehtiin liuoksia esikokeita varten. Dekeeniä ja syklohekseniä käytettiin C=C-sidoksia sisältävinä malliaineina. Dekeeniä liuotettiin kolmeen eri liuottimeen ja mittauksia tehtiin luku- ja indeksipuolella. Syklohekseniä liuotettiin viiteen liuottimeen ja mittaukset tehtiin vain indeksipuolella. Liuokset olivat masprosenttisia poiketen dekeenin liuoksista, jotka oli tehty konsentraatioiden mukaan.

Taulukko 1. Kemikaalit, joita käytettiin esikokeissa.

Aine	Valmistaja	Tarkoitus	Puhtaus
Dekeeni	Fluka	Analyytti	yli 95 %
Syklohekseeni	-	Analyytti	yli 99 %
N-dodekaani	Merck	Liuotin	yli 99 %
Tolueeni	J.T Baker	Liuotin	yli 99,5%
Tuote	Neste	Liuotin	-
CH ₂ Cl ₂	J.T Baker	Liuotin	yli 99,5 %
THF	Merck	Liuotin	yli 99,9 %

Dekeenistä valmistettiin liuoksia N-dodekaaniin, tolueeniin ja tuotteeseen, joka oli NEXBTL-dieselin kaltaista. Ensin mainitusta valmistettiin 0,71 M:n kantaliuos punnitsemalla 5,0029 g dekeeniä ja liuottamalla se 50 ml:n mittapullossa sekä täyttämällä merkkiin N-dodekaanilla. Edelleen tästä tehtiin 0,14 M:n välilaimennus, josta valmistettiin varsinaiset työliuokset. Tolueenista ja tuotteesta tehtiin suoraan 0,14 M:n välilaimennokset ja näistä työliuokset. Ensin mainittuun dekeeniä punnittiin 0,9950 g ja jälkimmäiseen 0,9840 g. Kumpikin tehtiin 50 ml:n mittapulloihin. Kaikki työliuokset valmistettiin 10 ml:n mittapulloihin. Dekeeni N-dodekaani -liuosta valmistettiin kerran lisää 0,14 M:n välilaimennoksesta. Taulukossa 2 on liuotinkohtaiset tarkat dekeenikonsentraatiot työliuoksille.

Taulukko 2. Työliuosten liuotinkohtaiset dekeenikonsentraatiot.

Liuotin:	N-dodekaani	Tolueeni	Tuote
Työliuos 1 [mM]	14	14	14
Työliuos 2 [mM]	29	28	28
Työliuos 3 [mM]	43	43	42
Työliuos 4 [mM]	57	57	56
Työliuos 5 [mM]	71	-	-
Työliuos 6 [mM]	86	-	-
Työliuos 7 [mM]	100	-	-

Myös syklohekseeni liuotettiin N-dodekaaniin, tolueeniin ja tuotteeseen. Näiden lisäksi liuoksia tehtiin dikloorimetaaniin (CH₂Cl₂) ja tetrahydrofuraaniin (THF). Kaikki liuokset

tehtiin punnitsemalla kemikaalit, ja työliuokset valmistettiin yhden välilaimennuksen kautta. Taulukossa 3 ovat välilaimennuksiin punnitut syklohekseenin ja liuottimen määrät. Taulukossa olevat pitoisuudet on laskettu huomioimalla syklohekseenin puhtaus (99 %)

Taulukko 3. Välilaimennuksien valmistus eri liuottimiin, kun analyyttinä on syklohekseeni.

Liutin	Syklohekseeniä [g]	Liuotinta [g]	Pitoisuus [p-%]
N-dodekaani	0,117	9,895	1,2
Tolueeni	0,116	9,911	1,1
Tuote	0,120	9,917	1,2
CH ₂ Cl ₂	0,504	45,510	1,1
THF	0,115	9,890	1,1

Kustakin välilaimennuksesta tehtiin edelleen viisi työliuosta. Näiden liuotinkohtaiset pitoisuudet on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Liuotinkohtaiset työliuokset, kun analyyttinä syklohekseeni.

Liutin:	N-dodekaani	Tolueeni	Tuote	CH ₂ Cl ₂	THF
Työliuos 1 [p-%]	0,014	0,015	0,013	0,011	0,013
Työliuos 2 [p-%]	0,028	0,029	0,031	0,028	0,029
Työliuos 3 [p-%]	0,058	0,058	0,060	0,054	0,059
Työliuos 4 [p-%]	0,087	0,087	0,090	0,082	0,089
Työliuos 5 [p-%]	0,116	0,115	0,118	0,107	0,114

Näin montaa liuotinta käytettiin, jotta saataisiin selville, kuinka mittaus toimii erilaisissa ympäristöissä ja jotta löydettäisiin malliaineille sopiva liuotin/liuottimet. Käytännön työssä näytteen liukenemista titrausliuottimeen parannetaan toisinaan tolueenilla, joten haluttiin tutkia myös sen vaikutusta tuloksiin. Laboratoriossa mittauksia nopeutetaan jättämällä standardin mukainen dikloorimetaanikäsittely pois, joten myös sen vaikutusta pyrittiin arvioimaan. Kaikki liuokset pyrittiin valmistamaan juuri ennen mittausta. Mikäli tämä ei ollut mahdollista, säilytettiin niitä jääkaapissa.

6.2 Malliaineliuosten valmistus

Kokeellista osaa varten valittiin 13 malliainetta, joiden kemiallisten rakenteiden uskottiin vastaavan hyvin todellisia prosessissa havaittuja epäpuhtauksia. Nämä aineet, niiden valmistajat sekä puhtaudet on esitetty taulukossa 5. Lisäksi liitteessä 2 on niiden kemialliset rakennekaavat.

Taulukko 5. Malliaineet, niiden valmistajat ja puhtaudet. Huom! Osa tiedoista vain työn tilaajan käyttöön.

Malliaine	Valmistaja	Puhtaus
A	Sigma Aldrich	yli 98 %
B	Fluka	97 %
C	Alfa Aesor	98 %
D	TCI	95 %
E	Fluka	95 %
F	Sigma Aldrich	99 %
G	Fluka	98 %
H	AlfaAesar	49 %
I	Riedel-de Haën	-
J	Sigma Aldrich	yli 98 %
K	TCI	yli 98 %
L	Merck	yli 98 %
M	Sigma Aldrich	98 %

Alustavat mittaukset tehtiin lukupuolella. Tätä varten liuoksia valmistettiin kahdella tavalla, joista ensimmäisessä malliainetta punnittiin sen verran, että liuoksen konsentraatio oli vähintään 43 mM. Konsentraatio laskettiin liuostilavuuden ja malliainekohtaisesti molekyylimassan avulla. Valmistuksessa käytettiin 5 ja 10 ml:n mittapulloja. Mittauksiin otettiin näitä liuoksia alle 2 g. Toisessa tavassa aineita punnittiin niin paljon, että ne saatiin liukenemaan mahdollisimman pieniin määriin liuotinta. Kokonaisnäytemääräksi saatiin alle 2 g ja nämä soveltuivat kokonaisuudessaan mittaukseen. Näin valmistettiin malliainenäytteet, jotta niiden ainemäärien laskeminen olisi ollut tarvittaessa helpompaa. Jälkimmäisessä tavassa oli useimmiten enemmän malliainetta ensimmäiseen tapaan verrattuna. Näillä alustavilla mittauksilla ja liuosten valmistuksilla pyrittiin myös

löytämään kaikille malliaineille sopiva liuotin. Tässä vaiheessa käytettiin liuottimena iso-oktaania, tolueenia ja THF:ää. Varsinaisissa indeksipuolella tehtävissä mittauksissa päädyttiin käyttämään THF:a ja CH_2Cl_2 :a. Koska lukupuolella tehdyt mittaukset olivat alustavia ja ulkopuolella työn varsinaisesta tavoitteesta, ei liuosten valmistusta käydä tämän tarkemmin läpi.

Indeksipuolen malliaineliuosten valmistus

Indeksipuolen mittauksia varten kaikki malliaineliuokset tehtiin tetrahydrofuraaniin, dikloorimetaaniin ja 0,025 p-% syklohekseeni THF -liuokseen. CH_2Cl_2 - ja pelkkään THF-liuottimeen tarvittavat malliainemäärät laskettiin niin, että niiden minimiainemäärät olivat 0,06 mmol näytteessä. Liuotinta lisättiin sen verran, että aine liukeni ja kokonaismassa oli hieman yli 5 g. Taulukossa 6 on pelkkään THF-liuottimeen punnittujen malliaineiden massat, niiden ainemäärät ja näytteiden kokonaismassat. Valmistettuja liuoksia ei saatu kokonaisuudessaan siirrettyä mittauskippiin. Vaikka menetys oli pieni, huomioitiin se malliaineiden määrän ja ainemäärän laskuissa. Tulokset on saatu taulukkoon laskemalla, kun huomioitiin alussa määritetyt aineiden prosentuaaliset osuudet valmistetuissa liuksissa. Taulukossa 7 on samat tiedot kun taulukossa 6, kun liuottimena käytettiin CH_2Cl_2 :a. Laskentatapa on myös ollut samanlainen.

