

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikka

Jouni Koski

**Fysikaalisen kemian laboratorioharjoitusten laatiminen
prosessiolosuhteita simuloivalle vesikiertopiirille**

Insinöörityö 20.4.2010

Ohjaaja: laboratorioinsinööri Marjut Kulmala
Ohjaava opettaja: lehtori Timo Laitinen

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Jouni Koski Fysikaalisen kemian laboratorioharjoitusten laatiminen prosessiolosuhteita simuloivalle vesikiertopiirille 59 sivua 20.4.2010
Koulutusohjelma	kemiantekniikka
Tutkinto	insinööri (AMK)
Ohjaaja Ohjaava opettaja	laboratorioinsinööri Marjut Kulmala lehtori Timo Laitinen
<p>Insinööri­työssä oli tavoitteena kehittää ja ohjeistaa kaksi fysikaalisen kemian laboratorioharjoitusta, joissa käytetään Metropolia Ammattikorkeakoulun fysikaalisen kemian laboratorioon rakennettua vesikiertolaitteistoa. Laitteistolla voidaan tehdä johtokyky-, pH-, happipitoisuus- ja redox-potentiaalimittauksia prosessiolosuhteita simuloivassa ympäristössä. Työhön liittyi myös laitteistoa varten koululla rakennetun redox-potentiaalianturin käyttöönotto ja sen toiminnan testaaminen.</p> <p>Ensimmäistä harjoitustyötä varten vesikiertoon syötettiin elektrolyyttien vesiliuoksia ja seurattiin johtokykyä ja pH:ta. Mittauskennoissa eri hetkillä vallitsevien konsentraatioiden selvittämiseksi ne esitettiin differentiaaliyhtälöryhmänä, jonka numeeriseen ratkaisemiseen tehtiin MatLab-ohjelma. Mittaustuloksia ja laskettuja konsentraatioiden arvoja käyttäen laskettiin elektrolyyttien happovakion tai molaarisen johtokyvyn arvoja, joita kirjallisuusarvoihin vertaamalla voitiin arvioida mittausten soveltuvuutta prosessien valvontaan.</p> <p>Toista harjoitustyötä varten selvitettiin hapen liukoisuutta veteen ja sen riippuvuutta lämpötilasta ja hapen osapaineesta. Lämpötilariippuvuutta tutkittaessa kiertovettä lämmitettiin laitteiston lämmittimillä, paineriippuvuutta tutkittaessa taas laitteiston varastosäiliön veteen kuplitettiin vuoroin typpeä, happea ja paineilmaa. Happipitoisuuden lisäksi seurattiin kiertoveden redox-potentiaalia.</p> <p>Ensimmäinen harjoitustyö kuvaa hyvin siinä tehtyjen mittausten soveltuvuutta prosessien valvontaan. Laitteiston huuhtelu mittausten välillä vaatii kuitenkin pitkähkön ajan, mikä kannattaa ottaa huomioon laboratorioharjoitusten ajankäyttöä suunniteltaessa. Toinen harjoitustyö on lämpötilariippuvuuden osalta onnistunut, mutta paineriippuvuuden osalta tämä menetelmä on opiskelijatöihin liian hidas. Redox-potentiaalianturia kokeiltiin ennen laitteistoon asentamista ja todettiin sen toimivan, mutta prosessiolosuhteissa sen toiminta muuttui epäluotettavaksi.</p>	
Hakusanat	vesikiertolaitteisto, laboratorioharjoitus, johtokyky, pH, veden happipitoisuus, hapen liukoisuus, redox-potentiaali, Henryn lain vakio

Author Title	Jouni Koski Designing physical chemistry laboratory exercises for a water circulation unit simulating process conditions
Number of Pages Date	59 20 April 2010
Degree Programme	Chemical Engineering
Degree	Bachelor of Engineering
Instructor Supervisor	Marjut Kulmala, Laboratory Engineer Timo Laitinen, Lecturer
<p>The aim of the final year project was to develop and to instruct two laboratory exercises in physical chemistry, using the water circulation unit constructed for the laboratory of physical chemistry. With the equipment, it is possible to perform conductivity, pH, dissolved oxygen and redox potential measurements in an environment simulating process conditions. The introduction and testing of a redox potential probe constructed at the school was also included in the project.</p> <p>For the first exercise, electrolyte solutions were fed into the water circulation and values of conductivity and pH were monitored. To obtain the concentrations in the cells with respect to time, they were written as a system of differential equations and a MatLab software was written to solve it numerically. Using measurement and computation data, molar conductivities and acid constants of electrolytes were calculated. By comparing them with literature reference values, the suitability of measurements for process control purposes could be estimated.</p> <p>For the second exercise, the solubility of oxygen in water and its dependence on temperature and pressure were studied. When studying the temperature dependence, the circulating water was warmed with the cell heaters, whereas the pressure dependence was studied by bubbling nitrogen, oxygen and air, each in turn, into the water supply tank of the apparatus. Besides the oxygen content, also the redox potential of the circulating water was monitored.</p> <p>The first exercise depicts well the usability of the measurements for the process control purposes. However, the flushing of the apparatus between the measurements is rather tedious, which must be taken into consideration when scheduling the laboratory exercises. The second exercise is successful when it comes to temperature dependence, but it is far too time-consuming for laboratory classes as regards to pressure dependence. When the redox potential probe was tested before installation, it was found to work properly, but in the process conditions its operation turned unreliable.</p>	
Keywords	water circulation unit, laboratory exercise, conductivity, pH, dissolved oxygen in water, solubility of oxygen, redox potential, Henry's law constant

Sisälllys

Tiivistelmä

Abstract

1	Johdanto	5
2	Tutkittavien ilmiöiden teoria	6
2.1	pH	6
2.2	Johtokyky	8
2.3	Hapen liukoisuus	10
2.4	Redox-potentiaali	13
3	Laitteisto ja mittaukset	16
3.1	Veden puhdistus ja kierrätys sekä kemikaalien annostelu	16
3.2	Mittauslaitteisto	17
3.3	Mittaukset	18
3.3.1	Elektrolyyttiliuosten johtokyvyn ja pH:n mittaus	19
3.3.2	Hapen osapaineen vaikutus veden happipitoisuuteen	23
3.3.3	Lämpötilan vaikutus veden happipitoisuuteen	24
3.4	Happipitoisuuden vaikutus redox-potentiaaliin	24
3.5	Mittaus tuloksista tehdyt johtopäätökset	27
	Lähteet	32
	Liitteet	34
	Liite 1: Työohje: Elektrolyyttiliuosten johtokyky ja pH	35
	Liite 2: Työohje: Hapen liukoisuus veteen ja liuoksen redox-potentiaali.	42
	Liite 3: Mallityöselostus: Elektrolyyttiliuosten johtokyky ja pH	47
	Liite 4: Mallityöselostus: Hapen liukoisuus veteen ja liuoksen redox-potentiaali.	54
	Liite 5: MatLab-ohjelma konsentraatioiden laskentaan	57
	Liite 6. Laitteiston PI-kaavio	59

1 Johdanto

Tämän insinööriyön tarkoituksena oli kehittää, testata ja ohjeistaa kaksi fysikaalisen kemian laboratorioharjoitustyötä, joissa käytetään Metropolia Ammattikorkeakoulun fysikaalisen kemian laboratorioon rakennettua, prosessiolosuhteita simuloivaa vesikiertolaitteistoa.

Laitteistoa voidaan käyttää joko läpivirtaus- tai kierrätysperiaatteella, riippuen muun muassa siitä, kuinka paljon veteen annostellut kemikaalit kuormittavat paluulinjassa olevan ioninvaihtimen kapasiteettia. Vedestä voidaan mitata pH, johtokyky, happipitoisuus ja redox-potentiaali. Työssä oli tavoitteena myös selvittää koululla rakennetun redox-anturin toimintaa ja soveltuvuutta prosessiolosuhteisiin sekä käytettävyyttä opiskelijoiden harjoitustöissä.

Harjoitustöitä kehitettäessä oli pidettävä mielessä se, että opiskelijoilla on käytettävissään tietty aika mittausten tekemiseen. Myös työselostusten tekemisen tausta- ja teoriaosuuksineen sekä mittaustulosten käsittelyineen tulisi kuormittaa opiskelijaa sopivasti.

Työssä perehdyttiin ensin lähdeaineistojen avulla tutkittavien ilmiöiden, mitattavien suureiden ja mittaustekniikoiden teoreettiseen taustaan sekä niiden esiintymiseen ja käyttöön niin prosessiteollisuudessa kuin jokapäiväisessä elämässäkin. Seuraavaksi selvitettiin vesikiertolaitteiston kokoonpano ja perehdyttiin sen toimintaan tekemällä alustavia mittauksia, joiden perusteella havaittiin tarve tehdä tietokoneohjelma konsentraatioiden laskentaan. Harjoitustöitä varten laadittiin työohjeet, joiden mukaisesti tehtiin lopulliset mittaukset ja kirjoitettiin mallityöselostukset.

2 Tutkittavien ilmiöiden teoria

2.1 pH

Lukemattomien luonnossa tapahtuvien prosessien lisäksi monet kemialliset reaktiot laboratorioissa, teollisuudessa ja jokapäiväisessä elämässä ovat suuresti riippuvaisia pH:sta. Esimerkiksi galvanoinnissa sen vaikutus pinnan laatuun on kriittinen, ja se on tärkeä myös saostettaessa jäännösmetalleja prosessin huuhteluvesistä. Useimmat entsymaattiset tuotantoprosessit vaativat tarkkaa pH:n säätöä, kuten myös uima-altaiden veden desinfiointi klooriyhdisteillä, missä paras teho ja vähäisin silmien ärsytys saavutetaan kapealla pH-alueella. On hyvä muistaa, että ratkaisevassa asemassa on nimenomaan pH, ei happojen tai emästen konsentraatio.

S. P. L. Sørensen kehitti vuonna 1909 $p[H]$:n (*pondus hydrogenii*) määritelmän hyvin pienten vetyionikonsentraatioiden esittämiseen. Hänen määritelmänsä mukaan $p[H]$ oli vetyionikonsentraation kymmenkantaisen logaritmin vastaluku. Koska useimmat kemialliset ja biologiset reaktiot riippuvat vetyioniaktiivisuudesta a_{H^+} , määritelmä muutettiin hyvin pian ja tätä määritelmää käytetään myös nykyisin [1, s. 2–6]:

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \quad (1)$$

$p[H]$:n ja pH:n ero on melko pieni. On esitetty, että $pH = p[H] + 0.04$ [2].

Perustyöskentelyssä aktiivisuuden sijasta käytetään usein vetyionin moolista konsentraatiota, niin myös tässä työssä.

pH:n mittauksessa käytetään lasi- ja vertailuelektrodeja, jotka on usein rakennettu samaan runkoon yhdistelmäelektrodiksi. Kun elektrodit upotetaan mitattavaan liuokseen, syntyy galvaninen pari, jonka potentiaaliero riippuu molemmista elektrodeista. Ideaalitapauksessa vain mittauselektrodin potentiaali muuttuu pH:n muuttuessa, vertailuelektrodin potentiaali pysyy muuttumattomana.

Mitattu jännite voidaan esittää Nernstin yhtälöllä:

$$E = E_{ind} - E_{ref} = E'_T + R \cdot T/F \cdot \ln a_{H^+} \quad (2)$$

E on mitattu jännite (mV)

E_{ind} on mittauselektrodin potentiaali (mV)

E_{ref} on vertailuelektrodin potentiaali (mV)

E'_T on lämpötilasta riippuva vakio (mV)

R on kaasuvakio (8.3144 J/K)

T on absoluuttinen lämpötila (K)

F on Faradayn vakio (96485 C)

Käyttämällä kymmenkantaista logaritmia yhtälö voidaan kirjoittaa:

$$E = E'_T + 2,303 \cdot R \cdot T/F \cdot \log_{10} a_{H^+} \quad (3)$$

Käyttämällä määritelmää (1), pH voidaan ilmoittaa lämpötilassa T:

$$pH_T = pH_T^0 - E/(R' \cdot S \cdot T) \quad (4)$$

R' on vakio (0.1984 mV/K)

S on kerroin, jolla korjataan elektrodin vasteen poikkeaminen teoreettisesta arvosta

pH_T^0 on se pH-arvo jossa mitattu potentiaali on 0. [1, s. 7–8.]

Lämpötila vaikuttaa elektrodien ominaisuuksiin ja sekä kalibrointipuskurien että näytteiden pH-arvoihin. Puskuriliuosten pH:n lämpötilariippuvuus on täysin tunnettu, elektrodien vasteiden kulmakertoimiin voidaan tehdä lämpötilakorjauksia, mutta koska näytteiden pH:n lämpötilariippuvuudesta ei yleensä tiedetä juuri mitään, on tärkeää rekisteröidä myös mittauslämpötila. Teoreettisesti kalibrointi ja mittaukset tulisi tehdä samassa lämpötilassa, käytännössä lämpötila voi useimmissa tapauksissa vaihdella välillä 2–5 °C [1, s. 26].

2.2 Johtokyky

Johtokyky on liuoksen, metallin, suolasulan tai kaasun kyky kuljettaa sähkövirtaa. Metallissa virtaa kuljettavat elektronit, liuoksessa kationit ja anionit. Liuoksen kyky kuljettaa sähkövirtaa riippuu muun muassa

- ionien konsentraatioista
- ionien liikkuvuudesta
- ionien varausluvusta
- lämpötilasta.

Tyypillisesti johtokykyä mitataan elektrolyyttien vesiliuoksista. Elektrolyyttejä ovat aineet, jotka johonkin liuottimeen liuenneina tai sulassa tilassa johtavat sähköä. Vedellä on kyky stabiloida muodostuneet ionit *solvaatioissa*, jossa vesimolekyylit asettuvat *ligandeiksi* keskusionin ympärille muodostaen kompleksin.

Elektrolyytit ovat joko vahvoja tai heikkoja. Vahvoja elektrolyyttejä ovat ionisidokselliset yhdisteet ja vahvat hapot, esimerkiksi NaCl ja HCl, jotka ionisoituvat tai dissosioituvat liuoksissaan täydellisesti. Heikot elektrolyytit, esimerkiksi etikkahappo, dissosioituvat vain osittain ja johtavat näin ollen sähköä huonommin kuin vahvat elektrolyytit samassa konsentraatioissa.

