



Jyrki Asukas

## **MICROMERITICS GEMINI VII OMINAISPINTA-ALA- ANALYSAATTORIN VALIDOINTI**

**MICROMERITICS GEMINI VII OMINAISPINTA-ALA-  
ANALYSAATTORIN VALIDOINTI**

Jyrki Asukas  
Syksy 2012  
Laboratorioalan koulutusohjelma  
Oulun seudun ammattikorkeakoulu

## TIIVISTELMÄ

Oulun seudun ammattikorkeakoulu  
Laboratorioalan koulutusohjelma, laboratorioanalytiikan suuntautumisvaihtoehto

---

Tekijä: Jyrki Asukas  
Työn nimi: Micromeritics Gemini VII ominaispinta-ala-analysaattorin validointi  
Työn ohjaaja: Eija Hakala  
Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: Syksy 2012 Sivumäärä: 43 + 13 liitettä

---

Opinnäytetyö tehtiin Kemiralle kevään ja kesän 2012 aikana. Työn aiheeksi tuli luontevasti Micromeriticsin ominaispinta-ala-analysaattori, joka oli hankittu laboratorioon edellisenä syksynä.

Työn tavoitteena oli paitsi validoida Micromeritics Gemini VII 2390, ominaispinta-ala-analysaattori, myös tehdä siihen käyttöohjeet, sekä selvittää saadaanko mittaustulokset siirrettyä sähköisesti ja mitä mittaustietoja analysaattorista saadaan ominaispinta-alan lisäksi. Työohjetta ei liitetty opinnäytetyöhön, vaan se luovutettiin Kemiralle.

Validointi tehtiin kaupallisella referenssimateriaalilla Carbon Black, jolle pystyttiin määrittämään systemaattinen ja satunnainen virhe ja toistettavuus. Regenerointikatalyytille pystyttiin määrittämään toistettavuus ja satunnainen virhe. Katalyytille ei ollut varmistettua BET-ominaispinta-alaa, eli luotettava vertailuarvo puuttui, joten sille ei voinut laskea systemaattista virhettä.

Validoinnin yhteydessä huomattiin mahdollisia virhelähteitä, joista ainakin osa pystytään välttämään oikealla esikäsitteilyllä. Näin pystytään jatkossa määrittämään katalyytin ominaispinta-ala luotettavammin.

Validointi onnistui tavoitteiden mukaisesti. Palladium-katalyytin toistettavuus saatiin laskettua, käyttöohjeet ja sähköinen tiedonsiirto valmiiksi.

---

Asiasanat: adsorptio, katalyytti, palladium

# SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
SISÄLLYS	4
1 JOHDANTO	6
2 OMINAISPINTA-ALAMITTAUS	7
2.1 Adsorptioon perustuvat mittaukset	7
2.2 Adsorptioisotermit	9
2.3 Huokosten luokituksesta	10
2.4 Adsorptiomittauksissa käytettyjä menetelmiä	11
3 KATALYTTI	14
3.1 Regeneroitu katalyytti	15
3.2 Työliuoskatalyytti	15
3.3 Kantajakatalyytti	15
4 MICROMERITICS GEMINI VII 2390	16
4.1 Isotermiset mittapisteet	18
4.2 Tärkeimmät mittaukset ja laskukaavat	19
4.2.1 Free space correction	19
4.2.2 BET-ominaispinta-ala	19
5 OMINAISPINTA-ALAMITTAUKSET	22
5.1 Regenerointikatalyytin esikäsittely	22
5.2 Mittausten suoritus	23
6 VALIDOINTI	24
6.1 Validoinnissa käytetyt laitteet	25
6.2 Validointitulosten käsittely	27
7 VALIDOINNIN TULOKSET	30
7.1 Carbon Black -mittaukset	30
7.2 Katalyyttimittaukset	32
8 MAHDOLLISET VIRHELÄHTEET	35
8.1 Esikäsittelyn vaikutus	35
8.2 Katalyytin vaikutus tuloksiin	37

9 POHDINTA	40
LÄHTEET	41
LIITTEET	43

# 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tavoitteena oli validoida ominaispinta-ala-analysaattori Micromeritics Gemini VII 2390 (jatkossa analysaattori). Validoinnin lisäksi piti tehdä työohje ja selvittää, saako tietoja siirrettyä sähköisesti. Tietojen käsittelyyn löytyikin Micromeriticsin tekemä excel-ohjelma Physi ViewCalc 2007, johon sai syötettyä analysaattorin antaman datan. Opinnäytetyö tehtiin Kemira Chemicals Oy:n Oulun prosessinohjauslaboratoriolle.