Taulukko 6. Mitattavan näytteen kokonaismassa ja malliaineen massa sekä ainemäärä siinä eri malliaineille. Liuotin THF. Huom! Osa tiedoista vain työn tilaajan käyttöön.

Malliaine	Malliaineen massa [mg]	Malliaineen ainemäärä [mmol]	Näytteen kokonaismassa [g]
A		0,069	5,0851
B		0,130	5,4325
C		0,142	5,0510
D		0,079	5,0920
E		0,069	5,1860
F		0,074	5,0001
G		0,145	5,3330
H		0,130	4,9600
I		0,144	5,0970
J		0,127	5,394
K		0,122	5,0700
L		0,191	5,3200
M		0,317	5,1260

Kuten taulukosta 6 huomataan, pienistä massoista johtuen ainemäärät ovat aika paljon suuremmat, kuin 0,06 mmol. Lisäksi 1-dodekaanin ainemäärä on selvästi muita suurempi. Erot pyrittiin huomioimaan tulosten tarkasteluissa.

Taulukko 7. Mitattavan näytteen kokonaismassa ja malliaineen massa sekä ainemäärä siinä eri malliaineille. Liuotin CH₂Cl₂. Huom! Osa tiedoista vain työn tilaajan käyttöön.

Malliaine	Malliaineen massa [mg]	Malliaineen ainemäärä [mmol]	Näytteen kokonaismassa [g]
A		0,069	5,0012
B		0,153	5,0800
C		0,156	5,1748
D		0,096	5,1637
E		0,095	4,0770
F		0,069	5,0330
G		0,180	5,3779
H		0,140	5,0590
I		0,091	5,0302
J		0,199	5,4560
K		0,137	5,0953
L		0,200	5,3572
M		0,416	5,3572

0,025 p-% syklohekseeni THF -liuosta valmistettiin noin 200 g. Tätä varten valmistettiin 0,1 %:n välilaimennos 99 % syklohekseenistä, jota punnittiin 0,118 g ja liuotettiin 99,913 g THF:ää. Lopullinen liuos valmistettiin punnitsemalla tätä liuosta 42,908 g ja lisäämällä 157,133 g THF:ään. Valmistetun liuoksen Br-indeksi määriteltiin toistomittauksilla ja sitä käytettiin liuottimena malliaineille. Toistomittauksilla määritettiin Br-indeksitaso, johon malliaineiden signaalia verrattiin. Malliaineiden moolimäärä kasvatettiin noin kymmenkertaiseksi eli lähelle 0,6 mmol:a. Taulukossa 8 on näytetiedot samalla periaatteella, kuin taulukossa 7.

Taulukko 8. Mitattavan näytteen kokonaismassa ja malliaineen massa sekä ainemäärä siinä eri malliaineille. Liuotin 0,025 painoprosenttinen syklohekseni THF -liuos. Huom! Osa tiedoista vain työn tilaajan käyttöön.

Malliaine	Malliaineen massa [mg]	Malliaineen ainemäärä [mmol]	Näytteen kokonaismassa [g]
A		0,596	5,5729
B		0,700	5,0000
C		0,585	5,0593
D		0,630	5,0714
E		0,598	5,0000
F		0,631	5,1060
G		0,631	5,0485
H		0,607	5,0000
I		0,582	5,0090
J		0,620	5,0026
K		0,597	5,0295
L		0,730	5,1788
M		0,630	5,0052

Kaikki malliaineet saatiin liuotettua valittuihin liuottimiin, mutta osa vaati lämmittämistä. Se tehtiin juoksevalla kuumalla vedellä. Tästä huolimatta kylmä titrausliuotin sakkautti jonkin verran osan näistä malliaineista, mutta liokset mitattiin tästä huolimatta.

6.3 Liuosten mittaaminen

Liuosten mittaaminen pyrittiin tekemään Neste Oilin menetelmä- ja laiteohjeen mukaan [15; 23]. Näiden suurin ero standardimittaukseen verrattuna on, että näytettä ei liuoteta alussa dikloorimetaaniin tai sen kaltaiseen aineeseen, mistä standardiohjeen mukaan edelleen otetaan näyte, joka liuotetaan titrausliuottimeen. Standardin mukaiset mittaukset tehdään myös alle huoneenlämmössä, mutta tässä työssä mittaukset tehtiin yhtä poikkeusta lukuun ottamatta lämminvesihauteessa. Sen lämpötila vaihteli 50 - 54 °C:n välillä. Kokonaisnäyttemäärä oli indeksipuolella noin 5 g ja lukupuolella 1 - 2 g välillä. Näyttemääriin tehtiin yksi poikkeus silloin, kun mitattiin samoja liuoksia sekä luku- että

indeksipuolella. Ensin mainitulla puolella näytemäärä oli tällöin noin 2 g ja jälkimmäisellä noin viidesosa tästä. Indeksipuoli mitattiin myös laiteohjeen mukaisella näytemäärällä (4 - 5 g). Käytännössä tämä tehtiin vain liuksille, joissa dekeeniä oli liuotettu N-dodekaaniin. Esikoeliukset mitattiin pääasiassa vain kerran. Lukupuolella dekeeni N-dodekaani -liukselle tehtiin toistomittauksia muutamina eri päivinä. Indeksipuolelle toistomittauksia tehtiin 0,025 p-% syklohekseeni THF -liukselle. Nämä mittaukset tehtiin peräkkäisinä päivinä. Malliaineista tehtiin varmennusmittauksia, jos mittauksessa havaittiin jotain poikkeavaa.

Mittausta varten punnitun näyteliuksen sekaan lisättiin 50 ml titrausliuotinta. Sen sisältämät aineet ja seossuhde ovat taulukossa 9. Lisäksi taulukossa näkyvät reagenssien valmistajat ja niiden puhtaudet. Käytetty rikkihappo oli laboratoriovedellä laimennettua. Siinä oli yksi osa rikkihappoa ja viisi osaa vettä. Liuos tehtiin tilavuusprosentteina ja siitä tehtiin blank-mittaus. Kulutus tallentui varsinaisiin käytettyihin menetelmiin.

Taulukko 9. Titrausliuottimen koostumus.

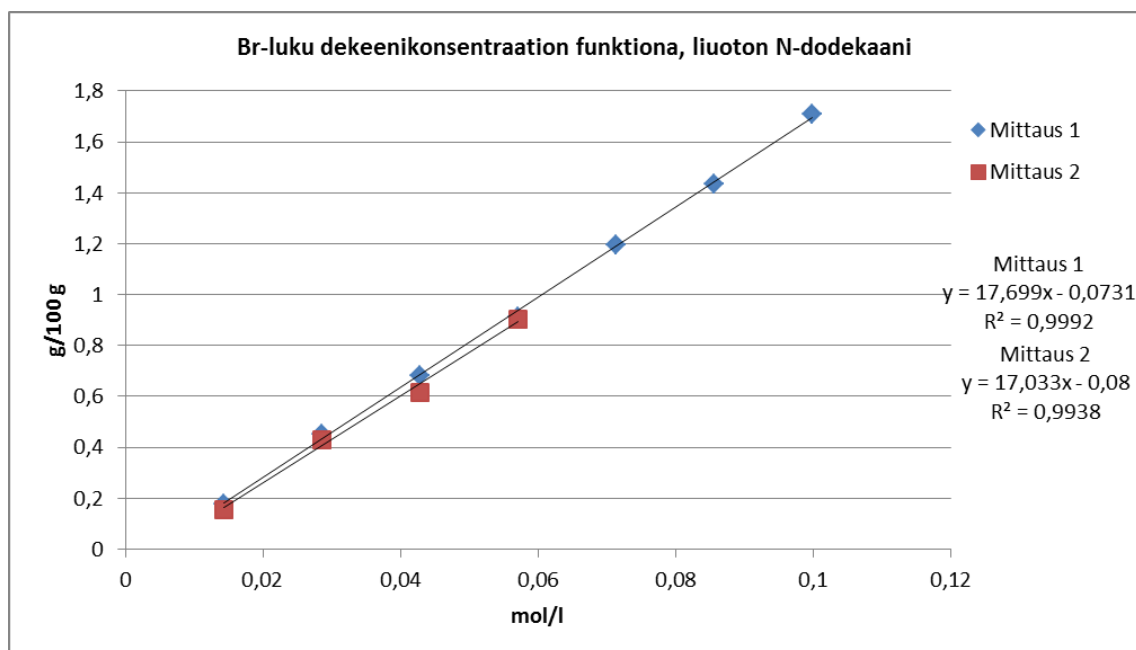
Aine	Määrä [ml]	Valmistaja	Puhtaus
Etikkahappo	1428	J.T Baker	99 - 100 %
Dikloorimetaani	268	J.T Baker	yli 99,5 %
Metanoli	268	J.T Baker	yli 98,5 %
Rikkihappo	35	Merck	95 - 97 %