Johtokykymittaus on hyödyllinen ja erittäin yleisesti käytetty menetelmä erityisesti laadunvalvonnassa. Se soveltuu esimerkiksi syöttöveden puhtauden tutkimiseen, juoma- ja prosessiveden laadunvalvontaan, liuosten sisältämien ionien kokonaismäärän arviointiin sekä prosessiliuosten komponenttien suoraan mittaukseen. Luotettavuus, herkkyys ja suhteellisen edulliset instrumentointikustannukset puoltavat sen valitsemista prosessinohjausjärjestelmien parametriksi. Joissakin sovelluksissa mittaustulosten yksikkönä käytetään johtokyvyn käänteisarvoa, resistiivisyyttä, toisissa taas halutaan seurata liuenneiden aineiden kokonaismäärää (TDS, Total Dissolved Solids), joka voidaan laskea johtokykyarvosta laboratorionkokeissa määritetyn kertoimen avulla.

Vaikka johtokykymittaus on nopea ja edullinen keino määrittää liuoksen ionivahvuus, se on kuitenkin epäspesifinen eikä pysty erottamaan erilaisia ioneja, vaan antaa

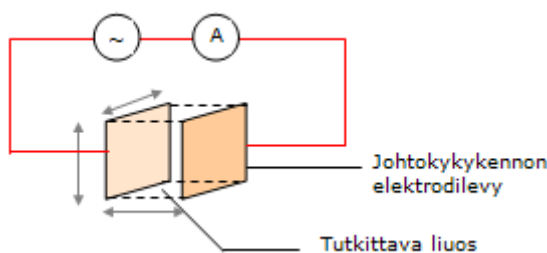
tuloksen, joka on verrannollinen kaikkien liuoksessa olevien ionien yhteisvaikutukseen. [3, s. 2.] Johtokyvyn määrittämisessä kytketään kahden elektrolyytissä olevan metalli- tai grafiittielektrodin välille vaihtojännite ja mitataan tässä *johtokykykennossa* (kuva 1) kulkeva virta. Jännitteen ja virran suhde on elektrodien välisen aineen resistanssi.

$$R = \frac{U}{I} \quad (5)$$

R on resistanssi (Ω)

U on jännite (V)

I on virta (A)



Kuva 1. Johtokykykennon periaate.

Elektrodien välillä kulkeva virta ei riipu pelkästään elektrolyytin johtokyvystä, vaan myös elektrodien välisestä etäisyydestä, niiden pinta-alasta ja geometriasta eli *kennovakiosta*. Kennovakio on elektrodien etäisyyden suhde niiden pinta-alaan, sen arvo on yleensä välillä $0,01\text{--}50\text{ cm}^{-1}$, ja se valitaan yleensä sitä suuremmaksi, mitä suurempi on mitattava johtokyky. Käytännössä kennovakio määritetään standardielektrolyytillä, jonka *resistiivisyys* tunnetaan, joten kennon mittoja ja geometriaa ei tarvitse tietää tarkasti. Kennovakiosta ja resistanssista voidaan laskea näytteen resistiivisyys, jonka käänteisarvo taas on näytteen johtokyky eli konduktiivisuus.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{C}{R} \quad (6)$$

κ on johtokyky (S/m)

ρ on resistiivisyys (Ωm)

C on kennovakio (m^{-1})

Näytteen konduktiivisuudesta ja konsentraatiosta voidaan laskea kyseisen aineen *molaarinen konduktiivisuus* Λ_m ($\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$).

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (7)$$

Vahvoilla elektrolyyteillä molaarinen konduktiivisuus on vain heikosti riippuvainen konsentraatiosta ja noudattaa melko suurella tarkkuudella yhtälöä

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c} \quad (8)$$

sekä siitä edelleen kehitettyä *Onsagerin yhtälöä*

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - (A + B \cdot \Lambda_m^0)\sqrt{c} \quad (9)$$

joissa Λ_m^0 on molaarinen rajajohtokyky eli elektrolyytin johtokyky äärettömän laimeassa liuoksessa ja A , B ja K ovat elektrolyyttille ominaisia vakioita. Molaarinen rajajohtokyky voidaan laskea ionisten molaaristen rajajohtokykyjen summana:

$$\Lambda_m^0 = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_- \quad (10)$$

ν_+ ja ν_- ovat yhdestä elektrolyyttimoolista syntyvät kationien ja anionien moolimäärät

λ_+ ja λ_- ovat ionien molaariset rajajohtokyvyt

2.3 Hapen liukoisuus

Veteen liunneen hapen määrä on tärkeä, paitsi elämän ylläpitäjänä maapallon vesikehässä, myös lukuisissa bio- ja kemiantekniikan prosesseissa. Solunviljely- ja fermentointiprosesseissa, jäteveden puhdistuksessa ym. riittävä, mutta ei kuitenkaan liian korkea happipitoisuus on onnistuneen lopputuloksen edellytys. Energiantuotannon vesikiertopiireissä taas pyritään mahdollisimman alhaiseen happipitoisuuteen korroosion estämiseksi.

Hapen liukoisuus veteen riippuu pääasiallisesti kolmesta tekijästä:

- hapen osapaineesta
- veden lämpötilasta
- muiden veteen liuenneiden aineiden, esimerkiksi suolojen, sokereiden tai kaasujen määrästä.

Liukoisuuden paineriippuvuutta voidaan tarkastella *Daltonin osapainelain* valossa. Sen mukaan vakiotilavuuteen suljetun kaasuseoksen paine on komponenttien osapaineiden summa ja kunkin komponentin osapaine on se paine, jonka se aiheuttaisi ollessaan yksin samassa tilavuudessa. Daltonin laki yhdessä kaasujen yleisen tilanyhtälön kanssa osoittaa, että komponentin osapaine on verrannollinen sen ainemäärään seoksessa. Kun esimerkiksi veden läpi kuplitetaan kuivaa ilmaa, joka sisältää 20,95 % happea, liukenee veteen happea vain noin 21 % siitä määrästä, mikä liukenisi puhdasta happea kuplitettaessa. Hapen liukoisuus veteen, n. 8,2 mg/l 25 °C:n lämpötilassa ja 1 atm:n paineessa, on niin pieni, että sen voidaan katsoa noudattavan *Henryn lakia* eli olevan lineaarisesti verrannollinen kokonaispaineeseen. Henryn lain mukaan liunneen hapen määrä voidaan laskea hapen osapaineesta [4, s. 1]:

$$c_{O_2} = K_{H,cp} \cdot p_{O_2} \quad (11)$$

c_{O_2} on hapen konsentraatio vedessä (mol/m³)

$K_{H,cp}$ on Henryn vakio (hapelle $1,283 \cdot 10^{-5}$ mol/(m³·Pa) 25 °C:ssa)

p_{O_2} on hapen osapaine (Pa)

Henryn vakiolle ilmoitetaan erilaisia arvoja, jotka riippuvat kulloinkin käytetyistä paineen ja pitoisuuden yksiköistä sekä siitä, onko se laskettu paineen ja pitoisuuden suhteena vai päinvastoin. Atkins [7, s. 120] käyttää paineen yksikkönä torria ja määrittelee Henryn lain: *Liunneen, haihtuvan aineen B höyrynpaine on verrannollinen sen mooliosuuteen liuoksessa:*

$$p_B = x_B K_B \quad (12)$$

p_B on B:n höyrynpaine (Torr)

x_B on B:n mooliosuus

K_B on B:lle ominainen Henryn vakio (Torr)

Tietyissä tapauksissa Henryn vakiolla ei ole lainkaan yksikköä ja sen lukuarvo riippuu lähtöarvoissa käytetyistä yksiköistä, joten sen käytössä on noudatettava suurta huolellisuutta [5, s. 37].

Happimolekyylit sopivat vetysidoksilla toisiinsa liittyneiden vesimolekyylien välisiin tyhjiin tiloihin, mutta kun vesimolekyylien liike veden lämmitessä lisääntyy, tila niiden välissä käy ahtaammaksi ja happimolekyyliä sinkoutuu pois eli hapen liukoisuus veteen pienenee lämpötilan noustessa. Henryn vakio on lämpötilasta riippuvainen, kirjallisuusarvot on yleensä määritetty 25 °C:n lämpötilassa. Lämpötilariippuvuuden unohtaminen esimerkiksi prosessisuunnittelussa johtaa yleensä vakaviin ongelmiin jo 10 °C:n lämpötilaerolla.

Lämpötilan vaikutuksen laskemiseen on kehitetty monia laskentakaavoja, yksi niistä on *van 't Hoffin* yhtälö:

$$K_{H,cp}^T = K_{H,cp}^{T^\ominus} \cdot \exp \left[\left(\frac{\Delta H_{sol}}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus} \right) \right] \quad (13)$$

T on termodynaaminen lämpötila (K)

$K_{H,cp}^T$ on lämpötilassa T laskettu Henryn vakio (mol/(m³·Pa))

T^\ominus on standardilämpötila (298 K)

$K_{H,cp}^{T^\ominus}$ on standardilämpötilassa ilmoitettu Henryn vakio (mol/(m³·Pa))

ΔH_{sol} on liukenemisentalpia (J/mol)

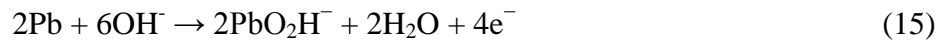
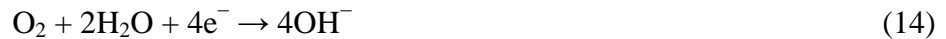
R on yleinen kaasuvakio (8,314 J/(K·mol))

Yhtälössä tehdään oletus, että ΔH_{sol} ei muutu lämpötilan muuttuessa. Tämä pätee tarpeeksi hyvin kapealla lämpötila-alueella, noin $\pm 20^\circ\text{C}$. [5, s. 36.] Hapelle $\left(\frac{\Delta H_{sol}}{R}\right)$:n arvo on noin 1700 K.

Muut veteen liuenneet aineet pienentävät hapen liukoisuutta, koska vesimolekyylien välistä tyhjää tilaa on vähemmän käytettävissä [4, s. 2].

Liunneen hapen mittauksissa yleisimmin käytettyjä antureita ovat joko galvaaniset tai polarografiset sähkökemialliset kennot, joista tässä työssä käytettiin ensin mainittua. Anturissa (kuva 2) on elektrolyytillä täytetty, membraanilla varustettu kärki (1), jonka sisällä ovat kato-

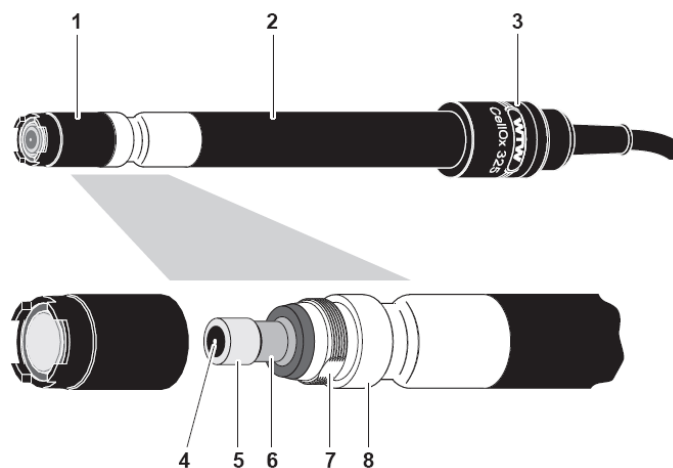
di (4) ja anodi (6). Näytteessä oleva happi diffundoituu membraanin läpi kennoon ja pelkistyy jalometallikatodilla kemiallisesti hydroksyyli-ioneiksi (yhtälö 14), jotka kulkevat lyijyanodille ja tapahtuu hapettumisreaktio (yhtälö 15).



Kokonaisreaktio on:



Tässä hapetus-pelkistysreaktiossa tapahtuva elektronien liike eli sähkövirta on suoraan verrannollinen näytteen happipitoisuuteen.



Kuva 2. Galvaanisen sähkökemiallisen kennon rakenne. 1 on elektrolyytillä täytetty membraanikärki, 2 on runko, 3 on johtimen liitos, 4 on jalometallikatodi, 5 on eriste, 6 on lyijyanodi, 7 on paineentasausyhde ja 8 on lämpötila-anturi [6, s. 4].

2.4 Redox-potentiaali

Redox-reaktio on reaktio, jossa alkuaine tai yhdiste hapettuu luovuttamalla yhden tai useamman elektronin toiselle alkuaineelle tai yhdisteelle, joka pelkistyy. Reaktiossa hapettuvaa ainetta kutsutaan pelkistimeksi ja pelkistyvää hapettimeksi. Redox-potentiaali kuvaa redox-parin hapettuneen muodon (yhtälö 17) taipumusta ottaa vastaan elektroneja ja pelkistyä eli toimia hapettimena: mitä positiivisempi redox-potentiaalın arvo on, sitä vahvempi hapetin on kyseessä.

Redox-reaktion yleinen muoto voidaan esittää seuraavalla tavalla:



Red_1 on aineen 1 pelkistynyt muoto

Ox_1 on aineen 1 hapettunut muoto

Red_2 on aineen 2 pelkistynyt muoto

Ox_2 on aineen 2 hapettunut muoto

$\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ on aineen 1 redox-pari

$\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ on aineen 2 redox-pari

m ja n ovat aineiden suhteelliset moolimäärät

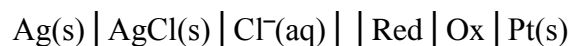
Redox-reaktio voidaan jakaa kahdeksi redox-puolireaktioksi:



m ja n ovat siirtyneiden elektronien lukumäärät

$E_{\text{Ox/Red}}^\ominus$ on redox-parin standardipotentiaali [7, s. 109–111.]