Ominaispinta-alan määrittäminen perustuu isothermisten adsorptiopisteiden mittaamiseen tietyissä alipaineissa nestetyypen lämpötilassa ja näistä saatujen tulosten käsittelyyn. Mittauksille tehdään tietyt matemaattisiin malleihin perustuvat laskutoimitukset, joiden avulla voidaan määrittää niin ominaispinta-ala kuin tutkittavan aineen huokoskoko ja -jakauma. Matemaattisille malleille on luotu pohja 1900-luvun alkupuolella ja malleja on kehitetty ja paranneltu. Iso osa uusista matemaattisista kaavoista perustuu vanhoihin laskentamalleihin. Näissä mittauksissa käytetään BET-laskentamallia (Brunauer, Emmet and Teller), joka on yksi käytetyimmistä ominaispinta-alan laskentamalleista.

Mittauksissa käytettiin referenssiainetta, Carbon Black, jonka ominaispinta-ala tiedettiin. Tämän avulla voitiin määrittää systemaattinen ja satunnainen virhe. Analysaattoria käytetään katalyytin ominaispinta-alan mittauksiin, joten mittauksia tehtiin myös katalyytillä, jolloin saatiin selville sen mittausten toistettavuus.

## 2 OMINAISPINTA-ALAMITTAUS

Ominaispinta-alan ja huokoisuuden mittaamisiin on kehitetty eri tekniikoita, kuten kemisorptiota ja elohopeaa käyttäviä tekniikoita, jotka poikkeavat adsorptioon perustuvista mittaustekniikoista. Nykyään yleisin mittaustekniikka on adsorptioon perustuva.

### 2.1 Adsorptioon perustuvat mittaukset

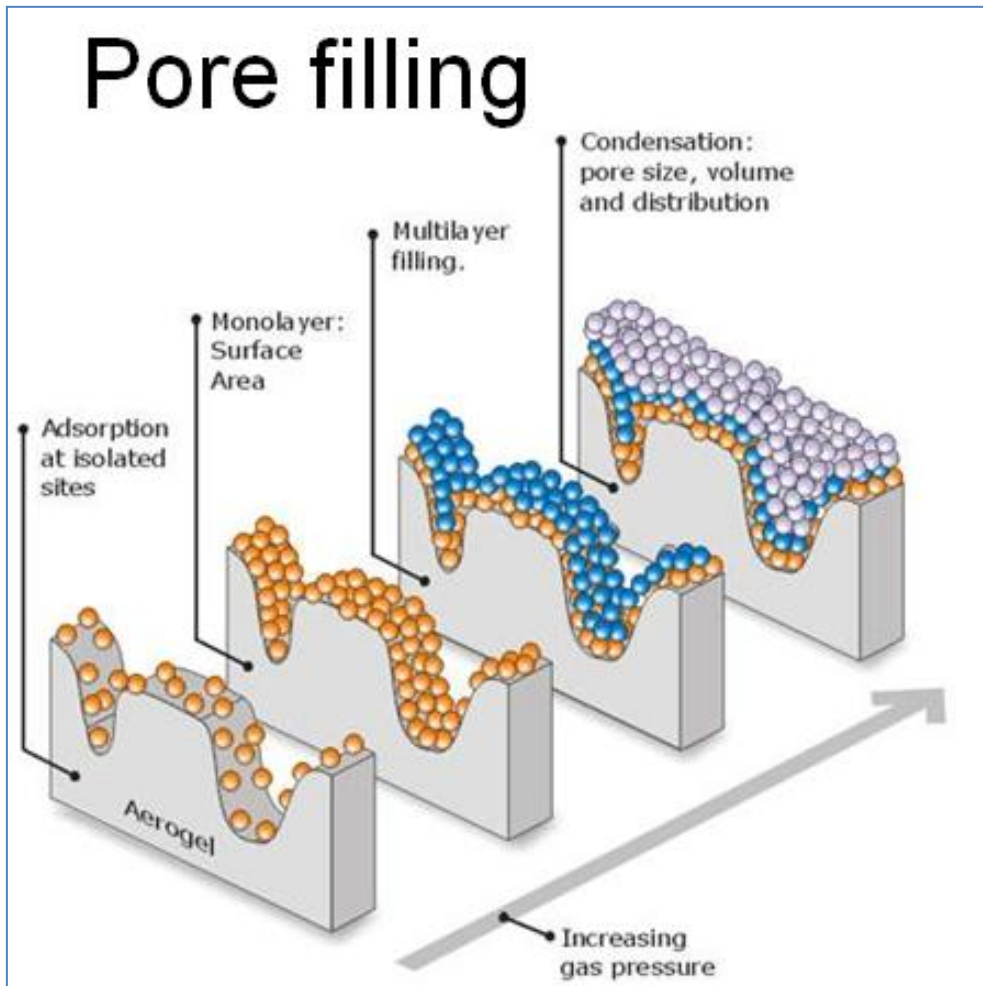
Adsorptioon perustuvissa kiinteän aineen ominaispinta-alamittauksissa kaasumolekyylit tarttuvat yhden tai useamman molekyylikerroksen paksuudella tutkittavaan aineeseen (kuva 1). Yleensä käytetään inerttiä kaasua, kuten typpeä.