Titrausliuksena käytettiin kaupallisista ampulleista valmistettua bromidi-bromaattiliuosta. Ampullin sisältö liuotettiin laboratorioveteen litran mittapullossa ja näin saatiin 0,005 M:n titrausliuos Br-indeksimittauksia varten. 0,025 M:n liuos saatiin viidestä ampullista ja sitä käytettiin lukupuolen mittauksissa. Konsentraatiot ovat bromin (Br₂) määrän mukaan. Titrausliuosten molaarisuudet tarkastettiin blank-mittausten perusteella. Lukupuolella mittauksessa käytettiin 0,1 ml:n titrausliuoslisäystä ja indeksipuolella 0,05 ml:n. Ennen uutta lisäystä laitteisto stabiloiti saavutettua jännitettä puoli minuuttia. Mittausmetodin alussa näyteliuosta sekoitettiin voimakkaasti yksi minuutti. Varsinaisten lisäysten aikana sekoitus oli huomattavasti rauhallisempaa. Lisäksi mittauksen ajan seurattiin liuksen lämpötilaa. Titraus loppui, kun ekvalenttikohta saavutettiin, tarvittava pudotus jännityksessä tapahtui sekä pohjaviiva tasoittui. Metodissa oli myös määritelty titrausliuksen kokonaislisäysmaksimi, joka oli 5 ml.

7 Tulokset ja niiden tarkastelu

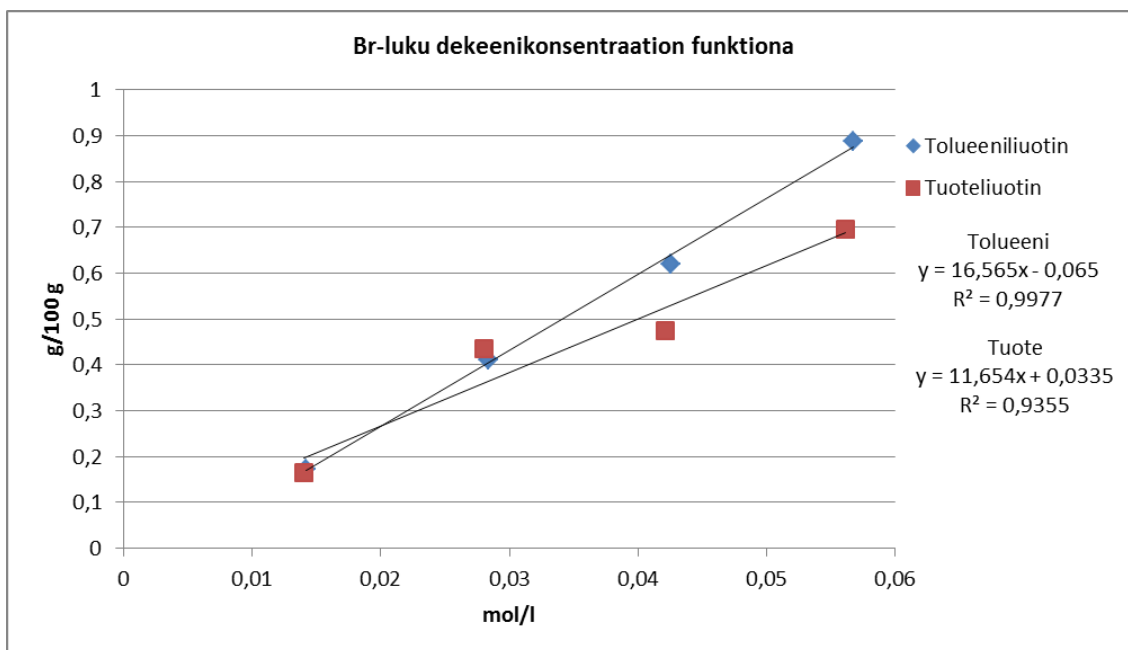
Dekeeninä analyttinä sisältävät liuokset ja niiden tulokset

Mittaustuloksista piirrettiin kuvaajat, joissa on Br-luku tai -indeksi dekeenikonsentraation funktiona. Kuvassa 8 on kahtena eri päivän mitatut dekeeni N-dodekaani -liuoksessa olevat työliuokset. Mittausten välissä on viikko aikaa, minkä ajan näytteet säilytettiin jääkaapissa. Myöhempi mittaus tehtiin vain neljälle pitoisuudelle, koska pienet Br-luvut olivat pääasiallisen kiinnostuksen kohteena.



Kuva 8. Br-luku dekeenikonsentraation funktiona, kun liuottimena on ollut dodekaani. Mittaukset on tehty samoista liuoksista ja niiden väli on ollut viikko.

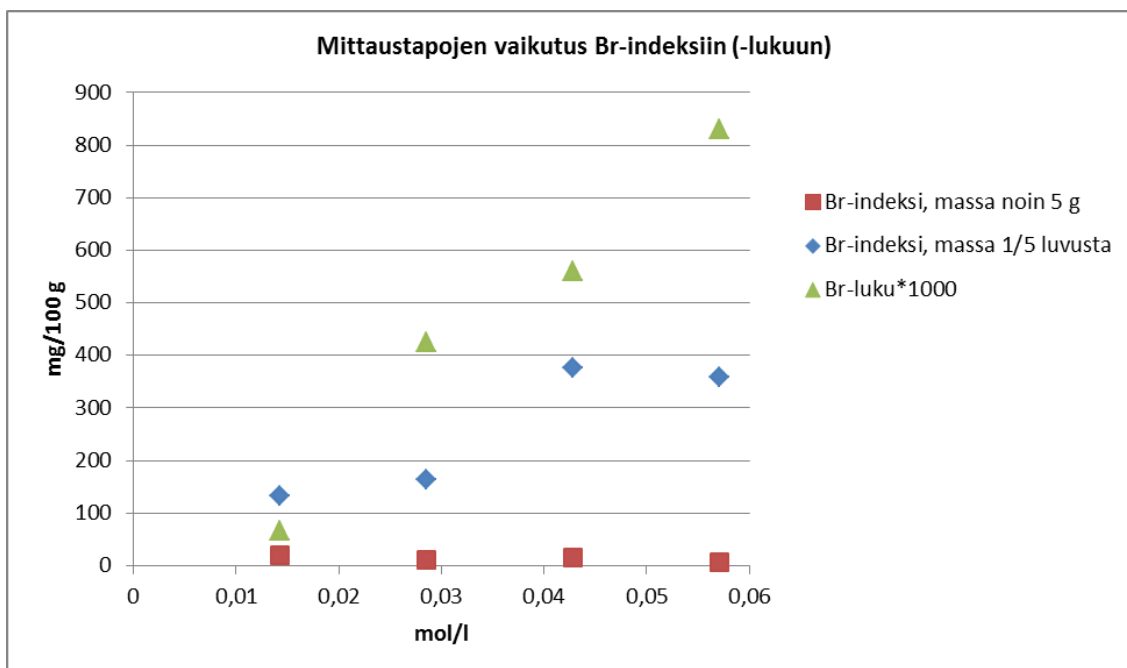
Kuvasta nähdään, ettei liuoksien säilytyksellä ollut merkittävää vaikutusta Br-lukuihin. Tämä nähdään myös kuvaan sijoitetuista konsentraation ja Br-luvun välistä yhteyttä kuvaavista yhtälöistä, joiden kulmakertoimet ja leikkauspisteet ovat lähes samat. Vastaavat yhtälöt tolueeni- ja tuoteluottimiin on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Br-luku dekeenikonsentraation funktiona, kun liottimena on ollut tolueeni (ylempi viiva) ja tuote (alempi viiva).

Yhtälön perusteella tolueeni liottimena käyttäytyy vielä suhteellisen samoin tavoin kuin N-dodekaani. Se antaa kuitenkin hiukan pienempiä arvoja. Tuote ei sen sijaan soveltunut dekeenin liottimeksi. Se antoi selvästi pienemmät arvot, mutta ennen kaikkia sen Br-lukujen ja konsentraation välinen käyttäytyminen ei ollut lineaarista.

Br-luvun ja -indeksin yhteyttä pyrittiin selvittämään mittaamalla samat työliuokset sekä luku- että indeksipuolella sovittamalla näytämäärä ja muut ajo-olosuhteet työohjeen mukaisiksi. Lisäksi indeksipuolella tehtiin mittaukset, joissa vähennettiin näytämäärää viidennekseen lukupuoleen verrattuna. Kuvassa 10 on näiden mittausten tulokset. Siinä Br-luvun tulosten yksiköt on muutettu Br-indeksin yksiköiksi, jotta ne pystyttiin merkitsemään samaan kuvaajaan. Mittausten yksittäiset Br-indeksit ja -luvut ovat taulukossa 10.