Redox-elektrodilla tarkoitetaan yleensä järjestelyä, jossa inertti metalli, esimerkiksi Pt, muodostaa sähköisen kontaktin liuokseen, joka sisältää aineen kahta hapetusastetta. Vertailuelektrodina AgCl/Ag-elektrodi on käyttökelpoinen. Esimerkiksi tässä työssä tehtyihin redox-potentiaalimittauksiin käytetty kenno esitetään seuraavasti:



AgCl/Ag -vertailuelektrodin potentiaali E eri lämpötiloissa ja erilaisilla täyttöliuoksen konsentraatioilla voidaan laskea Nernstin yhtälöllä:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad (20)$$

E^\ominus on standardipotentiaali

R on kaasuvakio (8.3144 J/K)

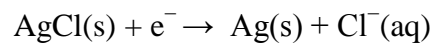
T on absoluuttinen lämpötila (K)

ν on siirtyvien elektronien lukumäärä

F on Faradayn vakio (96485 C)

Q on reaktio-osamäärä

Puolireaktion

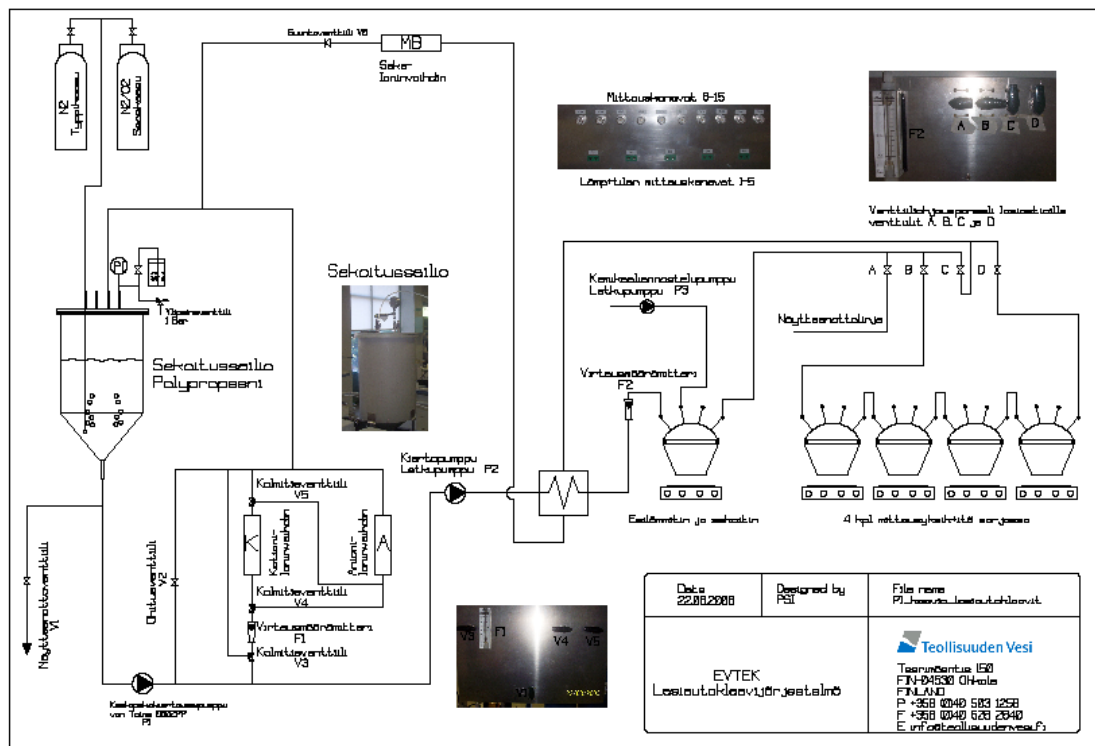


reaktio-osamäärän lausekkeessa molempien kiinteiden aineiden aktiivisuus on 1, joten reaktio-osamäärän arvo on sama kuin Cl^- -ionin aktiivisuus ja likimain sama kuin Cl^- -ionin konsentraatio.

3 Laitteisto ja mittaukset

3.1 Veden puhdistus ja kierrätys sekä kemikaalien annostelu

Työssä käytettiin Teollisuuden Vesi Oy:n kokoamaa vesikiertolaitteistoa, joka koostuu varastosäiliöstä, ioninvaihtimista ja mittauskennoista sekä näiden välisistä putkistoista pumppuihin ja venttiileihin. Laitteiston PI-kaavio on esitetty kuvassa 3 ja liitteessä 6. Varastosäiliöön lisätty vesijohtovesi voidaan puhdistaa kierrättämällä sitä keskipakopumpulla (von Taine 0502 PP) kationin- ja anioninvaihtimien (Orwa MPS-007 ja MPH-007) kautta. Puhdistettua vettä voidaan johtaa letkupumpulla (Watson Marlow 520 S) mittauskennojen läpi ja ohjata se sitten joko viemäriin tai takaisin varastosäiliöön mixed bed -ioninvaihtimen (Orwa BB20-IRA900CI) läpi.



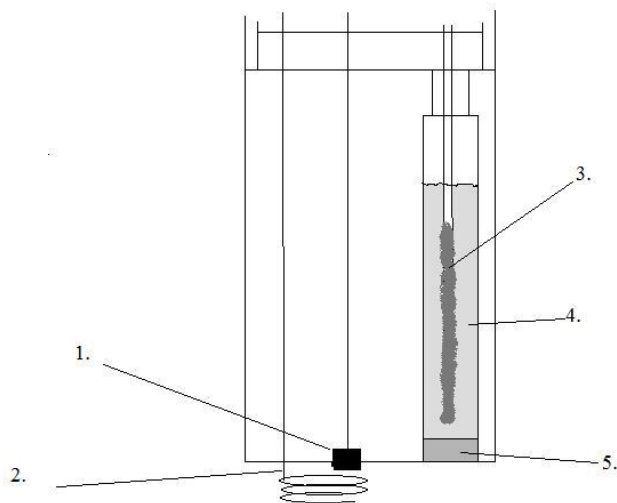
Kuva 3. Vesikiertolaitteiston PI-kaavio.

Neljä mittauskennoa ja niitä edeltävä esisekoituskenno ovat hioskansilla suljettuja lasiastioita, joiden tilavuus on $2,85 \text{ dm}^3$. Kansissa on yhteet nesteen tulo- ja poistoletkuille sekä mittausantureille. Kennot on sijoitettu lämmitettävien magneettisekoittimien (Schott SCR) päälle. Lämmitystä ohjataan kuhunkin kennoon (pois luettuna esisekoituskenno) sijoitetulla Pt-100-anturilla. Esisekoituskennoon voidaan annostella letkupumpulla (Rietschle Thomas SR 25) nestemäisiä kemikaaleja tai liuoksia. Veteen voidaan myös liuottaa kaasuja kuplittamalla niitä varastosäiliöön sijoitettavan sintterin läpi.

3.2 Mittauslaitteisto

Mittalaitteina ovat Schott Handylab -sarjan mittarit, pH-mittauksiin malli pH 11 varustettuna Schott BlueLine 14 pH -anturilla, johtokyky mittauksiin malli LF 12 varustettuna Schott LF 613 T -anturilla ja happipitoisuuden mittauksiin malli Ox 12 varustettuna WTW CellOx 325 -anturilla.

Redox- ja korroosipotentiaalien mittauksiin tarkoitettu yhdistelmäanturi on rakennettu koululla. Vertailuelektrodina on AgCl/Ag-elektrodi 0,3 M KCl-täyttöliuoksella. Redox-potentiaalin mittauksia varten anturissa on inertti Pt-elektrodi ja ruostumattoman teräksen korroosipotentiaalin mittauksia varten teräselektrodi (EN X5CrNi8-10, ASTM 304). Elektrodit on sijoitettu muoviseen lieriöön, johon on tehty Pt-langalle ja teräselektrodin johtimelle läpiviennit sekä Ag/AgCl-elektrodille kammio, joka on alapäästään suljettu huokoisella sintterillä. Lieriö on asennettu puristussoviteella anturin runkona olevan muoviputken päähän ja elektrodien johtimet ulottuvat putken toiseen päähän, missä niihin voidaan kytkeä potentiometrin johtimet. Anturin alaosa on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Redox- ja korroosiopotentiaalien mittausanturin kaaviokuva: 1. on teräselektrodi, 2. on Pt-lanka, 3. on AgCl:lla pinnoitettu Ag-lanka, 4. on 0,3M KCl-täyttöliuos ja 5. on huokoinen sintteri.

Mittarit, redox-anturi ja kennoihin sijoitetut CrAl-lämpöparit on yhdistetty Agilent 34970A Data Acquisition Switch Unit -laitteeseen, jonka kautta mittausdata voidaan tallentaa Agilent BenchLink -ohjelmalla PC-tietokoneelle.

3.3 Mittaukset

Ensimmäisten mittausten tarkoituksena oli perehtyä laitteiston ominaisuuksiin ja suorituskykyyn. Opiskelijoilla on yleensä käytettävissään neljästä viiteen oppituntia kunkin harjoitustyön laboratoriomittausten tekemiseen, joten oli tarpeen selvittää, kuinka nopeasti olosuhteet mittauskennoissa stabiloituvat riittävästi parametrien muuttamisen jälkeen. Mittauksia tehtäessä vedenpuhdistuslaitteet eivät olleet käytettävissä, joten varastosäiliötä täytettiin ionivaihdetulla vedellä ja virtaus ohjattiin mittauskennojen jälkeen viemäriin.

Jälkimmäiset mittaukset tehtiin laadittujen työohjeiden mukaisesti, niistä tehdyt kuvaukset ja arviot ovat mallityöselostuksissa (liitteet 3 ja 4).

3.3.1 Elektrolyyttiliuosten johtokyvyn ja pH:n mittaus

Mittauksia tehtiin eri tilavuusvirroilla ja kemikaalisyötöillä. Syötettävät kemikaalit olivat heikon elektrolyytin (etikkahappo) ja vahvan elektrolyytin (natriumkloridi) vesiliuoksia. Mittaukset aloitettiin pienimmillä tilavuusvirroilla ja kemikaalisyötöillä, johtokyvyn ja pH:n muutosta seurattiin minuutin välein. Taulukoissa 1 ja 2 on esitetty heikosta elektrolyytistä tehtyjä mittauksia ja MatLab-ohjelmalla (katso kohta 3.5) myöhemmin laskettuja konsentraatioita vastaavilla ajanhetkillä. Kierrätyksen tilavuusvirta oli 200 ml/min ja 1M etikkahapon syötön tilavuusvirta 9 ml/min, joten kiertoon tulevan liuoksen konsentraatio oli

$$c = (1 \text{ mol/l} \cdot 0,009 \text{ l/min}) / (0,2 \text{ l/min} + 0,009 \text{ l/min}) = 0,043 \text{ mol/l}$$

Taulukossa 1 on esitetty mitatut johtokyvyn arvot ja niistä kaavalla 21 lasketut happovakion arvot.

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (21)$$

α on dissosioitumisaste (Λ_m / Λ_m^0)

Λ_m on laskettu kaavalla (7), Λ_m^0 :n arvona on käytetty 0,03905 Sm²/mol [8, s. 189].

Taulukko 1. Heikon elektrolyytin johtokykyntaustuloksia ja laskettuja K_a -arvoja.

t (min)	c (mol/m ³)	κ (S/m)	K_a (mol/m ³)
5	2,3	0,00730	$1,65 \cdot 10^{-2}$
10	7,2	0,01407	$1,90 \cdot 10^{-2}$
15	13,0	0,01910	$1,91 \cdot 10^{-2}$
20	18,5	0,0231	$1,95 \cdot 10^{-2}$
25	23,5	0,0260	$1,94 \cdot 10^{-2}$
30	27,8	0,0283	$1,94 \cdot 10^{-2}$
35	31,3	0,0300	$1,93 \cdot 10^{-2}$
40	37,0	0,0321	$1,87 \cdot 10^{-2}$
45	47,3	0,0359	$1,82 \cdot 10^{-2}$
50	58,8	0,0403	$1,84 \cdot 10^{-2}$
55	69,6	0,0443	$1,88 \cdot 10^{-2}$
60	78,9	0,0476	$1,91 \cdot 10^{-2}$
64	85,2	0,0497	$1,93 \cdot 10^{-2}$
		ka.	$1,88 \cdot 10^{-2}$

Taulukossa 2 on esitetty mitatut sekä laskettua konsentraatiota vastaavat teoreettiset pH-arvot, jotka on laskettu kaavalla:

$$pH = -\log_{10}((c \cdot K_a)^{0,5}) \quad (22)$$

c on laskettu konsentraatio (mol/l)

K_a on etikkahapon happovakio ($1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

pH:n määritelmän (kaava 1) mukaan kaavassa 22 termi $(c \cdot K_a)^{0,5}$ vastaa vetyioniaktiivisuutta, joka voidaan korvata perustyöskentelyssä vetyionin moolisella konsentraatiolla. Tasapainotilassa, kun osa etikkahaposta on dissosioitunut, vety- ja asetaatti-ionien konsentraatioita voidaan merkitä x :llä, jolloin dissosioitumattoman hapon konsentraatio on $c - x$. Happovakio K_a ilmoittaa tuotteiden konsentraatioiden tulo suhteen lähtöaineen konsentraatioon: $K_a = (x \cdot x)/(c - x)$. Koska heikon hapon dissosioitumisaste on hyvin pieni, x on paljon pienempi kuin c , joten voidaan tehdä oletus $(c - x) = c$. Tällöin $K_a = x^2/c$ ja $x = (c \cdot K_a)^{0,5}$. Tällä laskutavalla päästään korkeintaan yhden desimaalin tarkkuuteen, koska ionien välisiä vuorovaikutuksia ei voida ottaa huomioon. [8, s. 171.]

Taulukko 2. Heikon elektrolyytin mitattuja ja teoreettisia pH-arvoja eri konsentraatioilla.

t (min)	c (mol/m ³)	pH	laskettu pH
5	0,3	4,33	4,1
10	1,6	3,97	3,8
15	4,3	3,69	3,6
20	7,9	3,51	3,4
25	12,0	3,40	3,3
30	16,2	3,33	3,3
35	20,4	3,28	3,2
40	24,7	3,24	3,2
45	30,4	3,21	3,1
50	37,9	3,16	3,1
55	46,7	3,12	3,0
60	55,8	3,08	3,0
64	63,0	3,05	3,0

Vahvan elektrolyytin mittauksissa kierron tilavuusvirta oli 200 ml/min ja 1 M NaCl-liuoksen syötön tilavuusvirta 3,3 ml/min. Kiertoan tulevan liuoksen konsentraatio oli siis:

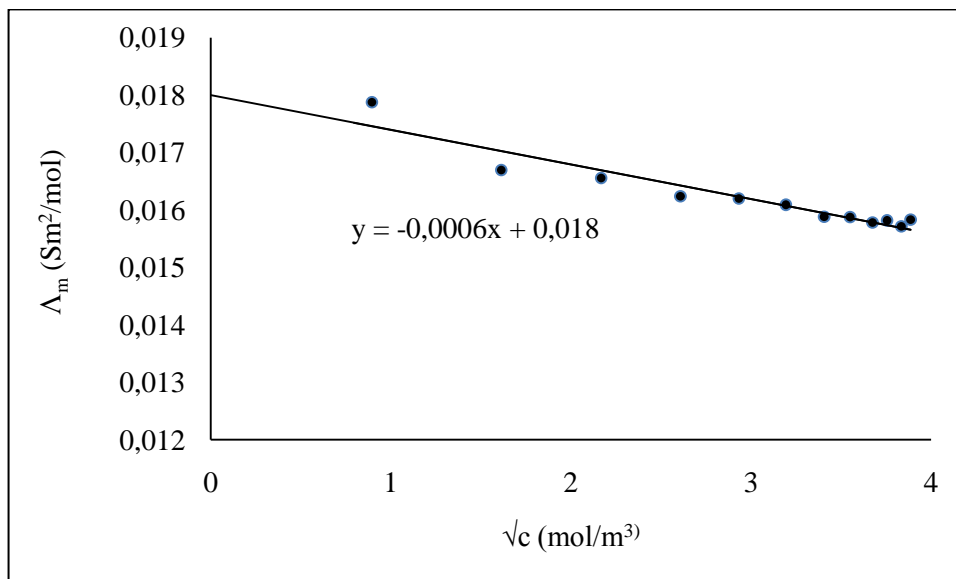
$$c = (1 \text{ mol/l} \cdot 0,0033 \text{ l/min}) / (0,2 \text{ l/min} + 0,0033 \text{ l/min}) = 0,016 \text{ mol/l}$$

Taulukossa 3 on esitetty vahvasta elektrolyytistä tehtyjen mittausten tuloksia ja laskettuja konsentraation arvoja sekä näistä kaavalla 7 laskettuja molaarisen johtokyvyn arvoja.