Mitattavaan kiinteään aineeseen (adsorbentti) sitoutuu adsorboituva kaasu (adsorbaatti) heikoilla vuorovaikutusvoimilla. Näitä voimia kutsutaan Van der Waalsin voimiksi. Sidoksia muodostavia voimia ovat muun muassa dispersio-, ionidipoli- ja dipoli-dipolivoimat. (4, s. 7) Van der Waalsin voimat ja sidokset vaikuttavat hyvin lyhyellä välimatkalla, ja molekyylit ovatkin alle 0,4 nm:n päässä toisistaan.

Koska kaasun ja kiinteän (tutkittavan) aineen väliset vuorovaikutusvoimat ovat heikkoja, jäädytetään mittaolosuhteet mahdollisimman kylmiksi, jolloin saadaan useampi kaasumolekyylitarttumaan kiinteään aineeseen. Kun kaasun painetta ja määrää lisätään, saadaan katettua kiinteän kappaleen koko pinta kaasumolekyyleillä. Mikäli kaasun painetta lisätään edelleen, saadaan monikerroksinen pinta. Koska adsorptio ei seuraa suoraan paineen lisäystä, on kehitetty eri matemaattisia malleja, joiden avulla voidaan laskea todellinen ominaispinta-ala.

Adsorption lisäksi voidaan mitata desorptio, joka tarkoittaa kaasumolekyylien irtoamista kiinteästä aineesta, kun paine lasketaan portaittain. Tämä toimii parhaiten silloin, kun suhteellinen paine nostetaan normaalipaineen tasolle ja mitattavaan aineeseen on tarttunut useampi kerros kaasumolekyylejä (kuva 1, con-

densation-vaihe). Desorptiomittausta käytetään erityisesti silloin, kun halutaan määrittää aineen huokoskoko. Tosin huokosmalli olisi hyvä tietää etukäteen, ja desorptiomittaus vaatii käytännössä useita kymmeniä, jopa yli sata mittausta. Käytetyimmät matemaattiset laskentamallit desorptiomittauksilla ovat BJH ja DFT. Työssä käytetyllä Gemini VII a-mallilla ei voinut tehdä kyseisiä mittauksia.



*KUVA 1. Kaasumolekyylit tarttuvat kiinteän aineen pintaan vaiheittain. Paineen lisääntyessä huokokset täyttyvät useammista kerroksista. BET-mittaus tapahtuu 2-vaiheessa (Monolayer: Surface Area). (9.)*