Kuva 10. Br-indeksi versus -luku, kun mitataan samoja liuoksia, mutta näytemäärä työhöjeen mukainen (neliöt, indeksi ja kolmiot, luku). Lisäksi indeksipuolen mittaus, jossa näytemäärä 1/5 lukupuolen massasta (salmiakkikuvio).

Kuten kuvasta 10 nähdään, Br-indeksi ei ole lineaarinen dekeenipitoisuuden konsentraation funktiona. Siitä nähdään myös, että näytemäärällä on suuri vaikutus saatuihin tuloksiin. Saaduista tuloksista ei voida myöskään päätellä minkäänlaista yhteyttä luku- ja indeksipuolen mittauksille. Yksi selitys indeksipuolen käyttäytymiseen on, ettei analyttinä käytetty dekeeni sopinut mittauksiin. Standardissa mainittiin, etteivät α -hiiliset alkeinit sovellu välttämättä mitattavaksi näillä menetelmillä. Tulosten perusteella päädyttiinkin käyttämään syklohekseeniä tunnettuna analyttinä ja jatkamaan mittauksia vain Br-indeksipuolelle.

Taulukko 10. Br-luku- sekä -indeksimittauksen numereelliset arvot. Indeksimittauksissa käytettiin kahta eri näytemäärää.

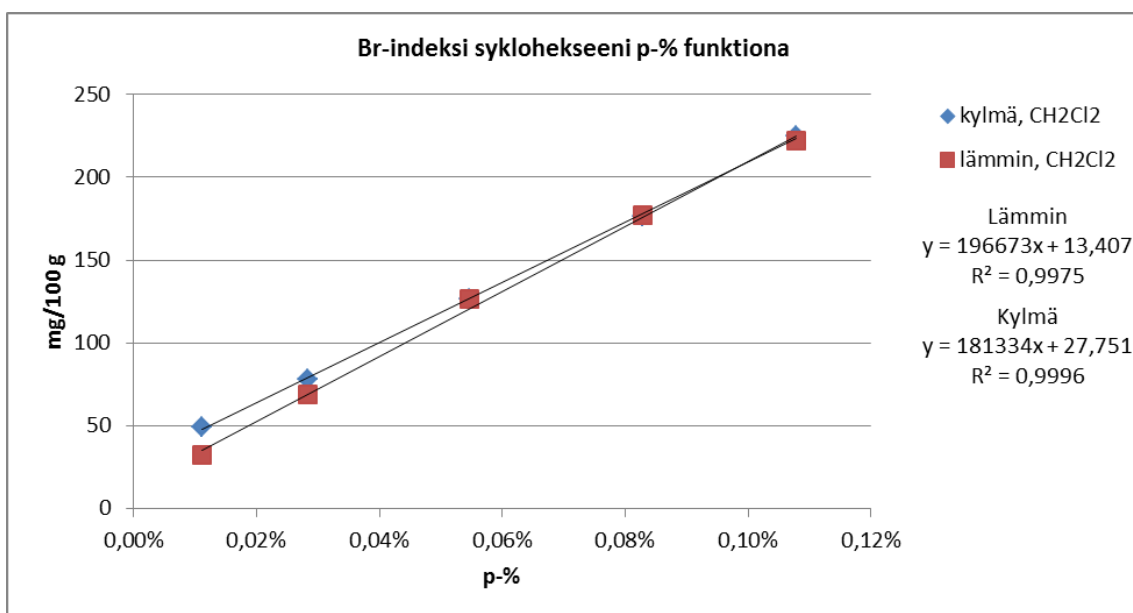
Pitoisuus [mM]	Br-luku [g/100 g]	Br-indeksi, noin 5 g [mg/100 g]	Br-indeksi, massa 1/5 [mg/100 g]
14	0,1	19	132
29	0,4	11	164
43	0,6	16	376
57	0,8	8	358

Taulukossa 10 olevat Br-luvut on pyöristetty yhden desimaalin tarkkuuteen ja Br-indeksin kokonaisluvuiksi, vaikka laitteisto antoi tulokset kolmen desimaalin tarkkuudel-

la. Todellisuudessa myös Br-indeksejä, jotka ovat alle 20, ei raportoida näin tarkasti vaan ne saavat merkinnän alle 20. Tulosten perusteella päädyttiin kuitenkin tekemään malliaineista liuokset, joiden konsentraation oli noin 43 mM. Mittaukset tehtiin lukupuolella, ja jos malliaineen vaikutus olisi ollut sama kuin dekeenin, olisi Br-luku ollut noin 0,6 g/100 g.

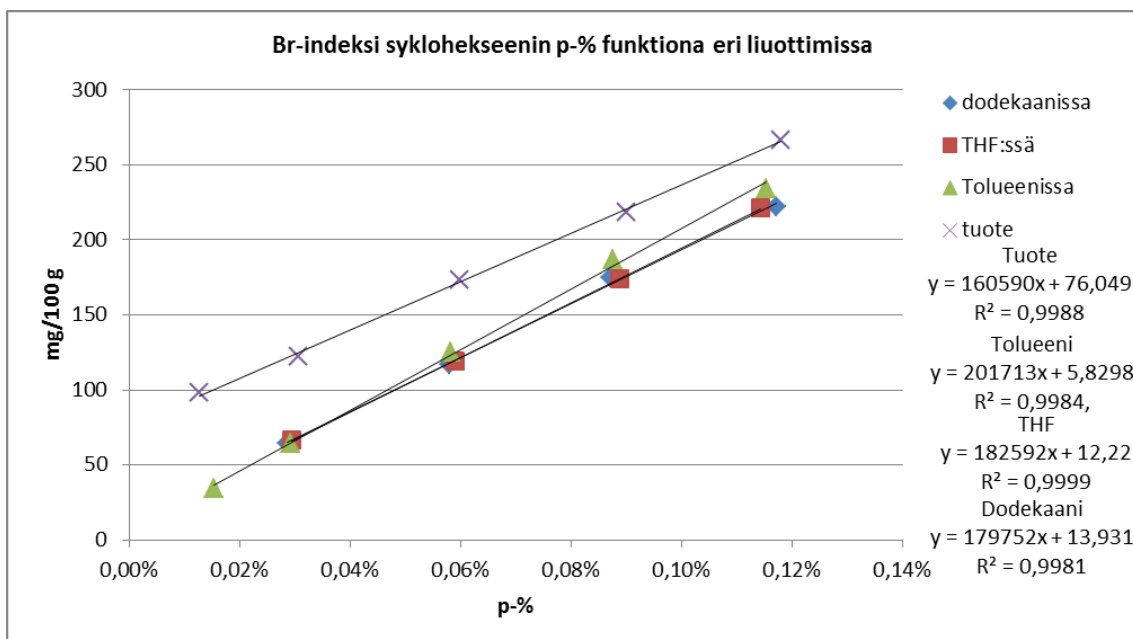
Syklohekseeniä analyttinä sisältävät liuokset ja niiden tulokset

Syklohekseeniä sisältävistä liuoksista piirrettiin myös kuvaajat. Näissä analyytin pitoisuus on esitetty painoprosenteissa. Kuvassa 11 on esitetty lämpötilan vaikutus Br-indeksiin eri pitoisuuksilla, kun syklohekseeni on dikloorimetaanissa. Mittaus kylmässä on tehty jäähauteessa.



Kuva 11. Lämpötilan vaikutus Br-indeksiin, kun liuottimena oli dikloorimetaani ja analyttinä syklohekseeni.

Tarkasteltaessa kuvaajien yksittäisiä pisteitä huomataan, että noin 0,06 p-% ja sitä suuremmilla pitoisuuksilla lämpötilalla ei ole vaikutusta mittauksen aikana tapahtuviin rektioihin ja edelleen Br-indeksin arvoon. Sitä pienemmissä pitoisuuksissa ero on havaittavissa, ja yhtälöistä voidaan päätellä, että nollapitoisuus antaisi kylmässä indeksin 27 ja lämpimässä 13 mg/100 g. Edelleen kuvassa 12 on esitetty Br-indeksit muiden liuosten pitoisuuksien funktiona. Kulmakertoimien perusteella N-dodekaanin ja THF:n reaktionopeus vastaa kylmässä tehtyä dikloorimetaanimittausta, mutta aloitustaso on pienempi. Lämpimässä tehtyyn mittaukseen verrattuna aloitustaso on näillä liuoksilla suhteellisen samalla tasolla, mutta nopeus hieman pienempi.



Kuva 12. Br-indeksi konsentraation funktiona, kun on käytetty eri liuottimia. Analyyttinä syklohekseeni.

Kuvaajan ja yhtälöiden perusteella tolueneeni antaa suurimman tuloksen suurilla pitoisuuksilla, mutta pienillä pienimmän. Huomioitavaa on, että THF:lla ja dikloorimetäänilla ei saatu edes tulosta pienimmällä pitoisuudella, joten näitä pisteitä ei ole pystytty käyttämään kuvaajissa. Tästä voi päätellä, että tolueneeni voimistaa reaktiota. Kysymyksessä voi olla myös jokin ei-toivuttu reaktio. Tuotteen kuvaajan ja sen paikan perusteella voi päätellä, että tuote itsessään sisältää kaksoissidoksia tai ainakin yhdisteitä, jotka reagoivat niiden tavoin. Huomioitavaa on, ettei tätä huomattu lukupuolella. Siellä myös analyytin vaste pitoisuuden funktiona ei ollut näin lineaarinen. Se todennäköisesti johtuu mittauspulien erilaisuuksista, myöskään eri analyytin vaikutusta ei voida pois sulkea.