Taulukko 3. Vahvan elektrolyytin mittaustuloksia ja niistä laskettuja molaarisen johtokyvyn arvoja.

t , min	c , mol/m ³	κ , S/m	Λ_m , Sm ² /mol
5	0,8	0,0143	0,0179
10	2,6	0,0434	0,0167
15	4,7	0,0778	0,0166
20	6,8	0,1104	0,0162
25	8,6	0,1393	0,0162
30	10,2	0,1641	0,0161
35	11,6	0,1842	0,0159
40	12,6	0,2000	0,0159
45	13,5	0,2130	0,0158
50	14,1	0,2230	0,0158
55	14,7	0,2310	0,0157
60	15,1	0,2390	0,0158

Kuvassa 5 molaarisen johtokyvyn arvot on esitetty konsentraation neliöjuuren funktiona. Yhtälöiden 8 ja 9 mukaan aineistoon sovitetun suoran ja pysty akselin leikkauspiste (0,018 Sm²/mol) kuvaa molaarista rajajohtokykyä, jonka kirjallisuusarvo on 0,0127 Sm²/mol [8, s. 189.]



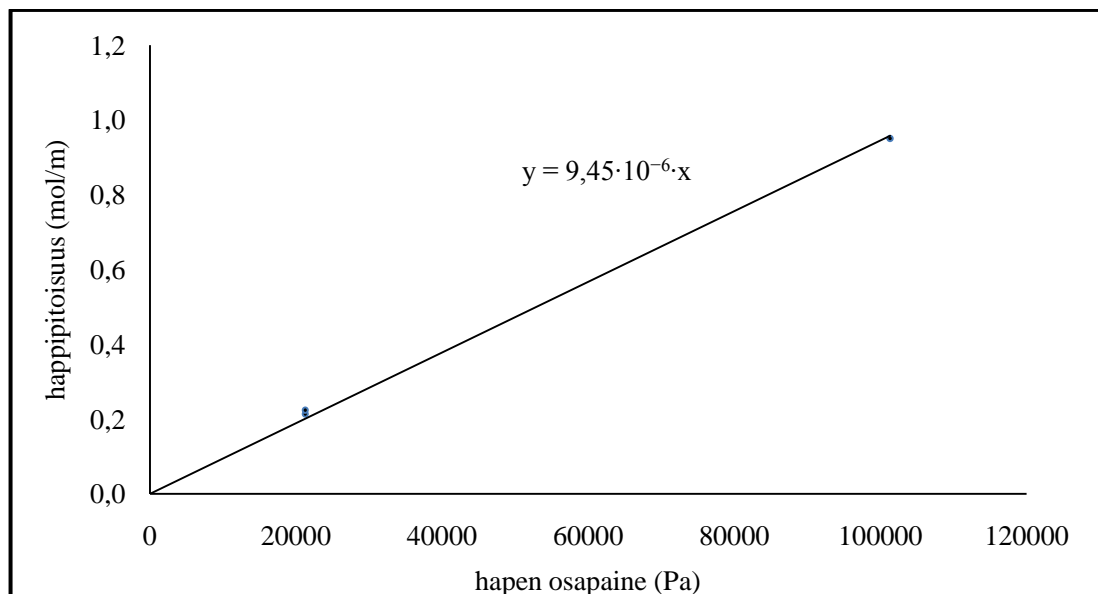
Kuva 5. Vahvan elektrolyytin molaarinen johtokyky konsentraation neliöjuuren funktiona.

3.3.2 Hapen osapaineen vaikutus veden happipitoisuuteen

Osapaineen vaikutusta kaasun liukoisuuteen tutkittiin kuplittamalla varastosäiliössä olevaan veteen vuoroin typpeä, ilmaa ja happea. Säiliö oli suljettu kannella, joten kuplitettava kaasu syrjäytti muut kaasut veden yllä olevasta kaasutilasta ja pääsi purkautumaan kannessa olevasta yhteestä ulos. Säiliössä vallitsi siis sama kokonaispaine kuin sen ulkopuolella. Tilavuusvirta mittauskennojen läpi oli 200 ml/min. Tulokset on esitetty taulukossa 4 ja kuvassa 6, jossa mittausdataan sovitetun, origon kautta pakotetun suoran kulmakertoimen vastaa Henryn vakiota. Kirjallisuusarvoa pienempi liuenneen hapen konsentraatio alkutilanteessa saattaa johtua siitä, että mittauksissa käytettiin äskettäin puhdistettua vettä ja ioninvaihtohartsit alentavat myös veden happipitoisuutta [9].

Taulukko 4. Kaasukuplituksen vaikutus veden happipitoisuuteen.

kuplitettava kaasu	kuplitusaika (min)	hapen osapaine (Pa)	happipitoisuus (g/m ³)	$K_{H,cp}$ (mol/m ³ ·Pa)	teor. $K_{H,cp}$ (mol/m ³ ·Pa)
alkutilanne	0	21278	7,16	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$
typpi	47	0	0,76	-	-
ilma	65	21278	6,82	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$
happi	65	101325	30,4	$9,38 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$



Kuva 6. Henryn vakion arvioiminen mittausdataan sovitetun suoran kulmakertoimen avulla.

3.3.3 Lämpötilan vaikutus veden happipitoisuuteen

Lämpötilan vaikutusta hapen liukoisuuteen tutkittiin noin viiden asteen välein, huoneenlämmöstä alkaen 50 °C:seen saakka. Kiertoveden tilavuusvirtaukseksi valittiin 50 ml/min. Kävi ilmi, että kiertoveden lämpötilan vakiintuminen tiettyyn arvoon vaatii hienovaraista lämmitystehon säätöä ja pitkiä odotusaikoja, mikä ei sovi oppilastöiden rajalliseen työaikaan. Lisäksi huomattiin lämpötilan ollessa 43 °C, että happianturin membraanin pinnalle oli kerääntynyt kaasukuplia, jotka todennäköisesti olivat aiheuttaneet virhettä mittaustuloksiin. Mittaukset tehtiin uudelleen siten, että ei pyritty tiettyyn lämpötilan asetusarvoon vaan odotettiin lämmitystehon lisäämisen jälkeen lämpötilan vakiintumista ja kirjattiin se sekä sitä vastaava happipitoisuus. Anturia napauteltiin kynnellä kaasukuplien kerääntymisen estämiseksi. Tulokset on esitetty taulukossa 5, hapen osapaineena on käytetty arvoa 21278 Pa.

Taulukko 5. Lämpötilan vaikutus veden happipitoisuuteen.

lt:n asetusarvo (°C)	lämpötila (°C)	lämmitys-aika (min)	happipitoisuus (mg/l)	$K_{H,cp}$ (mol/m ³ ·Pa)	teor. $K_{H,cp}$ (mol/m ³ ·Pa)
ei lämmitystä	21,0	0	6,91	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$
30	26,1	60	6,78	$9,96 \cdot 10^{-6}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$
40	31,9	60	6,64	$9,75 \cdot 10^{-6}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$

3.4 Happipitoisuuden vaikutus redox-potentiaaliin

Ennen kuin redox-anturi asennettiin kennoon, sillä tehtiin mittauksia vesinäytteistä, joihin oli kuplitettu typpeä, happea ja paineilmaa. Ennen jokaista mittausta anturin Pt-lanka puhdistettiin väkevällä typpihapolla. Mittaustulokset ovat taulukossa 6, ensin mittarin näyttämät, sitten standardivetyelektrodiin suhteutetut redox-potentiaalin arvot, joiden laskentaan tarvittava korjaustekijä eli vertailuelektrodin potentiaali laskettiin yhtälöllä 20:

$$E = 0,22V - (8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}) / (1 \cdot 96485 \text{ Cmol}^{-1}) \cdot \ln 0,3 = 0,25V$$

Lopuksi taulukossa on esitetty arvio liuenneen hapen osuudesta kokonaispotentiaaliin, missä on oletettu, että happi saadaan syrjäytettyä täydellisesti typpikuplituksella.

Taulukko 6. Kaasukuplituksen vaikutus veden redox-potentiaaliin.

	H ₂ O, N ₂	H ₂ O,	H ₂ O, O ₂
<i>E</i> vs. Ag/AgCl,	452	556	597
<i>E</i> vs. SHE, mV	702	806	847
<i>E</i> (O ₂), mV	0	104	145

Anturia käytettäessä havaittiin, että vertailuelektrodin täyttöliuos valuu huokoisen sintterin läpi ja elektrodi tyhjenee muutamassa vuorokaudessa, mikäli anturia säilytetään kuivana mitausten välillä. Täyttöliuoksen lisääminen on varsin työlästä. Se tehdään irrottamalla sintteri, esimerkiksi kiertämällä siihen ruuvi, josta vetämällä sintteri irtoaa. Liuoksen lisäämisen jälkeen aukko suljetaan uudella sintterillä. Liuoksen valuminen voidaan ehkäistä säilyttämällä anturia siten, että sen pää on upotettuna, mieluiten täyttöliuokseen.

Kun anturin mittauspää irrotetaan runkoputkesta huoltotoimia varten, kannattaa kohdistaa mahdollisimman vähän räsytystä platinalangan ja siihen juotetun kuparijohtimen liitokseen. Platinan juottaminen tavallisella pehmytjuotteella on vaikeahkoa eikä liitos kestä mekaanista räsytystä.

Anturi asennettiin mittauskennoon tekemällä muoviseen hioskorkkiin anturin runkoputken kokoinen aukko. Liitos tiivistettiin PTFE-teipillä ja Parafilm-kalvolla, mutta käytössä liitos alkoi korjauksista huolimatta jonkin ajan kuluttua vuotaa. Liimaliitos voisi olla tiiviimpi, mutta sitä ei haluttu vielä kokeilla, koska se estäisi anturin upotussyvyyden muuttamisen kennossa. Mittausten tarkkuuden kannalta voisi olla parasta sijoittaa anturi mahdollisimman syväälle, lähelle sekoitinta. Kasvava hydrostaattinen paine voisi kuitenkin aiheuttaa vuotoja rungon sisään. Anturin pään läpivientien tiivistystä jouduttiin korjaamaan jo minimiupotussyvyydellä.

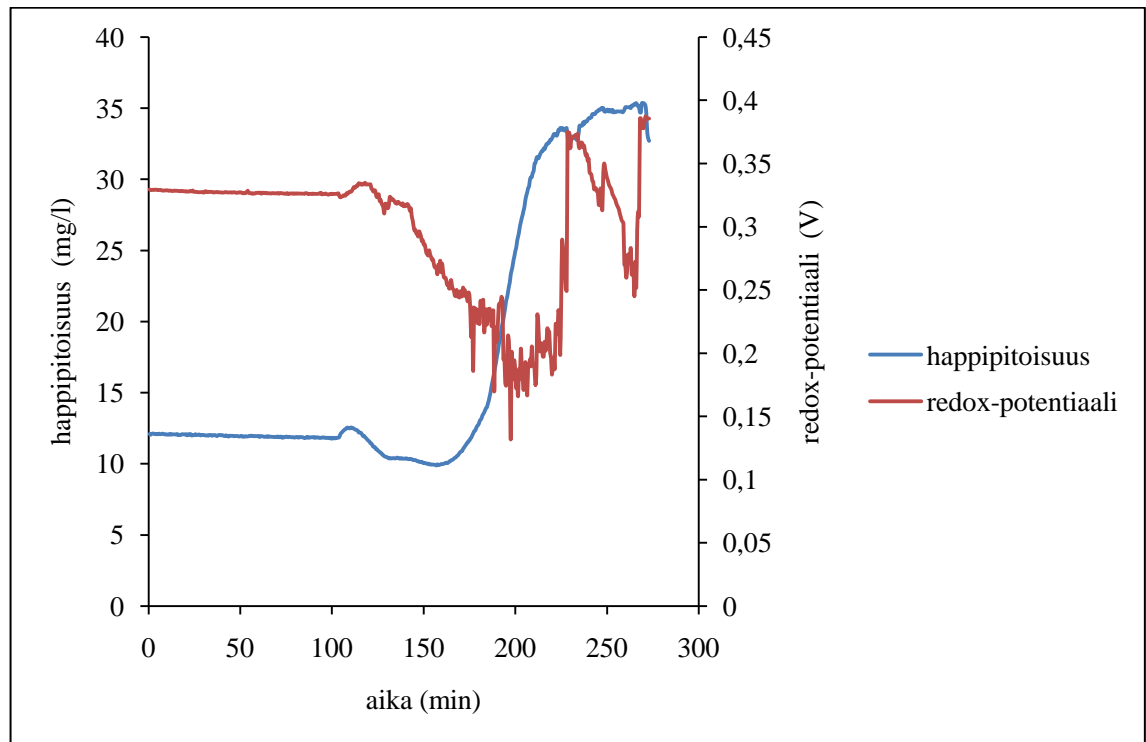
Kennossa suoritetuista redox-potentiaalin mittauksista saadut tulokset olivat epämääräisiä. Niistä pystyi kuitenkin tekemään johtopäätöksen, että sen hetkiselällä laitteiston kokoonpanolla redox-potentiaalin mittauksiin vaikuttivat ainakin seuraavat tekijät:

- Nestevirtaus mittauskennossa. Nesteen sekoittamisella taas ei näytä olevan vaikutusta.
- Jonkinlaisen kerroksen muodostuminen platinalankaan. Nesteen sekoittaminen ei pysy sitä poistamaan, kun taas anturin nostaminen hetkeksi ylös nesteestä korjaa asiaa ainakin jossakin määrin.

Taulukossa 7 on selostettu olosuhteita ja tehtyjä havaintoja sekä esitetty niiden vaikutus happipitoisuuteen ja redox-potentiaaliin. Kuvassa 7 mittaustulokset on esitetty graafisesti.