Taulukossa 11 on pitoisuuskohtaiset Br-indeksit, kun liuottimena on käytetty dikloorimetäänia, THF:ää ja tolueneeniä. Kaikki mittaukset on tehty lämpimässä. Lisäksi taulukkoon on laskettu teoreettiset syklohekseenin ainemäärät, joiden olisi pitänyt kuluja mittauksissa. Tämä on saatu jakamalla mittaliuoksen syklohekseenin määrä (kokonäytepaino * p-%) sen moolimassalla ($M = 84,93 \text{ g/mol}$). Taulukossa oleva mitattu ainemäärä on laitteen tuloksissa tulostama määrä. Eroprosentti on saatu, kun on verrattu kuinka paljon pienempi tai suurempi on mitattu kuin teoreettinen.

Taulukko 11. Pitoisuuskohtaiset Br-indeksitulokset kolmelle eri liuottimelle sekä laskettu oletettu teoreettinen ainemäärä ja mitattu eli laitteen ilmoittama ainemäärä. Kaikki mittauksesta tehtiin lämpimässä.

	Pitoisuus [p-%]	Br-indeksi [mg/100 g]	Teoreettinen ainemäärä [mmol]	Mitattu ainemäärä [mmol]	Ero-%
CH₂Cl₂	0,01	32	0,0068	0,0119	75
	0,03	69	0,0171	0,0223	30
	0,05	127	0,0330	0,0409	24
	0,08	177	0,0501	0,0571	14
	0,11	222	0,0652	0,0716	10
THF					
	0,03	66	0,0177	0,0223	26
	0,06	119	0,0357	0,0393	10
	0,09	174	0,0537	0,0569	6
	0,11	221	0,0691	0,0721	4
Toluene					
	0,02	34	0,0092	0,0128	39
	0,03	65	0,0177	0,0226	28
	0,06	125	0,0352	0,0421	20
	0,09	187	0,0529	0,0618	17
	0,12	235	0,0698	0,0772	11

Taulukosta 11 käy ilmi, että teoreettinen ainemäärä on pienillä pitoisuuksilla selvästi suurempi kuin laskennallinen. Ero korostuu dikloorimetaanin pienimmällä pitoisuudella. Taulukon perusteella valittiin malliaineiden vähimmäispitoisuuksiksi 0,06 mmol. Pitoisuutena se oli vielä suuri 100 ppm:n tavoitteeseen nähden, mutta alustavien mittausten perusteella vaikutti, ettei menetelmällä päästä näin pieniin pitoisuuksiin. Haluttiinkin keskittyä tutkimaan, antavatko malliaineet mitään vastetta.

Malliainemittauksia varten mitattiin lisäksi 0,025 p-% syklohekseni THF -liuoksen Br-indeksejä. Mittaukset tehtiin mahdollisimman identtisesti niiden luotettavuuden arvioimiseksi, pois lukien yksi suuremman näytämäärän mittaus. Taulukossa 12 ovat toistomittausten tulokset, ja ne on esitetty yhden desimaalin tarkkuudella, jotta erot näkyivät.

Siitä havaitaan näytemäärän vaikutus tulokseen. Ensimmäisenä päivänä havaitaan Br-indeksin lasku noin 58 mg/ 100 g:sta noin 53 mg/ 100 g:aan, kun näytemäärää lisätään noin 1 g. Sama havaitaan toisen päivän mittauksissa, mutta pienempänä. Näissä näytemäärän vaihtelukin on ollut pienempää. Lisäksi taulukosta huomataan, että ensimmäisen päivän tulokset ovat olleet pienempiä kuin toisen. Tätä ei selitä näytemäärä. Se voi johtua titrausliuottimen vaihtumisesta tai mittausteknisestä seikasta, kuten eri lailla stabiloituneesta elektrodista.

Taulukko 12. 0,025 p-% syklohekseeni THF -liuoksen toistomittausten tulokset.

	Näytemäärä [g]	Br-indeksi [mg/100 g]
Päivä 1	5,1490	58,1
	5,1424	57,8
	5,1403	57,5
	5,1491	57,9
	5,1463	57,4
	6,2055	53,4
Päivä 2	5,2062	62,2
	5,2065	62,4
	5,009	64,7
	5,5148	61,1

Päivän yksi ja kaksi sekä kaikille tuloksille laskettiin luottamusvälit 95 %:n luottamustasolla. Ensimmäiselle päivälle luottamusväli laskettiin erikseen samansuuruisien näytemäärien tuloksille sekä kaikille tuloksille. Laskut tehtiin Excelin luottamusvälifunktiolla käyttäen T-student -jakaumaa. Nämä on esitetty seuraavassa.

Pv 1 (viisi ensimmäistä mittausta) luottamusväli: $57,7 \pm 0,5$ mg/100 g

Pv 1 luottamusväli: $57,0 \pm 2,2$ mg/100 g

Pv 2 luottamusväli: $62,6 \pm 1,8$ mg/100 g

Pv 1 ja 2 luottamusväli: $59,3 \pm 2,5$ mg/100 g

Malliainemittauksille, joissa käytettiin 0,025 p-% syklohekseeni THF -liuosta liuottimena, valittiinkin tämän perusteella tason ylärajaksi Br-indeksi-arvo 64 mg/100 g:ssa. Vastaavasti alaraja-arvona käytettiin 55 mg/100 g:ssa.

Malliainemittausten tulokset

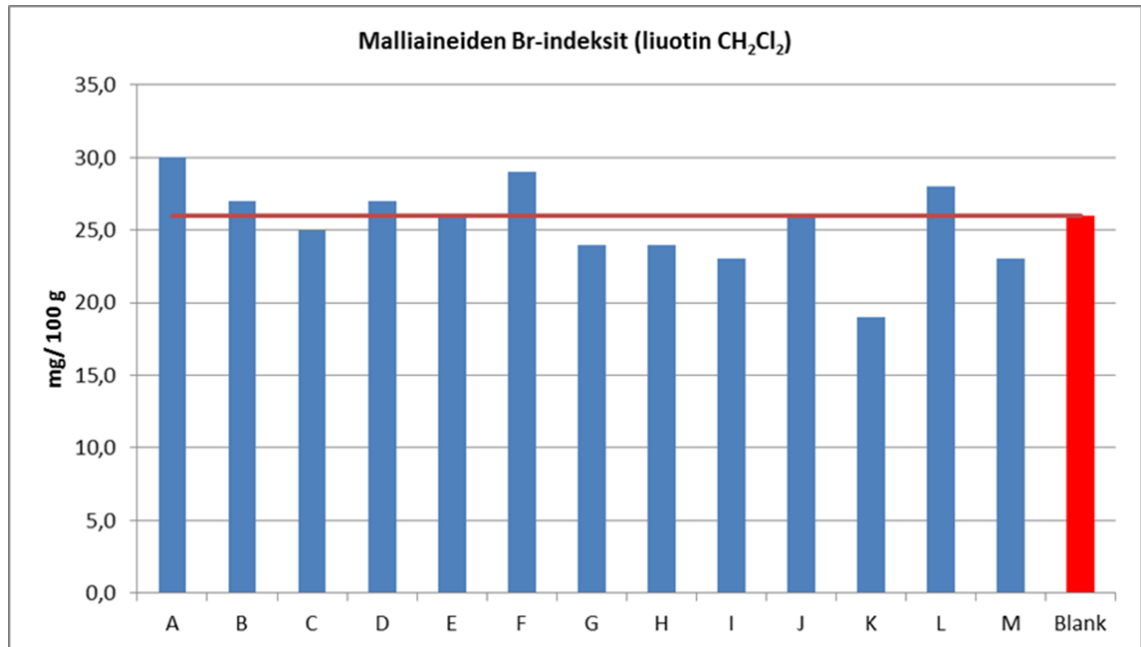
Kaikki malliainemittausten tulokset on koottu taulukkoon 13. Vaikka lukupuoli mitattiin kahdella tavalla, ovat tulokset yhdessä sarakkeessa. Tämä johtuu siitä, että ainoastaan yksi malliaine antoi tuloksen kyseisellä puolella. Muiden titrauskäyrät lähtivät heti liian jyrkästi alas, mikä tarkoittaa että halogonointireaktioita ei tapahtunut. Indeksimitaukset on eroteltu taulukkoon käytetyn liuottimen mukaan, mikä näkyy toisella rivillä. Lisäksi viimeisellä rivillä on kunkin liuottimen antama tulos, kun se on yksinään mitattu näytteenä.