Taulukko 7. Havaintoja happipitoisuuden ja redox-potentiaalin määrittämisestä.

aika (min)		O ₂ , (mg/l)	redox- pot. (mV)
0	Anturi ollut mittauskennossa puhtaassa vedessä n. viikon. Sekoitus kytkettiin päälle, varastosäiliössä aloitettiin happikuplitus, virtaus 0 ml/min.	10,4	320
105	Virtaus asetettiin arvoon 400 ml/min.	10,4	310
160		9,4	250
220	Veden happipitoisuus kennossa on noussut, mutta redox-potentiaali laskenut.	33,2	220
225	Virtaus asetettiin arvoon 0 ml/min.	33,5	290
230	Virtauksen suunta käännettiin takaisin varastosäiliöön ja asetettiin arvoon 200 ml/min.	32,4	375
235–270	Virtaus asetettiin arvoon 0 ml/min.	35,2	370→250
270	Anturi nostettiin ilmaan ja asetettiin takaisin kennoon.	35,1	370



Kuva 7. Redox-anturin kokeilu: redox-potentiaalin riippuvuus veden happipitoisuudesta.

3.5 Mittaustuloksista tehdyt johtopäätökset

Mittauksia tehtäessä havaittiin, että mitattavien suureiden arvot kennoissa muuttuivat varsin hitaasti eivätkä asettuneet vakiintuneelle tasolle oppilastöiden luonteen kannalta kohtuulliseksi katsottavassa ajassa. Tämän pääteltiin johtuvan siitä, että kiertoon syötettävän kemikaalin konsentraatiot kennoissa lähestyvät asymptoottisesti lopullista arvoa, kun osa kemikaalista poistuu jatkuvasti poistovirtauksen mukana. Luonnollisesti konsentraation muutos on sitä hitaampi, mitä kauempana kenno on kemikaalin syöttökohdasta.

Työssä haluttiin tehdä vertailuja johtokyky- ja pH-mittausten välillä, mutta koska anturit oli sijoitettu eri kennoihin, mittaustulokset eivät olleet sinänsä vertailukelpoisia. Koska oppilastöihin haluttiin myös sisällyttää laskutehtäviä, joissa käytettäisiin alkuarvoina eri konsentraatioita vastaavia mittaustuloksia, katsottiin, että on tiedettävä syötettävän kemikaalin konsentraatio kussakin kennossa eri ajan hetkillä.

Konsentraatioiden laskentaan aiottiin ensin käyttää Laplace-muunnosta, mutta koska kemian tekniikan koulutusohjelmaan ei kuulu opintojaksoa, jossa siihen perehdyttäisiin tarpeeksi sy-

vällisesti, päätettiin käyttää numeerista ratkaisumenetelmää. Ongelma voidaan ratkaista esimerkiksi MatLab-ohjelmistolla, kun se esitetään lineaarisena differentiaaliyhtälöryhmänä:

$$\begin{cases} c'_1 = s \cdot c_0 - s \cdot c_1 \\ c'_2 = s \cdot c_1 - s \cdot c_2 \\ c'_3 = s \cdot c_2 - s \cdot c_3 \\ c'_4 = s \cdot c_3 - s \cdot c_4 \\ c'_5 = s \cdot c_4 - s \cdot c_5 \end{cases} \quad (23)$$

c'_{1-5} on konsentraation muuttumisnopeus kennoissa 1–5, (mol/l·min)

s on tilavuusnopeus (min^{-1})

c_{0-5} on konsentraatio tulovirtauksessa ja kennoissa 1–5, (mol/l)

Tilavuusnopeus saadaan jakamalla kulloisenkin tulovirtauksen (kiertovirtaus ja syöttövirtaus) tilavuusvirta mittauskennon tilavuudella. Yhtälöryhmä voidaan kirjoittaa matriisimuodossa:

$$\begin{bmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ c'_3 \\ c'_4 \\ c'_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ s & -s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & s & -s & 0 & 0 \\ 0 & 0 & s & -s & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s & -s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} s \cdot c_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (24)$$

Tämä voidaan kirjoittaa:

$$c' = Ac + b \quad (25)$$

$$c' \text{ on } \begin{bmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ c'_3 \\ c'_4 \\ c'_5 \end{bmatrix}$$

$$A \text{ on } \begin{bmatrix} -s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ s & -s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & s & -s & 0 & 0 \\ 0 & 0 & s & -s & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s & -s \end{bmatrix}$$

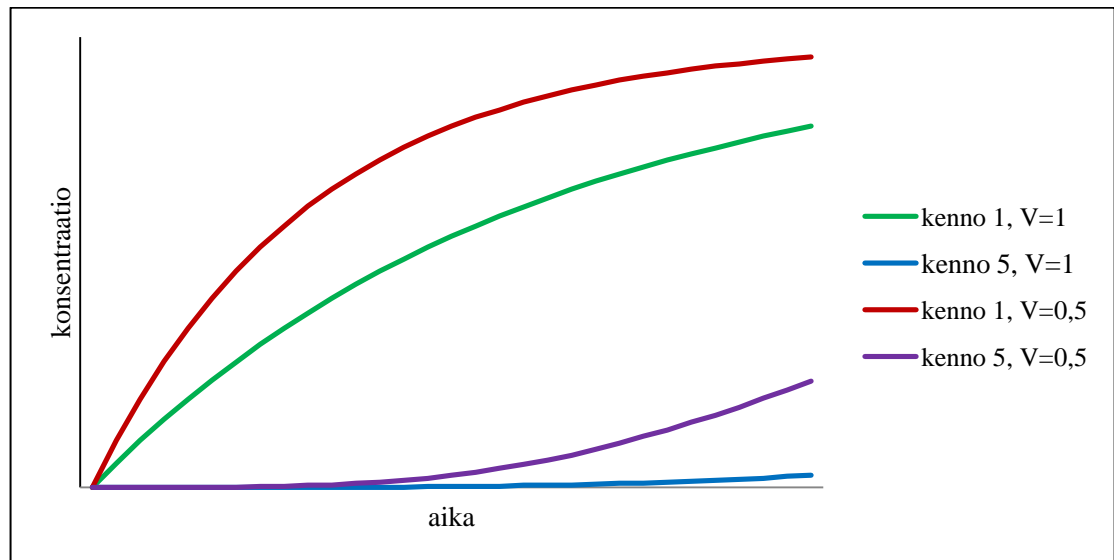
$$c \text{ on } \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{bmatrix}$$

$$b \text{ on } \begin{bmatrix} s \cdot c_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Liitteessä (5) on esimerkki MatLab-ohjelmasta, jolla konsentraatiot kennoissa voidaan laskea.

Numeerisen ratkaisumenetelmän käyttö edellyttää, että menetelmä ja ohjelmiston toiminta on jo käyty läpi matematiikan kurssilla, toisaalta se myös tarjoaa mahdollisuuden yhdistää eri kurssien aihepiirejä opiskelijoiden kannalta mielenkiintoisella tavalla. Sopivalla kurssien ajoituksella konsentraatioiden laskentaan soveltuvan MatLab-ohjelman tekemisen voisi sisällyttää harjoitustyönä matematiikan kurssiin [10.]

MatLab-ohjelma antaa mahdollisuuden arvioida muun muassa sitä, miten kennojen tilavuuden muuttaminen vaikuttaisi konsentraatioiden muuttumisnopeuteen. Kuvassa 6 on esitetty kennojen nestetilavuuden puolittamisen vaikutus, kun kierrätyksen tilavuusvirtaus ja syötettävän kemikaalin konsentraatio pysyvät samoina. Kuvan selvyyden vuoksi vertailuun on otettu vain kennot 1 (esisekoitus) ja 5 (redox-potentiaali). Kuvasta havaitaan, että varsinkin linjassa viimeisenä sijaitsevassa redox-potentiaalikennoissa nestetilavuuden puolittamisen vaikutus konsentraation muutosnopeuteen olisi merkittävä ja sen pienentäminen tarvittaessa esimerkiksi jonkinlaisilla täytekkapaleilla toisi huomattavaa ajan ja reagenssien säästöä. Mikäli kennojen tilavuutta muutettaisiin, ne täytyisi kuitenkin pitää keskenään samankokoisina, jotta konsentraatioiden laskenta työssä kehitetyllä ohjelmalla onnistuu.



Kuva 6. Konsentraatioiden muuttumisnopeuden riippuvuus nestetilavuudesta kennoissa 1 ja 5.

Koska konsentraatiot kennoissa muuttuvat hitaasti, kestää myös kennojen huuhtelu mittausten jälkeen suurellakin vesivirtauksella niin kauan, että yhden laboriotyökerran aikana voidaan tehdä mittauksia vain yhdestä kemikaalista, tässä tapauksessa joko vahvasta tai heikosta elektrolyytistä. Kennojen huuhteluun kuluva aika voidaan laskea MatLab-ohjelmalla, taulukossa 7 on esitetty laskennalliset huuhteluajat t_h kahteen puhtausasteeseen, $c < 0,001$ mol/l ja $c < 0,0001$ mol/l, tilavuusvirralla 600 ml/min.

Taulukko 7. Esimerkki kennojen puhtaiksi huuhtelun vaatimasta ajasta.

kenno	esisekoitus	johtokyky	pH	O ₂ -pit.	redox-pot.
c_0 , mol/l	0,0980	0,0743	0,0488	0,0285	0,0150
t_h , min ($c < 0,001$)	22	32	40	48	55
t_h , min ($c < 0,0001$)	35	47	56	65	73

Happipitoisuusmittausten jälkeen kennot ovat puhtaat, mutta varsinkin osapaineen vaikutusta käsittelevässä työssä mitattavat suureet muuttuvat niin hitaasti, että nämäkin mittaukset on hyvä jakaa eri työkerroille. Töihin sisältyy paljon odottelua, joten niiden ohella voisi tehdä johonkin muuhun harjoitustyöhön liittyviä mittauksia. Osapaineen vaikutusta tutkivassa työssä mittaustuloksia ei voida mitenkään laskennallisesti todentaa. Mittauskennossa olevan veden happipitoisuutta ei voida laskea, koska varastosäiliöstä lähtevän veden happipitoisuutta ei

mitata, eikä siitä olisikaan hyötyä, koska rajoitetun ajan takia kiertovirtausta ei voida pysäyttää kaasujen vaihdon ajaksi, vaan kiertoveden happipitoisuus muuttuu portaattomasti.

Näiden johtopäätösten perusteella laadittiin harjoitustyöohjeet (liitteet 1–2), joiden mukaisesti tehtiin mittaukset ja kirjoitettiin mallityöselostukset (liitteet 3–4). Ne herättivät myös ajatuksia siitä, millaisilla muutoksilla laitteiston toimintaa voitaisiin kehittää:

- Paluuvirtauslinjassa olevan ioninvaihtimen rajallista kapasiteettia voidaan säästää ohjaamalla väkevät liuokset viemäriin. Tätä helpottaisi linjaan asennettu kolmitieventtiili.
- Mittauskennot olisi hyvä voida tyhjentää letkulinjan kautta niiden nopeamman huuhtelun mahdollistamiseksi sekä leväkasvun ehkäisemiseksi pidempien seisokkien aikana. Tämä edellyttäisi imun järjestämistä poistolinjaan, poistoletkujen ulottamista lähelle kennojen pohjaa ja korvausilmayhteen lisäämistä esisekoituskennoon.
- Kaasukuplituksen järjestäminen suoraan mittaus- tai esisekoituskennoon nopeuttaisi osapaineen vaikutuksen mittauksia ja säästäisi kaasuja, mutta koska ainoa poistumistie kaasulle olisi vesilinjan kautta, virheet kaasun virtauksen säädössä voisivat aiheuttaa äkillisen paineen nousun kennossa, mikä saattaisi johtaa letkujen ja antureiden sinkoutumiseen pois paikoiltaan, nesteen roiskumiseen ja jopa vaaratilanteisiin.
- Mittauskennojen nestetilavuuden pienentäminen toisi ajan ja reagenssien säästöä. To-teutustapoina voisivat tulla kysymykseen jonkinlaiset täytekappaleet, mikäli ne eivät häiritse sekoittimien toimintaa. Mikäli kennoja vaihdettaisiin pienemmiksi, tulee kysymykseen korkeuden pienentäminen, halkaisijasta tuskin pystytään tinkimään lukuisien läpivientien vuoksi.
- Redox-anturin kehittämisessä kannattaisi kokeilla kaupallisesti valmistetulla referenssielektrodilla, onko epävakaa toiminnan syy AgCl/Ag-elektrodissa, esimerkiksi sen nesteliitoksena käytetyssä sintterissä ja sen tiivistyksessä anturin runkoon.

Lähteet

1. pH theory and practice. (WWW-dokumentti.) Radiometer Analytical SAS. <http://www.radiometer-analytical.com/pdf/ph_theory.pdf>. Luettu 10.10.2009.
2. Mendham, J., Denney, R. C., Barnes, J. D. & Thomas, M.J.K.: Vogel's Quantitative Chemical Analysis. 6th ed. New York: Prentice Hall, 2000.
3. Conductivity theory and practice. (WWW-dokumentti.) Radiometer Analytical SAS. <www.radiometer-analytical.com/pdf/meterlab/Conductivity_Theory_and_Practice_en.pdf>. Luettu 10.10.2009.
4. Dissolved oxygen sensor primer. (WWW-dokumentti.) Finesse, LLC. <finesse.com/files/pdfs/app-tech-notes/Finesse.TruDO.primer.ApNote.pdf>. Luettu 20.10.2009.
5. Harvey, A. H. & Smith, F. L.: Avoid Common Pitfalls When Using Henry's Law. Chemical Engineering Progress, 2007. Vol. 103, No. 9, s. 33–39.
6. CellOx[®] 325 Sauerstoffsensor, Bedienungsanleitung. Weilheim: WTW GmbH, 2009.
7. KE-35.1500 ANALYTTINEN KEMIA. (WWW-dokumentti.) <https://noppa.tkk.fi/noppa/kurssi/ke-35.1500/materiaali/luentokurssin_prujut_ilman_kuvia_2.doc>. Luettu 7.2.2010.
8. Atkins, P.: The Elements of Physical Chemistry. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 2001.
9. Oxygen and water: reaction mechanisms, environmental impact and health effects. (WWW-dokumentti.) Lenntech BV. <www.lenntech.com/periodic/water/oxygen/oxygen-and-water.htm>. Luettu 23.10.2009.

10. Taavitsainen, Veli-Matti, yliopettaja, Metropolia Ammattikorkeakoulu, Vantaa. Kes-
kustelu 29.1.2009

Liitteet

- Liite1: Työohje: Elektrolyyttiliuosten johtokyky ja pH
- Liite2: Työohje: Hapen liukoisuus ja liuoksen redox-potentiaali
- Liite3: Mallityöselostus: Elektrolyyttiliuosten johtokyky ja pH
- Liite4: Mallityöselostus: Hapen liukoisuus ja liuoksen redox-potentiaali
- Liite5: MatLab-ohjelma konsentraatioiden laskentaan
- Liite6: Laitteiston PI-kaavio

Liite 1: Työohje: Elektrolyyttiliuosten johtokyky ja pH

1. TYÖN TARKOITUS

Työssä tutkitaan elektrolyyttiliuosten johtokyvyn ja pH:n mittaamista prosessiolosuhteissa sekä niiden riippuvuutta liuoksen konsentraatiosta. Prosessiolosuhteita simuloivan laitteiston vesikiertoon syötetään heikkoa (etikkahappo) tai vahvaa (NaCl) elektrolyyttiliuosta ja seurataan johtokyvyn ja pH:n muutosta mittauskennoissa. Kierroksen tilavuusvirran ja syötön konsentraation perusteella lasketaan konsentraatiokennoissa eri ajan hetkillä. Laskenta tehdään numeerisella menetelmällä käyttäen esimerkiksi Matlab-ohjelmiston ODE23S-ratkaisijaa. Lasketuista konsentraatioista ja mitatuista johtokykyarvoista lasketaan molaariset konduktiivisuudet (Λ_m).

Vahvan elektrolyytin Λ_m -arvoista saadaan ekstrapoloimalla molaarinen rajajohtokyky. Heikon elektrolyytin Λ_m -arvoista voidaan laskea dissosiaatioasteet ja näiden avulla taas tasapainovakio. Saatuja arvoja verrataan kirjallisuusarvoihin. Heikon elektrolyytin tapauksessa lasketaan myös teoreettiset pH:t, joita verrataan mittaustuloksiin.

Koska eri kemikaaleilla tehtyjen mittausten välillä laitteiston huuhteluun kuluu pitkäaikoinen aika, työ täytyy jakaa kahdelle laboratoriotyökerralle.

2. TAUSTA JA TEORIA

JOHTOKYKY

Tyypillisesti johtokykyä mitataan elektrolyyttien vesiliuoksista. Elektrolyyttejä ovat ionisidokselliset suolat sekä yhdisteet, jotka ionisoituvat liuetessaan.

Elektrolyytit ovat joko vahvoja tai heikkoja. Vahvoja elektrolyyttejä ovat ionisidokselliset yhdisteet ja vahvat hapot, esimerkiksi NaCl ja HCl. Ne ovat liuoksissaan täydellisesti ionisoituneina ja ionit pääsevät liikkumaan sähkökentässä jokseenkin esteettä-

mästi. Heikot elektrolyytit, kuten esimerkiksi etikkahappo, ovat vain osittain dissosioituneet ioneiksi ja johtavat näin ollen sähköä huonommin kuin vahvat elektrolyytit.

Johtokyvyn määrittämisessä kytketään kahden elektrolyytissä olevan metalli- tai grafiittielektrodin välille vaihtojännite ja mitataan tässä *johtokykykennossa* kulkeva virta. Jännitteen ja virran suhde on elektrodien välisen aineen resistanssi.

$$R = \frac{U}{I} \quad (1)$$

R on resistanssi (Ω)

U on jännite (V)

I on virta (A)

Elektrodien välillä kulkeva virta ei riipu pelkästään elektrolyytin johtokyvystä, vaan myös elektrodien välisestä etäisyydestä, niiden pinta-alasta ja geometriasta eli *kennovakiosta*.

Kennovakiosta ja resistanssista voidaan laskea näytteen resistiivisyys, jonka käänteisarvo taas on näytteen johtokyky eli konduktiivisuus.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{C}{R} \quad (2)$$

κ on johtokyky (S/m)

ρ on resistiivisyys (Ω/m)

C on kennovakio (m^{-1})

Näytteen konduktiivisuudesta ja konsentraatiosta voidaan laskea kyseisen elektrolyytin *molaarinen konduktiivisuus* Λ_m .

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (3)$$

Elektrolyytin molaarinen rajajohtokyky Λ_m^0 äärettömässä laimennuksessa voidaan laskea kirjallisuudesta saatavista *ionisista konduktiivisuuksista* [1].

$$\Lambda_m^0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (4)$$

pH

pH on tieteellisen määritelmänsä mukaan H^+ -ionin aktiivisuuden kymmenkantaisen logaritmin vastaluku, mutta perustyöskentelyssä aktiivisuuden sijasta käytetään usein moolista konsentraatiota $[H^+]$. Happojen ja emästen vesiliuosten ohella myös suolojen vesiliuoksilla on tietty pH, joka riippuu ionien happo- tai emäsluonteesta ja sen vahvuudesta. Yksiarvoisen heikon hapon pH tietyssä konsentraatiossa voidaan laskea likimääräisesti (yhden desimaalin tarkkuudella) yhtälöllä:

$$pH = -\log_{10}((c \cdot K_a)^{0,5}) \quad (5)$$

Yhtälön termi $(c \cdot K_a)^{0,5}$ vastaa pH:n määritelmän mukaan vetyionikonsentraatiota $[H^+]$. Tasapainotilanteessa tietyn konsentraation c omaavassa happoliuoksessa dissosioituneen hapon määrä on x , jolloin lähtöaineen konsentraatio on $c-x$ ja molempien dissosioitumistuotteiden $[H^+]$ ja $[A^-]$ konsentraatio on x . Happovakio $K_a = (x \cdot x)/(c - x)$. Koska heikolla hapolla voidaan dissosioituneen osuuden olettaa olevan hyvin pieni verrattuna hapon konsentraatioon, voidaan tehdä oletus $c - x = c$. Tällöin $K_a = x^2 / c$ ja $x = (c \cdot K_a)^{0,5}$.

3. TYÖN SUORITUS

Liuosten valmistuksessa tehtyjen mittausten ja punnitusten tulokset sekä ajo-parametrit ja -olosuhteet kirjataan mittauspöytäkirjaan.

Työssä tarvittavat välineet ja reagenssit:

- kiertovesipiiri mittauslaitteistoinen (johtokyky- ja pH-mittarit)
- mittapullo 1000 ml
- mittalasi 100 ml
- ajanottokello
- etikkahappoa
- natriumkloridia

TYÖN SUORITUS:

1. Mitataan syöttöpumpun tilavuusvirta kahdella eri asetuksella, esim. säätöasteikon puolivälissä ja loppupäässä, syöttämällä piiriin ionivaihdettua vettä mittalasisista ja mittaamalla aika.
2. Valmistetaan 1000 ml tarvittavaa elektrolyyttiliuosta, konsentraatio n. 1 mol/l.
3. Käynnistetään kierrätyspumppu, mittauskennojen sekoittimet ja mittarit sekä tietokone ja dataloggeri, josta valitaan käytettävät mittauskanavat. Säädetään tilavuusvirran arvo välille 150–250 ml/min ja tarkistetaan johtokyvyn ja pH:n alkuarvot. Niiden tulisi olla $<3 \mu\text{S/cm}$ ja välillä 5–7. Tarkistetaan myös, että mittareiden lämpötilakompensaatiot ovat kytkettyinä toimintaan.
4. Aloitetaan elektrolyyttiliuoksen syöttö. Tarkkaillaan liuoksen virtausta syöttöpumpun letkussa ja aloitetaan ajan mittaus sen saavuttaessa ensimmäisen kennon.
5. Kirjataan johtokyvyn ja pH:n arvot tasaminuutein, esim. viiden minuutin välein.

6. Esim. 30 min:n kuluttua muutetaan syöttöpumpun asetus toiseen tarkistetuista arvoista. (HUOM. Kirjataan aika. Konsentraatioiden laskennassa tarvitaan aukoton tieto virtauksista ja niiden kestoista.) Jatketaan mittauksia vielä 30 minuuttia.

4. TULOSTEN KÄSITTELY

1. Lasketaan Matlab-ohjelmalla konsentraatiot kennoissa. Esitetään tulokset taulukoissa:

Taulukko 1. Heikon elektrolyytin mittaustulosten esittäminen.

c (mol/m ³)	κ (S/m)	Λ_m (Sm ² /mol)	\sqrt{c} (mol/m ³)	α	K_a (mol/m ³)
				ka:	ka:

Taulukko 2. Vahvan elektrolyytin mittaustulosten esittäminen.

c (mol/m ³)	κ (S/m)	Λ_m (Sm ² /mol)	\sqrt{c} (mol/m ³)	pH

2. Piirretään kuvaajat, joissa x-akselilla on esitetty \sqrt{c} ja y-akselilla Λ_m .
3. Määritetään vahvan elektrolyytin Λ_m^0 kuvaajan ja y-akselin leikkauspisteestä ja verrataan sitä kirjallisuusarvoon.
4. Lasketaan heikon elektrolyytin α ja K_a eri konsentraatioilla, tarvittava Λ_m^0 :n arvo lasketaan kaavalla (4) kirjallisuusarvoista.
5. Lasketaan eri konsentraatioilla laskettujen K_a -arvojen keskiarvo ja verrataan sitä kirjallisuusarvoon.

6. Lasketaan kaavalla (5) heikon elektrolyytin teoreettiset pH-arvot ja verrataan niitä mitattuihin arvoihin.
7. Pohditaan, voitaisiinko johtokyky- ja pH-mittauksia käyttää prosessiolosuhteissa konsentraation seurantaan. Mistä johtuu vahvan elektrolyytin pH-arvon käyttäytyminen?

5. KIRJALLISUUTTA

1. Atkins, P., dePaula, J.: The Elements of Physical Chemistry. 4th ed. Oxford: Oxford University Press, 2005.

Liite 2: Työohje: Hapen liukoisuus veteen ja liuoksen redox-potentiaali.

1. TYÖN TARKOITUS

Työssä tutkitaan veden happipitoisuuden ja hapetus-pelkistyspotentiaalın mittaamista prosessiolosuhteissa sekä niiden riippuvuutta lämpötilasta ja hapen osapaineesta. Prosessiolosuhteita simuloivan laitteiston varastosäiliössä olevaan veteen kuplitetaan vuoroin typpeä, happea ja paineilmaa. Vettä kierrätetään mittauskennojen läpi ja sen happipitoisuutta sekä redox-potentiaalia seurataan. Toisessa tutkimuksessa vettä lämmitetään mittauskennoissa ja happipitoisuus mitataan eri lämpötiloissa.

Mitatuista happipitoisuuden arvoista ja lasketuista hapen osapaineen arvoista lasketaan Henryn vakion arvot, joita verrataan laskettuihin teoreettisiin arvoihin.

Mitatuista redox-potentiaalın arvoista lasketaan kennopotentiaali E.

2. TAUSTA JA TEORIA

HAPEN LIUKOISUUS

Hapen liukoisuus veteen on niin pieni, että siihen voidaan soveltaa Henryn lakia:

$$c_{O_2} = K_{H,cp} \cdot p_{O_2} \quad (1)$$

c_{O_2} on hapen konsentraatio vedessä (mol/m³)

$K_{H,cp}$ on Henryn vakio (hapelle $1,283 \cdot 10^{-5}$ mol/(m³·Pa) 25 °C:ssa)

p_{O_2} on hapen osapaine veden yläpuolella (Pa)

Hapen liukoisuus veteen on lämpötilasta riippuvainen. Henryn vakiot on yleensä ilmoitettu 25 °C:n lämpötilassa. Niiden laskemiseksi eri lämpötiloissa on kehitetty lukuisia laskentakaavoja, joista yksi on van't Hoffin yhtälö.

$$K_{H,cp}^T = K_{H,cp}^{T^\ominus} \cdot \exp \left[\left(\frac{\Delta H_{sol}}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus} \right) \right] \quad (2)$$

T on termodynaaminen lämpötila (K)

T^\ominus on standardilämpötila (298 K)

ΔH_{sol} on liukenemisentälpia (J/mol)

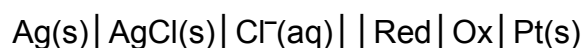
R on yleinen kaasuvakio (8,314 J/(K·mol))

Van't Hoffin yhtälö pätee kohtuullisella tarkkuudella noin ± 20 °C:n alueella standardilämpötilan ympäristössä. Liukenemisentälpiat ovat vaikeasti mitattavissa, ja kertomelle $\Delta H_{sol}/R$ on kokeellisesti määritetty useita toisistaan poikkeavia arvoja, joista yleisesti käytetty on 1700 K.

REDOX-POTENTIAALI

Redox-reaktiossa alkuaine tai yhdiste hapettuu luovuttamalla yhden tai useamman elektronin toiselle, pelkistyvälle alkuaineelle tai yhdisteelle. Redox-potentiaali kuvaa aineen taipumusta ottaa vastaan elektroneja ja toimia hapettimena: mitä positiivisempi redox-potentiaalin arvo on, sitä vahvempi hapetin on kyseessä.

Redox-elektrodissa inertti metalli, esimerkiksi Pt, muodostaa sähköisen kontaktin liuokseen, joka sisältää aineen kahta hapetusastetta. Vertailuelektrodina tässä työssä käytetyssä anturissa on Ag/AgCl-elektrodi. Kenno, joka koostuu mitattavasta liuoksesta ja siihen upotetusta anturista, esitetään seuraavasti:



Kennopotentialista, joka saadaan mittaamalla mittaus- ja vertailuelektrodin potentiaaliero, voidaan laskea mitattavan liuoksen redox-potentiaali, kun tiedetään vertailuelektrodin potentiaali, joka pysyy vakiona.

$$E_{\text{mitt}} = E_{\text{kenno}} + E_{\text{vert}} \quad (3)$$

Vertailuelektrodin potentiaali voidaan laskea Nernstin yhtälöllä:

$$E_{\text{vert}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad (4)$$

E^{\ominus} on standardipotentiaali
 R on kaasuvakio (8.3144 J/K)
 T on absoluuttinen lämpötila (K)
 ν on siirtyvien elektronien lukumäärä
 F on Faradayn vakio (96485 C/mol)
 Q on reaktio-osamäärä

AgCl/Ag-elektrodin tapauksessa reaktio-osamäärä on sama kuin täyttöliuoksen konsentraatio. Standardipotentiaalın arvo saadaan kirjallisuudesta [1].

3. TYÖN SUORITUS

Työssä tarvittavat välineet ja reagenssit:

- kiertovesipiiri mittauslaitteistoinen (happipitoisuusmittari ja redox-potentiaalianturi)
- typpeä
- happea
- paineilmaa

LÄMPÖTILAN VAIKUTUKSEN TUTKIMINEN.

Käynnistetään tietokone ja dataloggeri, josta valitaan käytettävät kanavat. Kirjataan mittauspöytäkirjaan happipitoisuuden, redox-potentiaalın ja lämpötilan alkuarvot. Happipitoisuusmittarissa on mahdollisuus valita näyttöön konsentraatio (mg/l), satu-

raatio (%) tai osapaine (mbar). Kirjataan nämä kaikki. Saturaatio on lämpötilasta riippumaton, alkuarvon tulisi olla n. 100 %.