Taulukko 13. Malliaineiden Br-indeksi- ja -lukutulokset kaikilla mittaustavoilla. Huom! Osa tiedoista vain työn tilaajan käyttöön.

Malliaine	Br-indeksi [mg/100 g]	Br-indeksi [mg/100 g]	Br-indeksi [mg/100 g]	Br-luku [g/100 g]
	CH ₂ Cl ₂	THF	0,025 p -% s-hekseeni THF:ssä	
A	30	21	64	-
B	27	17	73	-
C	25	18	75	-
D	27	15	70	-
E	26	-	63	-
F	28	21	58	-
G	24	14	63	-
H	24	16	81	-
I	23	17	48	2,0 ja 0,8
J	26	20	86	-
K	19	14	63	-
L	28	16	77	-
M	23	13	64	
Blank	26	20	taso: alle 55 tai yli 64	-

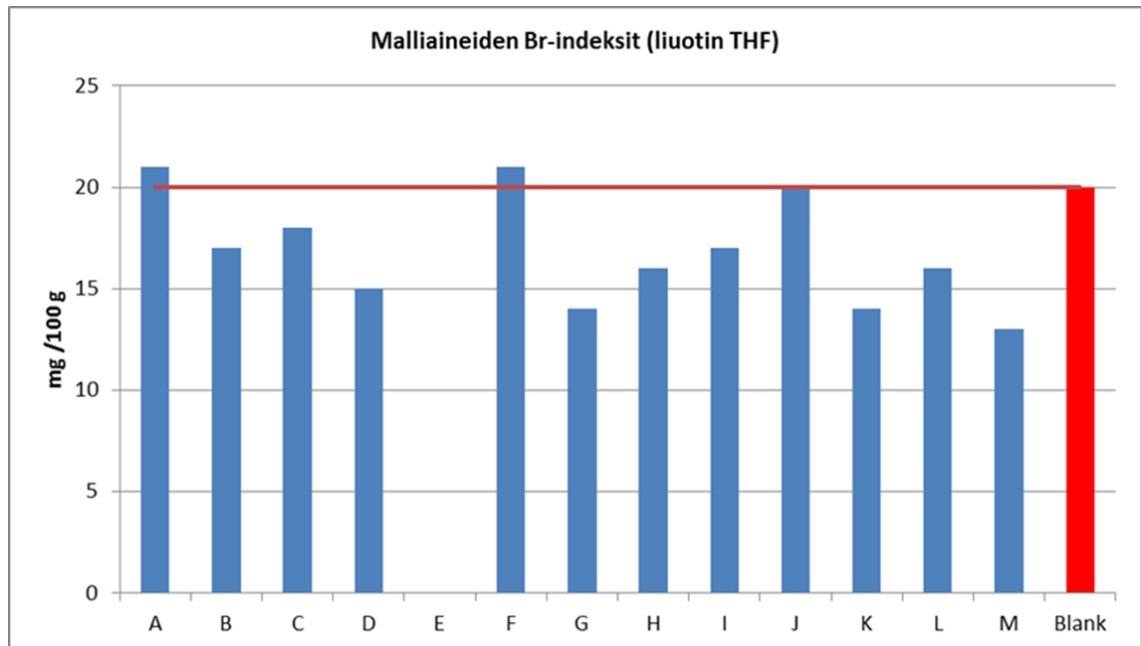
Br-luvun tulos 2,0 g/100 g malliaineelle I on saatu mittauksesta, jossa liuoksen konsentraatio oli noin 43 mM. Se on kolmen mittauksen keskiarvo. Mitatut arvot olivat välillä 1,999 - 2,016 g/100 g. Tulos 0,8 g/100 g on saatu toisella mittaustavalla. Sen ero

selitty näytteen pienemmällä ainemäärällä. Indeksipuolen liuotinkohtaiset tulokset ja erot liuotin blankiin tai nollatason maksimiarvoon on havainnollistettu kuvissa 13 - 15. Niissä punainen palkki ja/tai punainen viiva osoittaa vertailuarvon.



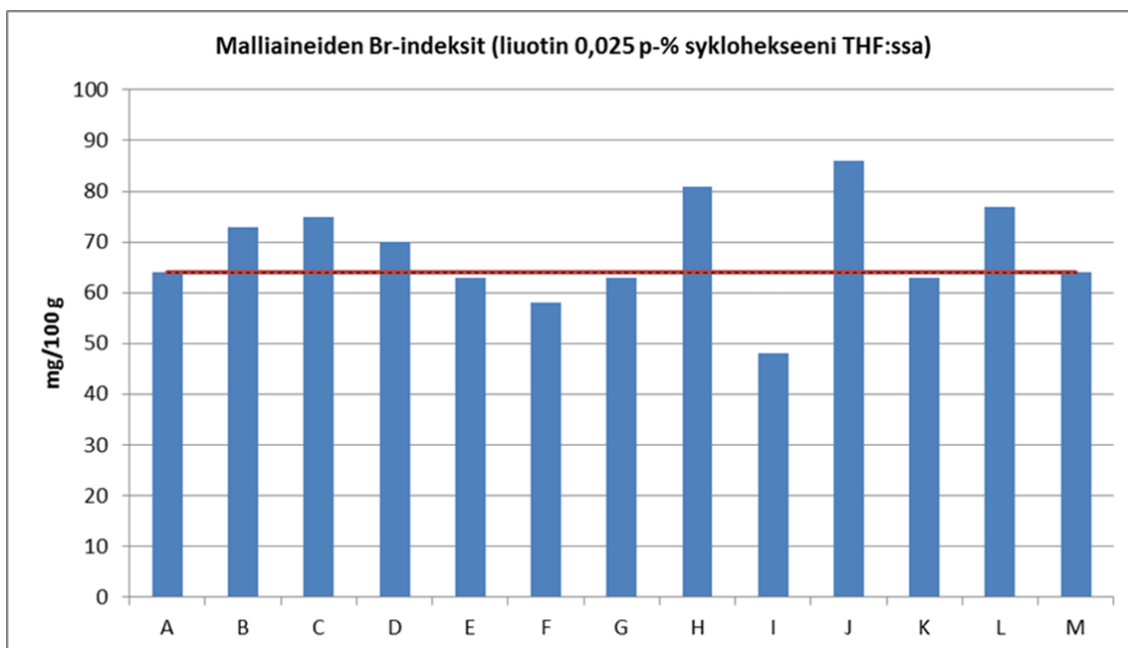
Kuva 13. Malliaineiden Br-indeksit dikloorimetaanissa. Vertailuarvo oli 26 mg/ 100 g:ssa. Huom! Osa tiedoista vain työn tilaajan käyttöön.

Kuvassa 13 on malliainetulokset dikloorimetaaniliuotuksessa. Vertailuarvo oli 26 mg/100 g:ssa. Viiden malliaineen Br-indeksit ovat suurempia kuin vertailutaso. Suurinkin ero oli tosin vain 4 mg/100 g. Erot tuloksissa voivat johtua pelkästään liuotuksesta ja sen toistettavuudesta.



Kuva 14. Malliaineiden Br-indeksit THF:ssä. Vertailuarvo oli 20 mg/ 100 g:ssa. Huom! Osa tiedoista vain työn tilaajan käyttöön.

Kuvassa 14 on malliainetulokset THF:ssä. Vertailuarvo oli 20 mg/100 g:ssa. Kaksi malliainetta oli sen yläpuolella. Niiden erot vertailuarvoon olivat vain yksi. Nämä aineet ylittivät myös vertailutason dikloorimetaaniliuoksessa. Verrattaessa kaikkia THF- ja CH_2Cl_2 -liuottimien malliainetuloksia ovat THF-liuottimen tulokset blankia myöten pienempiä. Kuvasta nähdään myös, ettei yksi mittaus ole tuottanut minkäänlaista tulosta. Tälle ei ole selkeää selitystä, mutta kaikki tulokset ovat menetelmän määrittämis- ja myös toteamisrajojen tietämällä, joten malliaineiden vaikutusta ei näistä tuloksista voi varmistaa.



Kuva 15. Malliaineiden Br-indeksit 0,025 p-% syklohekseeni THF:-liuoksessa. Vertailutaso 64 mg/ 100 g:ssa. Huom! Osa tiedoista vain työn tilaajan käyttöön.

Kuvassa 15 nähdään, että vertailutason ollessa 64 mg/100 g 0,025 p-% syklohekseeni THF -liuoksessa malliaineista kuusi oli yli tason. Lisäksi yhden malliaineen Br-indeksi oli pienempi kuin 55 mg/100 g, joka oli asetettu toiseksi raja-arvoksi. Kyseisen malliaineen Br-indeksi oli vain 48 mg/100 g:ssa. Vertailutason ylittävät tulokset olivat 9 - 21 mg/ 100 g vertailutasoa suurempia. Positiivisten tulosten arvojen olisi oletettavasti oltava suuremmat, koska näytteen ainemäärät olivat lähes kymmenen kertaa suuremmat kuin kahdella muulla tavalla mitatuissa liuksissa. Kolme malliaineista oli samoja, mitkä reagoivat CH_2Cl_2 -liuotuksessa. Yksikään ei ollut sama kuin THF-liuotuksessa.