Käynnistetään kierrätyspumppu ja asetetaan tilavuusvirran arvoksi 50 ml/min. (Palluvirtaus voidaan ohjata ioninvaihtimen kautta takaisin varastosäiliöön.) Käynnistetään kennojen sekoittimet ja lämmitys, säädetään lämpötila n. 10 °C huoneenlämpöä korkeammaksi. 30 min:n kuluttua lämpötilan nousu on hidastunut huomattavasti (ei saavuta asetuservoa). Kirjataan arvot (myös lämpötila), säädetään lämpötila 10 °C korkeammaksi ja 30 min:n jälkeen kirjataan jälleen arvot sekä sammutetaan lämmitys.

HAPEN OSAPAINIEN VAIKUTUKSEN TUTKIMINEN

Yhdistetään varastosäiliön kannessa olevaan kaasuyhteeseen letku, jonka toinen pää yhdistetään paineilmalinjaan. Säädetään varovasti virtaus sopivaksi. Käynnistetään kierrätyspumppu ja säädetään virtaus 400 ml/aan/min. Käynnistetään tietokone ja dataloggeri, josta valitaan käytettävät kanavat. Happisaturaation arvon pitäisi asettua n. 100 %:iin. Kirjataan happipitoisuuden, redox-potentiaalin ja lämpötilan arvot. Siirretään letkun toinen pää paineilmalinjasta happipullon paineenalennusventtiiliin liittimeen ja käynnistetään hapen kuplitus. Noin tunnin kuluttua kirjataan arvot ja siirretään letkun pää typpipullon paineenalennusventtiiliin liittimeen. Jälleen noin tunnin kuluttua kirjataan arvot.

4. TULOSTEN KÄSITTELY

Lasketaan mittaustulosten perusteella Henryn vakiot eri lämpötiloissa ja eri osapaineissa sekä teoreettiset Henryn vakiot samoissa olosuhteissa. Lasketaan liuoksen redox-potentiaalit eri happipitoisuuksilla. Tulokset kootaan taulukoihin.

Taulukko 1. Lämpötilan vaikutuksen esittäminen.

lämpötila, °C	O ₂ -pit., g/m ³	K _{H,cp} , mol/m ³ ·Pa	teor.K _{H,cp} , mol/m ³ ·Pa	redox-pot., mV

Taulukko 2. Hapen osapaineen vaikutuksen esittäminen.

kuplitettu kaasu	O ₂ -pit., g/m ³	K _{H,cp} , mol/m ³ ·Pa	teor. K _{H,cp} , mol/m ³ ·Pa	redox-pot., mV

5. KIRJALLISUUTTA

1. Atkins, P., dePaula, J.: The Elements of Physical Chemistry. 4th ed. Oxford: Oxford University Press, 2005.

Liite 3: Mallityöselostus: Elektrolyyttiliuosten johtokyky ja pH

JOHDANTO

Työn tarkoituksena oli tutkia johtokyky- ja pH-mittausten tekemistä prosessiolosuhteissa ja mittaustulosten soveltuvuutta prosessin valvontaan. Työssä seurattiin johtokyky- ja pH-arvojen muutosta vesikiertolaitteiston astioissa eli kennoissa, kun kiertoon syötettiin vahvan ja heikon elektrolyytin vesiliuoksia. Tätä työtä varten laaditun tietokoneohjelman avulla elektrolyyttien konsentraatiot eri kennoissa eri ajan hetkillä pystyttiin laskemaan.

Mittaustuloksista ja konsentraatioista laskettiin heikon elektrolyytin (etikkahappo) happovakio ja vahvan elektrolyytin (NaCl) molaarisen konduktiivisuuden arvot eri konsentraatioissa, joista saatiin ekstrapoloimalla molaarinen rajajohtokyky. Lisäksi heikosta elektrolyytistä laskettiin teoreettiset pH-arvot.

MITTAUKSET

Reagenssit:	NaCl
	CH ₃ COOH
Tarvikkeet	vesikiertolaitteisto
	mittalasi, 100 ml ja 1000 ml
	mittapullo, 1000 ml

Syöttöpumpun virtaus mitattiin kahdella asetuksella, 5 ja 10, pumpaamalla sillä ionipuhdasta vettä mittalasisista tietty aika ja lukemalla sen jälkeen mittalasin asteikolta pumpattu tilavuus. Kummastakin elektrolyytistä valmistettiin 1000 ml 1M liuosta. Mittalaitteet ja kierrätyspumppu käynnistettiin, alkuarvot kirjattiin ja aloitettiin ensimmäisen elektrolyytin syöttö alemmalla virtauksella. Mittaustulokset kirjattiin tasan viiden minuutin välein, 30 minuutin kuluttua säädettiin syöttö korkeampaan arvoon ja jatkettiin mittauksia vielä 30 minuuttia.

Laitteiston perusteellisen huuhtelun jälkeen tehtiin samat mittaukset toisesta elektrolyyttiliuoksesta.

TULOKSET

Elektrolyyttiliuosten konsentraatiot olivat:

$$\text{NaCl:} \quad c = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{58,45 \text{ g}}{58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ l}} \approx 1,00 \text{ mol/l} \quad (1)$$

$$\text{CH}_3\text{COOH:} \quad c = \frac{\rho \cdot V_1}{M \cdot V_2} = \frac{1,05 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \cdot 57 \text{ ml}}{60,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ l}} \approx 1,00 \text{ mol/l} \quad (2)$$

Kun molemmissa mittauksissa kierrätyksen tilavuusvirta oli 150 ml/min, syötön alempi tilavuusvirta 7,8 ml/min ja korkeampi tilavuusvirta 18,5 ml/min, olivat kiertoon tulevan liuoksen konsentraatiot:

$$c_{low} = \frac{0,0078 \text{ l/min} \cdot 1,00 \text{ mol/l}}{0,150 \text{ l/min} + 0,0078 \text{ l/min}} = 0,04942 \text{ mol/l} \quad (3)$$

$$c_{high} = \frac{0,0185 \text{ l/min} \cdot 1,00 \text{ mol/l}}{0,150 \text{ l/min} + 0,0185 \text{ l/min}} = 0,1098 \text{ mol/l} \quad (4)$$

MatLab-laskentaohjelmassa tarvittavat kertoimet A (= tilavuusnopeus, s) ja b olivat:

$$A_{low} = s = \frac{\dot{V}_{low}}{V_{cell}} = \frac{0,1578 \text{ l/min}}{2,85 \text{ l}} = 0,05536 \text{ min}^{-1} \quad (5)$$

$$b_{low} = s \cdot c_{low} = 0,05536 \text{ min}^{-1} \cdot 0,04942 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,002736 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}} \quad (6)$$

$$A_{high} = s = \frac{\dot{V}_{high}}{V_{cell}} = \frac{0,1685 \text{ l/min}}{2,85 \text{ l}} = 0,05912 \text{ min}^{-1} \quad (7)$$

$$b_{high} = s \cdot c_{high} = 0,05912 \text{ min}^{-1} \cdot 0,1098 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,006492 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}} \quad (8)$$

Mitatuista johtokykyarvoista, lasketuista konsentraatioarvoista sekä molaarisen raja-johtokyvyn kirjallisuusarvosta [1, s. 189] laskettiin taulukossa 1 esitetyt suureet heikolle elektrolyyttille, esimerkkinä ensimmäisen rivin arvojen laskenta:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{0,00578 \text{ S/m}}{1,50 \text{ mol/m}^3} = 0,00385 \text{ Sm}^2/\text{mol} \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} = \frac{0,00385 \text{ Sm}^2/\text{mol}}{0,03905 \text{ Sm}^2/\text{mol}} = 0,0987 \quad (10)$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{0,0987^2 \cdot 1,50 \text{ mol/m}^3}{1 - 0,0987} = 0,0162 \text{ mol/m}^3 \quad (11)$$

Taulukko 1. Heikon elektrolyytin mittaustulokset ja lasketut suureet eri konsentraatioilla.

c (mol/m ³)	κ (S/m)	Λ _m (Sm ² /mol)	√c (mol/m ³)	α	K _a (mol/m ³)
1,50	0,00578	0,00385	1,22	0,0987	0,0162
5,10	0,01158	0,00227	2,26	0,0581	0,0183
9,70	0,01678	0,00173	3,11	0,0443	0,0199
15,6	0,02040	0,00131	3,95	0,0335	0,0181
19,4	0,02390	0,00123	4,40	0,0315	0,0199
23,8	0,02660	0,00112	4,88	0,0286	0,0201
30,2	0,02960	0,00098	5,50	0,0251	0,0195
33,6	0,0310	0,00092	5,80	0,0236	0,0192
37,1	0,0323	0,00087	6,09	0,0223	0,0189
40,9	0,0332	0,00081	6,40	0,0208	0,0180
44,7	0,0350	0,00078	6,69	0,0201	0,0183
48,5	0,0366	0,00075	6,96	0,0193	0,0185
				ka: 0,0355	ka: 0,0187

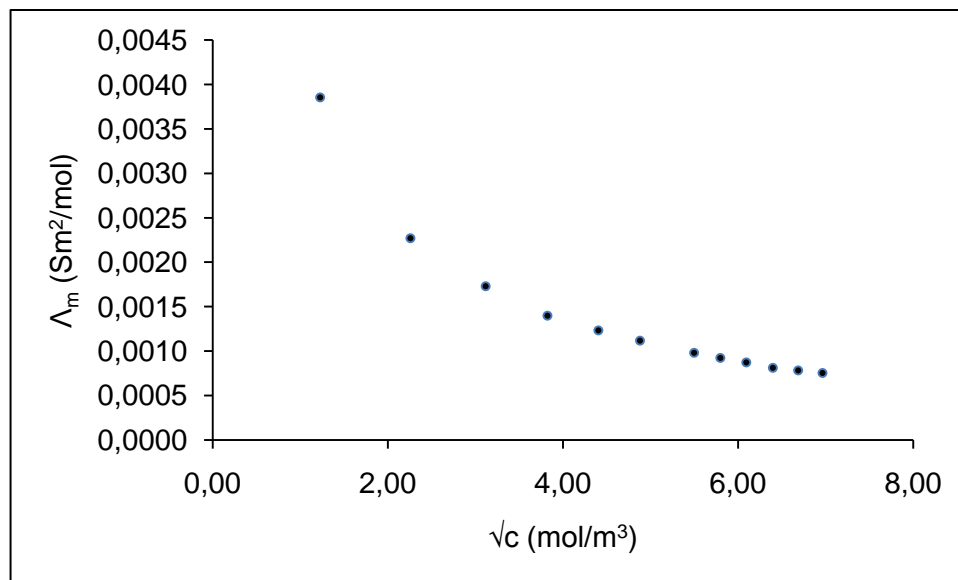
Kuvasta 1 nähdään, kuinka heikon elektrolyytin molaarinen johtokyky laskee liuoksen konsentraation kasvaessa.

Eri konsentraatioita vastaavat teoreettiset pH-arvot laskettiin kaavalla:

$$pH = -\log_{10}(\sqrt{c \cdot K_a})^{0,5} \quad (12)$$

K_a on happovakion kirjallisuusarvo $1,8 \cdot 10^{-5}/1$, s. 169/

Mitatut ja lasketut arvot on esitetty taulukossa 2.



Kuva 1. Heikon elektrolyytin johtokyvyn riippuvuus konsentraatiosta.

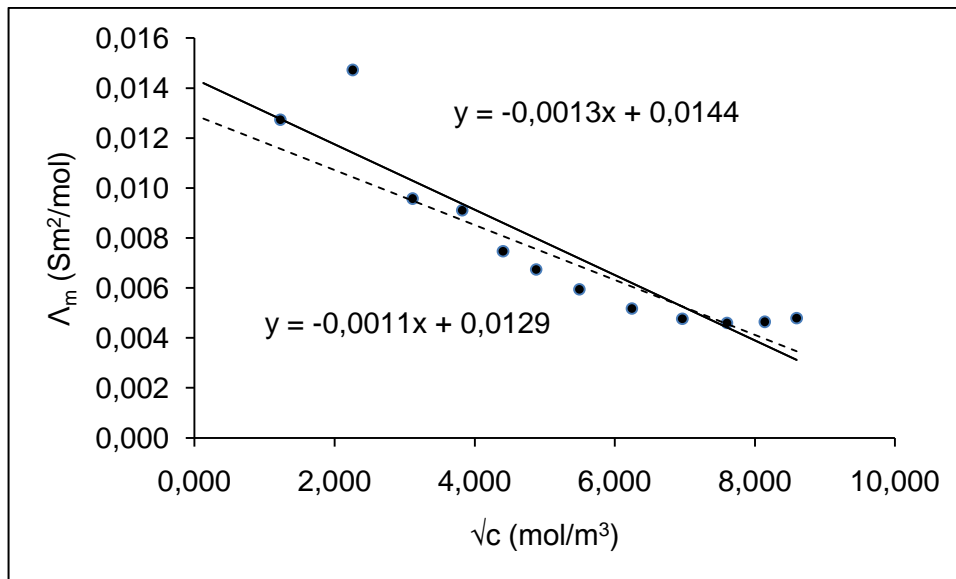
Taulukko 2. Heikon elektrolyytin mitatut ja lasketut pH-arvot

mol/m ³	pH	laskettu pH
0,1	4,40	4,4
0,9	4,07	3,9
2,5	3,79	3,7
4,9	3,63	3,5
7,8	3,51	3,4
11,2	3,43	3,3
15,2	3,33	3,3
17,1	3,32	3,3
19,1	3,30	3,2
21,3	3,26	3,2
23,7	3,25	3,2
26,3	3,22	3,2

Vahvalle elektrolyyttille laskettiin molaarisen johtokyvyn arvot eri konsentraatioissa (taulukko 3) ja esitettiin ne koordinaatistossa konsentraation neliöjuuren funktiona (kuva 2). Arvopisteisiin sovittiin suora, jonka ekstrapoloitua jatkeen ja pysty akselin leikkauspiste kuvaa molaarista rajajohtokykyä. Kuvassa nähdään myös toinen, katkoviivalla esitetty suora, josta on jätetty pois yksi poikkeava havainto.

Taulukko 3. Vahvan elektrolyytin mitatut ja lasketut arvot.

c (mol/m ³)	κ (S/m)	Λ_m (Sm ² /mol)	\sqrt{c} (mol/m ³)
1,50	0,0191	0,0127	1,225
5,10	0,0751	0,0147	2,258
9,70	0,0929	0,0096	3,114
14,6	0,133	0,0091	3,821
19,4	0,1449	0,0075	4,405
23,8	0,1604	0,0067	4,879
30,2	0,1795	0,0059	5,495
39,0	0,202	0,0052	6,245
48,5	0,231	0,0048	6,964
57,8	0,266	0,0046	7,603
66,3	0,308	0,0046	8,142
73,9	0,354	0,0048	8,597



Kuva 2. Vahvan elektrolyytin molaarisen rajajohtokyvyn määrittäminen ekstrapoloimalla nollakonsentraatioon.

Taulukko 4. Vahvan elektrolyytin pH-mittausten tulokset.

mol/m ³	pH
0,1	5,61
0,9	5,76
2,5	5,92
4,9	6,09
7,8	6,27
11,2	6,30
15,2	6,34
17,1	6,40
19,1	6,42
21,3	6,44
23,7	6,47
26,3	6,49

TULOSTEN TARKASTELU

Johtokykyarvon κ suureneminen aiheuttaa yhtälöiden 9,10 ja 11 arvojen suurenemisen eli happovakion arvon K_a nousun. Taulukosta 1 nähdään, että heikon elektrolyytin K_a -arvot ovat lähes koko konsentraatioalueella kirjallisuusarvoa $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$ suuremmat. Johtokykyarvot ovat siis konsentraatioihin nähden liian suuret. Tästä voidaan päätellä, että konsentraatiot ovat laskennallisia arvoja pienemmät. Johtopäättöstä tukevat pH-mittausten tulokset, jotka ovat laskennallisia arvoja korkeampia.

Vahvan elektrolyytin nollakonsentraatioon ekstrapoloitu molaarisen johtokyvyn arvo on melko lähellä kirjallisuusarvoa $0,01264 \text{ Sm}^2/\text{mol}$, etenkin jos jätetään ulkopuolelle mittaussarjan toinen arvopiste, jonka mittauksessa on ilmeisesti tapahtunut virhe. Arvopisteiden muodostama kuvio ei ole kuitenkaan optimaalinen; mikäli mittauksia olisi tehty vain korkeammilla konsentraatioilla, ekstrapolaatio johtaisi hyvin matalaan molaarisen rajajohtokyvyn arvoon. Vahvan elektrolyytin pH-arvoihin vaikuttaa Cl^- -ioni, joka on vahvan hapon, HCl :n, konjugoitu emäs ja näin ollen hyvin heikko emäs. Na^+ -ioni taas on neutraali. pH:n alkuarvot johtuvat ionivaihdettuun veteen ilmasta liuenneesta CO_2 :sta, josta on muodostunut heikkoa happoa, H_2CO_3 :a.

LÄHTEET

1. Atkins, P.: The Elements of Physical Chemistry. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 2001.

Liite 4: Mallityöselostus: Hapen liukoisuus veteen ja liuoksen redox-potentiaali.

JOHDANTO

Työssä tutkittiin veden happipitoisuuden mittausta prosessiolosuhteissa, veden lämpötilan ja hapen osapaineen vaikutusta happipitoisuuteen sekä redox-potentiaaliriippuvuutta happipitoisuudesta. Ensimmäisessä mittauksessa prosessiolosuhteita simuloivan vesikiertolaitteiston varastosäiliössä olevaan ionivaihdettuun veteen kuplitettiin vuoroin paineilmaa, happea ja typpeä, toisessa mittauksessa mittauskennoissa kiertävää vettä lämmitettiin. Mittaustuloksista laskettiin Henryn vakion arvot, joita verrattiin teoreettisiin arvoihin.

MITTAUKSET

Reagenssit: happi
 typpi
 paineilma

Tarvikkeet: vesikiertolaitteisto

Lämpötilan vaikutuksen tutkimiseksi veden virtaus säädettiin arvoon 50 ml/min, kennojen sekoittimet käynnistettiin ja ensimmäiset mittaustulokset kirjattiin huoneenlämmössä. Kennojen lämmitys säädettiin 35 °C:seen ja odotettiin 30 minuuttia lämpötilan tasaantumista. Esisekoituskennon lämmitystä ei käytetty, koska siihen ei ole kytketty lämmitystä ohjaavaa anturia. Mittaustulokset kirjattiin, lämmitys säädettiin 50 °C:seen ja 30 minuutin kuluttua kirjattiin viimeiset mittaustulokset sekä sammutettiin lämmitys.

Osapaineen vaikutuksen tutkimiseksi varastosäiliöön sijoitettuun kaasunhajoittimeen kytkettiin paineilmasyöttö ja veteen kuplitettiin ilmaa kohtuullisella paineella siten, että se tuli veteen pieninä erillisinä kuplina. Veden kiertovirtaus asetettiin 200 ml:aan/min ja 30 minuutin kuluttua kirjattiin mittaustulokset. Paineilman tilalle vaihdettiin typpi ja 120 minuutin kuluttua kirjattiin jälleen mittaustulokset. Typen tilalle vaihdettiin happi, 70 minuutin kuluttua kirjattiin jälleen lukemat ja lopetettiin mittaus.

TULOKSET

Mittaustuloksista lasketut Henryn vakiot ja olosuhteita vastaavat teoreettiset Henryn vakiot on esitetty taulukoissa 1 ja 2, esimerkkinä taulukon 1 ensimmäisen rivin arvojen laskenta. Ilmanpaine oli mittausajankohtana 99.4 kPa:

$$c = \frac{m/V}{M} = \frac{8,56 \text{ g/m}^3}{32 \text{ g/mol}} = 0,2675 \text{ mol/m}^3 \quad (1)$$

$$K_{H,cp} = \frac{c}{p} = \frac{0,2675 \text{ mol/m}^3}{20874 \text{ Pa}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} K_{H,cp}^T &= K_{H,cp}^{T^\ominus} \cdot \exp\left[\left(\frac{\Delta H_{sol}}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus}\right)\right] \\ &= 1,28 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}} \cdot \exp\left[1700 \cdot \left(\frac{1}{295 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}}\right)\right] \\ &= 1,36 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}} \end{aligned} \quad (3)$$

Liuoksen redox-potentiaali laskettiin vähentämällä kennopotentialista vertailuelektrodin potentiaali, standardipotentiaalın arvo saatiin kirjallisuudesta [1, s. 523]. Esimerkkinä taulukon 2 ensimmäisen rivin redox-potentiaalın laskenta:

$$\begin{aligned} E_{vert} &= E^\ominus - \frac{RT}{vF} \ln Q \\ &= 220 \text{ mV} - \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 294,5 \text{ K}}{1 \cdot 96485 \text{ C/mol}} \ln 0,3 \text{ mol/l} = 250 \text{ mV} \end{aligned} \quad (4)$$

$$E_{mitt} = E_{kenno} + E_{vert} = 238 \text{ mV} + 250 \text{ mV} = 488 \text{ mV} \quad (5)$$

Taulukko 1. Lämpötilan vaikutus veden happipitoisuuteen.

lämpötila, °C	O ₂ -pit., g/m ³	K _{H,cp} , mol/m ³ ·Pa	teor.K _{H,cp} , mol/m ³ ·Pa
22,1	8,56	1,28·10 ⁻⁵	1,36·10 ⁻⁵
31,9	7,14	1,07·10 ⁻⁵	1,13·10 ⁻⁵
44,6	6,07	9,09·10 ⁻⁶	9,02·10 ⁻⁶

Taulukko 2. Osapaineen vaikutus veden happipitoisuuteen.

kuplitettu kaasu	O ₂ -pit., g/m ³	K _{H,cp} , mol/m ³ ·Pa	teor.K _{H,cp} , mol/m ³ ·Pa	E _{kenno} , mV	E _{mitt} , mV
paineilma	8,08	1,19·10 ⁻⁵	1,37·10 ⁻⁵	238	488
typpi	2,14	-	-	277	527
happi	25,1	7,74·10 ⁻⁶	1,37·10 ⁻⁵	388	638

TULOSTEN TARKASTELU

Hapen liukoisuuden lämpötilariippuvuus käy tuloksista hyvin ilmi ja lasketut Henryn vakiot ovat varsin lähellä teoreettisia arvoja. Osapaineen vaikutus näkyy tuloksista vain suuntaa-antavasti, koska laskennassa käytettiin happikuplituksen yhteydessä hapen osapaineen arvona ilmanpaineen arvoa sellaisenaan, mutta käytetyssä ajassa hapen pitoisuus vedessä ei ollut ehtinyt vakiintua. Typpikuplituksen yhteydessä ei Henryn vakiota pystytty laskemaan, koska hapen osapaineen arvoksi oletettiin 0. Redox-potentiaalın arvot ovat osin ristiriidassa happipitoisuuden kanssa, mikä johtuu redox-mittauksessa havaituista, selittämättömistä häiriöistä.

LÄHTEET

1. Atkins, P.: The Elements of Physical Chemistry. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 2001.

Liite 5: MatLab-ohjelma konsentraatioiden laskentaan.

Uuteen m-tiedostoon annetaan vakioiden A (tilavuusnopeus) ja b (tilavuusnopeus kerrottuna kiertoon tulevan liuoksen konsentraatiolla) lukuarvot sekä konsentraatioiden laskukaavat:

```
function derc = derivaattafunktio(t,c)
A = 0.05530;
b = 0.002666;
derc = [
        -A*c(1)+b
        A*c(1)-A*c(2)
        A*c(2)-A*c(3)
        A*c(3)-A*c(4)
        A*c(4)-A*c(5)
];
```

Tiedosto tallennetaan oletusnimellä ja jätetään taustalle avoimeksi sekä avataan uusi m-tiedosto, johon aluksi määritellään konsentraatiot alkutilanteessa. Puhtaaksi huuhdelluilla kennoilla aloitettaessa ne ovat luonnollisesti 0, mutta parametreja vaihdettaessa ne ovat edellisen laskennan viimeiset arvot.

```
c0 = [0.0323 0.0146 0.0049 0.0013 0.0003];
```

Seuraavaksi valitaan aikapisteet, joissa ratkaisu halutaan, tässä tapauksessa 20 tasavälistä pistettä 0 ja 20 minuutin välillä, ja määritetään käytettävä ratkaisin.

```
t = linspace (0,20,21);
[t,c] = ode23s(@derivaattafunktio,t,c0);
```

Tiedosto tallennetaan esimerkiksi nimellä ”ratkaise”. Laskenta käynnistetään kirjoittamalla komentoikkunassa ratkaisutiedoston nimi:

```
>> ratkaise
```

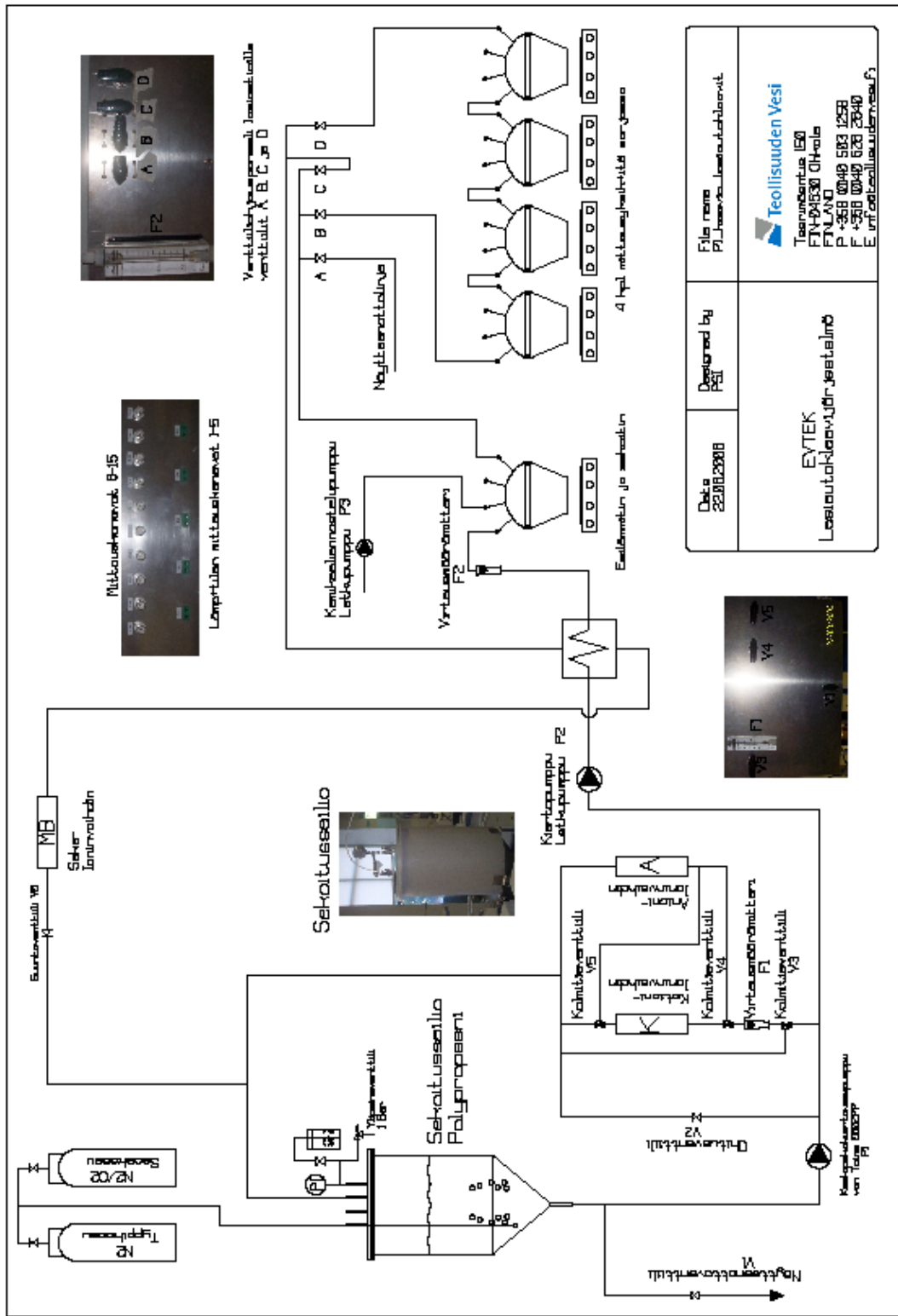
Lopussa on esimerkkinä muutama rivi tulostaulukkoa, jossa ensimmäisessä sarakkeessa on aikapisteet ja seuraavissa konsentraatiot kennoissa. Tulokset saadaan näkymään taulukkona käskyllä:


```
>> [t c]
```

```
ans =
```

0.0000	0.0323	0.0146	0.0049	0.0013	0.0003
1.0000	0.0331	0.0156	0.0054	0.0015	0.0003
2.0000	0.0339	0.0165	0.0060	0.0017	0.0004
3.0000	0.0347	0.0175	0.0066	0.0019	0.0005
4.0000	0.0354	0.0184	0.0072	0.0022	0.0006
5.0000	0.0361	0.0194	0.0078	0.0025	0.0007

Liite 6. Laitteiston PI-kaavio



Doko 22.08.2008	Designed by PSI	 Teollisuuden Vesi Tuusunkatu 150 FIN-04130 CHOLA FINLAND P: +358 0040 583 1258 F: +358 0040 626 2640 E: vrt@teollisuudenvesi.fi
--------------------	--------------------	--