Yhteensä kahdeksan kolmestatoista malliaineesta antoi positiivisen vasteen joillakin Br-indeksipuolen mittaustavoista. Huomioitavaa on kuitenkin, ettei yksikään näistä ollut sama kuin lukupuolella. Viimeinen mittaustapa antoi sille jopa alle mittaustavalle määrätyn alarajan. Indeksipuolen mittaustavalla se vähentää liuoksen reaktiivisuutta.

8 Yhteenveto

Neste Oy:llä on toisinaan havaittu Br-indeksin tai -luvun nousu konversion ajojakson lopussa NEXBTL-tuotteita valmistettaessa. Yhdeksi syyksi on epäilty epäpuhtauksia, joita voi olla esimerkiksi lähtöaineissa. Tässä työssä tutkittiin vaikuttavatko epäpuhtaudet Br-indeksiin C=C-sidosten tavoin. Mahdollista vaikutusta tutkittiin malliaineilla. Epäpuhtauksien vaikutuksia Br-lukuun selvitettiin myös jonkin verran, mutta vain yhdelle malliaineelle saatiin määritettyä Br-luvun arvo. Indeksipuolen mittaustulosten perusteella malliaineiden vaikutusta tuloksiin ei voida tarkkaan määrittää. Osalla menetelmistä saadut tulokset olivat hyvin lähellä blank-liuosten arvoja, jotka oli valittu vertailutasoksi. Lisäksi eri mittaliuokset antoivat eri suuruusluokkaisia tuloksia eikä niistä pystynyt havaitsemaan trendejä tai selviä yhteyksiä. THF- ja CH₂Cl₂-liuosten malliaineiden ainemäärät eivät olleet täysin samat ja tästä johtuen tuloksia ei voitu vertailla yksityiskohtaisia. Liuottimia mitattiin puhtaina ja malliaineen Br-indeksitulosta verrattiinkin aina kulloisenkin liuottimen Br-indeksiin. Vaikka ainemäärät eivät olleet samat eri mittaustavoille, määrät olivat kuitenkin sen suuruisia, että mahdolliset trendit olisi mitä todennäköisimmin havaittu.

Mittauksia hankaloitti se, että halutut tulokset olivat mittaustavan toteamis- ja määrittysrajan lähettävillä. Esimittauksissa havaittiin, ettei menetelmällä pystytä tutkimaan luotetavasti 10 ppm:n tai edes 100 ppm:n pitoisuuksia. Ongelmaa yritettiin kiertää lisäämällä liuokseen malliaineen lisäksi analyyttia, joka antaa tietyn vasteen pohjalle. Tällöin muutamille aineille saatiin selvästi korkeammat tulokset, mutta ainemäärään nähden nekin olivat pieniä. Tähän käytetty liuotin olisi voinut olla vahvempi, koska valittu pitoisuus ei ollut parhaalla mittaustasolla. Tällöin olisi voinut myös yrittää mitata nyt käytettyjä pienempiä malliaineiden ainemääriä. Vaikutuksia ei voi pois sulkea siitäkään syystä, etteivät kaikkien malliaineiden titrauskäyrät olleet ideaaliset.

Malliaineiden vaikutusta indeksipuolella ei voitu pois sulkea, mutta voidaan todeta, että vaikuttaessaan ne ovat hyvin pieniä verrattaessa C=C-sidokseen. Malliaineliuokset valmistettiin puhtaisiin CH₂Cl₂- ja THF-liuottimiin niin, että pitoisuudet vastasivat C=C-sidoksissa vähintään Br-indeksin arvoa noin 200 mg/ 100 g:ssa. Malliainetulokset olivat kuitenkin keskimäärin vain noin 10 % tästä. Huomioimalla myös, että jo blank-liuosten tulokset olivat samaa suuruusluokkaa, voidaan todeta, etteivät vaikutukset ole suuria. Edelleen tätä väitettä tukevat tulokset, joissa malliaineet liuotettiin 0,025 p-% syklohekseni THF -liuokseen. Näissä kokeissa malliaineiden ainemäärät olivat kymmenkertai-

set puhtaisiin liuottimiin nähden, mutta Br-indeksitulokset eivät kasvaneet merkittävästi vaan olivat samaa suuruusluokkaa.

Käytetyllä liuottimella on vaikutusta saatuihin tuloksiin. Kokeissa havaittiin, että dikloorimetaani suurensi tuloksia. THF-liuottimeen tehdyt mittaukset olisi todellisuudessa raportoitu lähes poikkeuksetta alle 20 mg/100 g. Tämä tarkoittaa, ettei standardin mukaisesti tehtyjä mittauksia voida verrata nykyisiin käytettyyn menetelmään olettaen, että pelkkä näyte käyttäytyy THF-liuottimen tavoin. Lisäksi toistomittausten perusteella havaittiin, että näytemäärän lisääminen kasvattaa Br-indeksiä. Tätä ei tutkittu enempää, joten optiminäytemäärää ei määritetty. Parhaan tuloksen saavuttamiseksi suositellaan käytettäväksi menetelmä- ja laiteohjeen mukaisia määriä. Vertailtaessa eri näytteiden Br-indeksejä on myös tärkeää, että näytemäärät ovat lähes identtiset. Kokeissa huomattiin myös, etteivät Br-indeksi- ja -lukupuolella tapahtuvat reaktiot ole samanlaisia. Tämä näkyi esikokeiden työliuoksissa, jotka mitattiin molemmilla puolilla, ja kaksoisdoksen ollessa alfa-hiilessä, näkyi se vain lukupuolelle. Tätä tukee myös se, että Br-lukumittaus malliaineelle I tuotti selvän arvon, mutta indeksipuolella ei pystytty näkemään mitään tai tulos oli jopa vastakkainen eli se pienensi arvoa määritystasoon nähden.

Suurin ongelma olikin, ettei mittausmenetelmän käyttäytyminen ja luotettavuus pienillä pitoisuuksilla selvinnyt tarpeeksi. Tämä tarvitsee lisäymmärrystä luotettavampien tulosten saamiseksi tai voi johtaa jopa käytettävän menetelmän vaihtoon. Lisäksi muuttujia ja mittaustapoja on jonkin verran ja ne on hyvä harmonisoida tai ainakin tiedostaa. Mittaustavalla pystytään kuitenkin hyvin seuraamaan prosessin eri vaiheessa tapahtuvia muutoksia, koska lukuarvot pienenevät konversion kasvaessa. Absoluuttisiin arvoihin ei kuitenkaan pystytä pienillä Br-indeksi eli C=C-pitoisuuksilla luottamaan.

Lähteet

- 1 Moser, Bryan R. 2009. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *The Society for In Vitro Biology* 2009, 229 - 258.
- 2 Neste Oil. Miten NEXBTL eroaa biodieselistä?. 2014. Verkkodokumentti. <http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,88,17746,7849,23856>. Luettu 15.9.2014.
- 3 Neste Oil. Renewable Synthetic Diesel. 2006. Verkkodokumentti. http://www.climatechange.ca.gov/events/2006-06-27+28_symposium/presentations/CalHodge_handout_NESTE_OIL.PDF. Luettu 15.9.2014.
- 4 European Biofuels. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NOx, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. 2008. Verkkodokumentti. http://www.biofuelstp.eu/downloads/SAE_Study_Hydrotreated_Vegetable_Oil_HVO_as_a_Renewable_Diesel_Fuel.pdf. Luettu 16.9.2014.
- 5 McMurry, J. E. 2012. *Organic Chemistry*. Eighth Edition. China: Brooks/Cole.
- 6 Scienceinthebox. Triglycerides. 2014. Verkkodokumentti. <http://www.scienceinthebox.com/what-are-triglycerides>. Luettu 16.9.2014.
- 7 Hart, Harold & Craine, Leslie E. & Hart, David J. 1998. *Organic Chemistry*. Tenth Edition. U.S:A: Houghton Mifflin Company.
- 8 Easychem. Ethylene's Bonding and Products. Verkkodokumentti. <http://www.easychem.com.au/production-of-materials/fossil-fuel-products/ethylene-s-bonding-and-products>. Luettu 16.9.2014.
- 9 Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. *Laboratorion analyysitekniikka*. Helsinki: Edita.
- 10 UCLA Chemistry & Biochemistry. 2014. Verkkodokumentti. <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irtable.html>. Luettu 10.10.2014.
- 11 Knight, H. S. & Groennings, S. 1956. Fluorescent Indicator Adsorption Method for Hydrocarbon Type Analysis. *Analytical Chemistry*, 1949 - 1954.
- 12 Tomic, T. & Babic, S. & Nasipak, N. U. etc. 2009. Determination of alkenes in cracking products by normal-phase high-performance liquid chromatography – diode array detection. *Journal of Chromatography A*, 3819 - 3824.

- 13 Hardas, N. R. & Adam, R. & Uden, P. C. 1999. Alkene determination by bromination and gas chromatography with element-selective atomic plasma spectroscopy detection. *Journal of Chromatography A*, 249 - 258.
- 14 Harris, D. C. 2010. Quantitative Chemical Analysis. Eight Edition. U.S.A: W.H Freeman and Company.
- 15 Neste Oilin menetelmäohje OQD-2372. 2010. Bromi-indeksi potentiometrisellä titrauksella. Ei julkisesti saatavilla.
- 16 Neste Oilin menetelmäohje OQD-2492. 2007. Bromi-indeksi potentiometrisellä titrauksella. Ei julkisesti saatavilla.
- 17 Borrull, F. & Cerda, V. & Rodriguez, P. etc. 1986. Bromine number determination of petroleum distillates by thermometric titration. Comparison with other methods. *Thermochemica Acta*, 247 – 253.
- 18 ASTM D1159-07. 2012. Standard Test Method for Bromine Number of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration. ASTM International.
- 19 Mettler-Toledo International. Verkkodokumentti.
http://us.mt.com/us/en/home/supportive_content/product_documentation/product_brochures/Tx_Excellence_Titrators_brochure/icr_content/standardpar/51593/file/file.res/51724478E_Tx_Brochure_e.pdf. Luettu 20.9.2014.
- 20 Mettler-Toledo International. T50/T60/T70 Titration Excellence asennusohjeet.
- 21 Bott, A. W. Electrochemical Titration. Verkkodokumentti.
http://www.academia.edu/5975191/Electrochemical_Titrations. Luettu 5.10.2014.
- 22 Metrohm Nordic. Basic of potentiometry. Verkkodokumentti.
http://www.metrohm.hu/DownloadDocs/BASICS_OF_POTENTIOMETRY.pdf. Luettu 5.10.2014.
- 23 Neste Oilin laiteohje OQD-6372. 2007. T-laboratorion bromiluku ja -indeksititraattorin Mettler T50 (K.TI.003) käyttöohje. Ei julkisesti saatavilla.

Esimerkki mittaustulosten tulosteliuskasta

METTLER TOLEDO T50 * Version 3.1.4 * Serial No 5127476014 * Titrator ID Excellence Titrator

Method ID	BrINDEKSI	Sample series ID	--
Date / Time	09/05/2014 08:30:29 am	User Name	Administrator

Table of measured values Titration (EQP) [1]

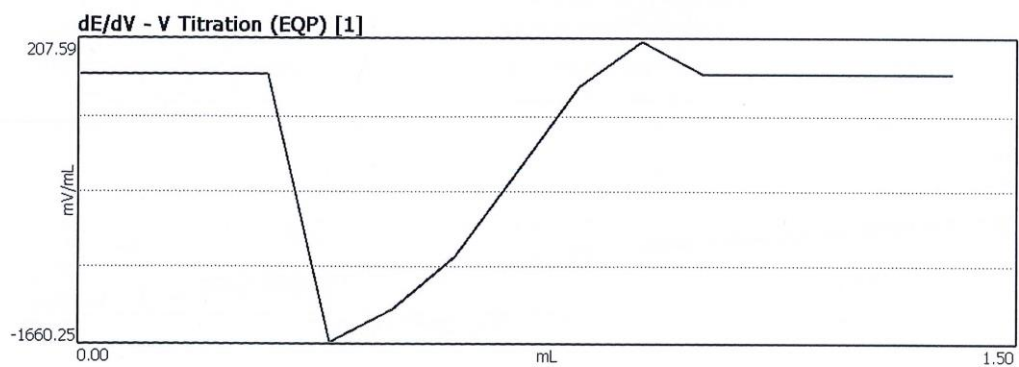
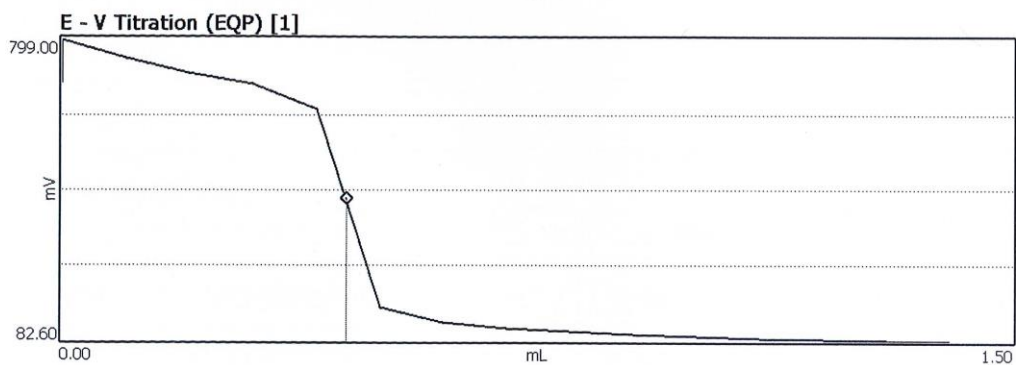
Titrant	0.05MOL/L	0.05 mol/L			
Titer	1.000000				
Drive	1	10 mL			
Sensor	DM143-SC				
Termination at	EQP				
EQP	Volume mL	Meas. value mV	1.Derivative mV/mL	Time s	Temperature °C
	0.0000	693.3	NaN	0	34.0
	0.0005	798.9	NaN	28	38.4
	0.1005	754.2	NaN	60	41.6
	0.2005	720.5	NaN	90	43.4
	0.3005	693.0	NaN	120	44.7
	0.4005	634.9	-1660.15	150	45.4
EQP	0.445821	421.6	-1684.88	NaN	NaN
	0.5005	164.3	-1454.78	180	45.9
	0.6005	127.8	-1127.96	210	46.1
	0.7005	114.7	-606.78	240	46.2
	0.8005	106.5	-72.44	271	46.1
	0.9005	100.4	207.49	301	46.0
	1.0005	95.8	NaN	331	45.9
	1.1005	91.8	NaN	361	45.6
	1.2005	88.4	NaN	391	45.4
	1.3005	85.4	NaN	422	45.1
	1.4005	82.7	NaN	452	44.9

Table of measured values Titration (EQP) [1]

EQP	Volume mL	dV mL	Meas. value mV	dE mV	1.Derivative mV/mL
	0.0000	NaN	693.3	NaN	NaN
	0.0005	0.0005	798.9	105.6	NaN
	0.1005	0.1000	754.2	-44.7	NaN
	0.2005	0.1000	720.5	-33.7	NaN
	0.3005	0.1000	693.0	-27.5	NaN
	0.4005	0.1000	634.9	-58.1	-1660.15
EQP	0.445821	NaN	421.6	NaN	-1684.88
	0.5005	0.1000	164.3	-470.6	-1454.78
	0.6005	0.1000	127.8	-36.5	-1127.96
	0.7005	0.1000	114.7	-13.1	-606.78
	0.8005	0.1000	106.5	-8.2	-72.44
	0.9005	0.1000	100.4	-6.1	207.49
	1.0005	0.1000	95.8	-4.6	NaN
	1.1005	0.1000	91.8	-4.0	NaN
	1.2005	0.1000	88.4	-3.4	NaN
	1.3005	0.1000	85.4	-3.0	NaN

METTLER TOLEDO T50 * Version 3.1.4 * Serial No 5127476014 * Titrator ID Excellence Titrator

1.4005 0.1000 82.7 -2.7 NaN



METTLER TOLEDO T50 * Version 3.1.4 * Serial No 5127476014 * Titrator ID Excellence Titrator

Method ID	BrINDEKSI	Sample series ID	--
Date / Time	09/05/2014 08:30:29 am	User Name	Administrator

All results

Sample 1/1	0.025 THF
R1 (Content)	66.414 mg/100g
R2 (Content)	69.437 mg/100g

Raw results

Sample 1/1	
005 Titration (EQP) [1]	
EST	693.3 mV
EPD	816.7 mV
nEQ	1
VEQ1	0.445821 mL
Q1	0.022291 mmol
EEQ1	421.6 mV
EHN1	714.3 mV
VEND	1.4005 mL
QEND	0.070025 mmol
VEX	0.954679 mL
QEX	0.047734 mmol
Termination at	EQP
t	07:38 min
006 Calculation R1	
C	15980
007 Calculation R2	
C	15980

Sample data

Sample 1/1	
Number	1
ID 1	0.025 THF
Sample size	5.1300 g (8)
Density	1.0 g/mL
Correction factor	1.0
Temperature	25.0 °C
Comment	
User Name	Administrator
Sample Start	09/05/2014 08:30:29 am

(1) Modified	(6) srel above max srel for multiple determination
(2) Excluded	(7) Value out of range, not saved in setup.
(3) Outside limits	(8) Sample data out of range.
(4) Resource expired.	(9) Standard evaluation used.

Malliaineiden rakennekaavat

Liite on vain työn tilaajan käyttöön.