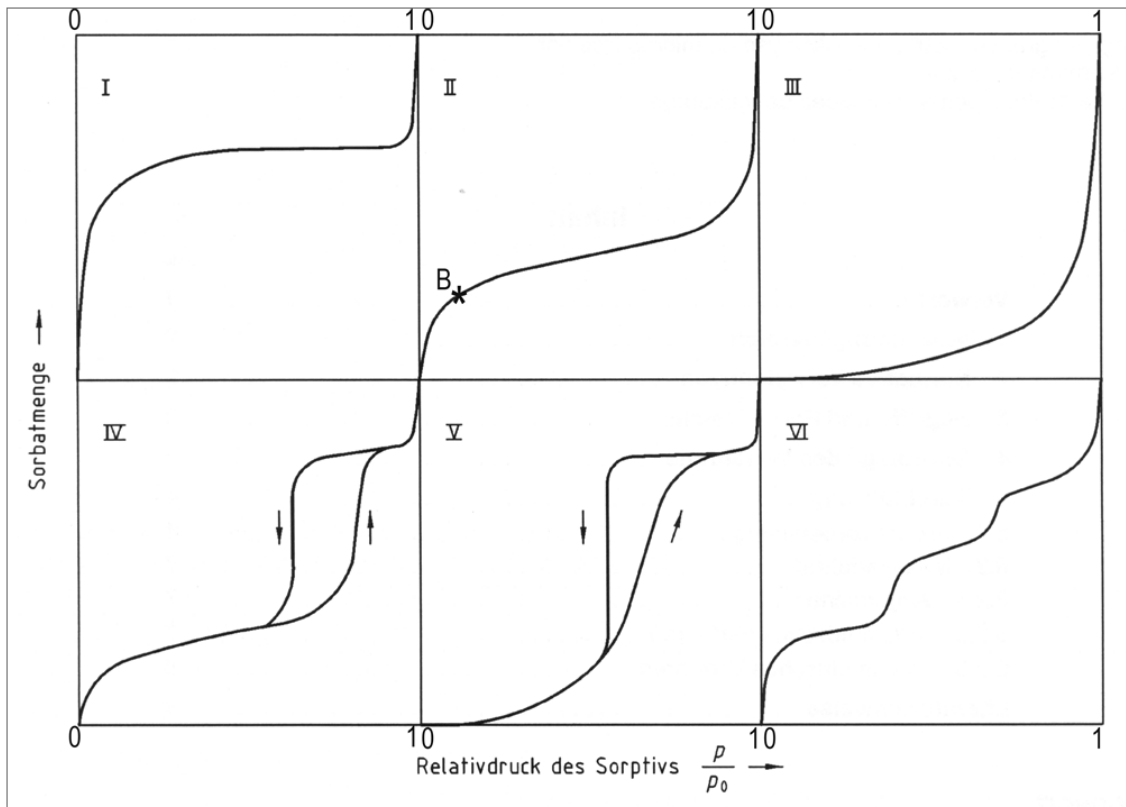
Eräs adsorptiomittauksen hyvistä puolista on se, että siinä saadaan mitattua tietyin rajoituksin huokosten koko. Tällöin on tosin tiedettävä tutkittavan aineen huokosten malli.



## 2.2 Adsorptioisotermit

Adsorptioisotermit muodostuvat inertin kaasun mittauspisteistä. X-akseli kuvaa suhteellista painetta alkaen miltei nolasta ja päättyen yhteen. Y-akseli kuvaa tarttuneiden kaasumolekyylien määrää, ja se voidaan ilmoittaa mooleina tai  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Mittaukset tehdään kaasun nesteytymislämpötilassa, joka on yleisimmälle adsorbaatille tyypelle 77,35 K (-195,8 °C) ja argonille 87,3 K (-185,85 °C).

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), eli kansainvälinen puhtaan ja sovelletun kemian liitto on määritellyt kuusi erilaista isotermin muotoa, jotka vaihtelevat aineen huokoisuuden mukaan (kuva 2).



Kuva 2. IUPAC luokitukset adsorptioisotermissille kuvaajille (5)

Tyyppi 1 (kuva 2) esittää mikrohuokaisen aineen adsorboitumista. Jo pienellä paineella voidaan huomata jyrkkä nousu käyrässä. Tämä johtuu siitä, että mikrohuukokset täyttyvät aikaisin ja sen jälkeen ei enää juuri tapahdu kaasun sitoutumista aineeseen.

Tyyppi 2 (kuva 2) esittää monikerroksista (multilayer) adsorboitumista. Kun ensimmäinen kerros on muodostunut kohdassa B, jatkuu käyrä loivalla nousulla seuraavien kerrosten muodostumisten takia. Tutkittava aine sisältää todennäköisesti mikrohuokosten lisäksi isompia huokosia.

Tyypit 3 ja 5 (kuva 2) muodostuvat silloin, kun sitoutuminen jatkaa kasvuaan isommilla paineilla. Tällöin mukana vaikuttavat heikot adsorbaatti-adsorbenttivuorovaikutusvoimat, jotka aiheuttavat kaasun sitoutumista.

Mikäli kiinteässä aineessa on mesohuokosia, saadaan hystereesikäyrät (tyypit 4 ja 5). Desorptiossa kaasun irtoaminen kiinteästä aineesta tapahtuu eri paineessa kuin adsorptiossa kaasun sitoutuminen, jolloin saadaan hystereesikäyrä.

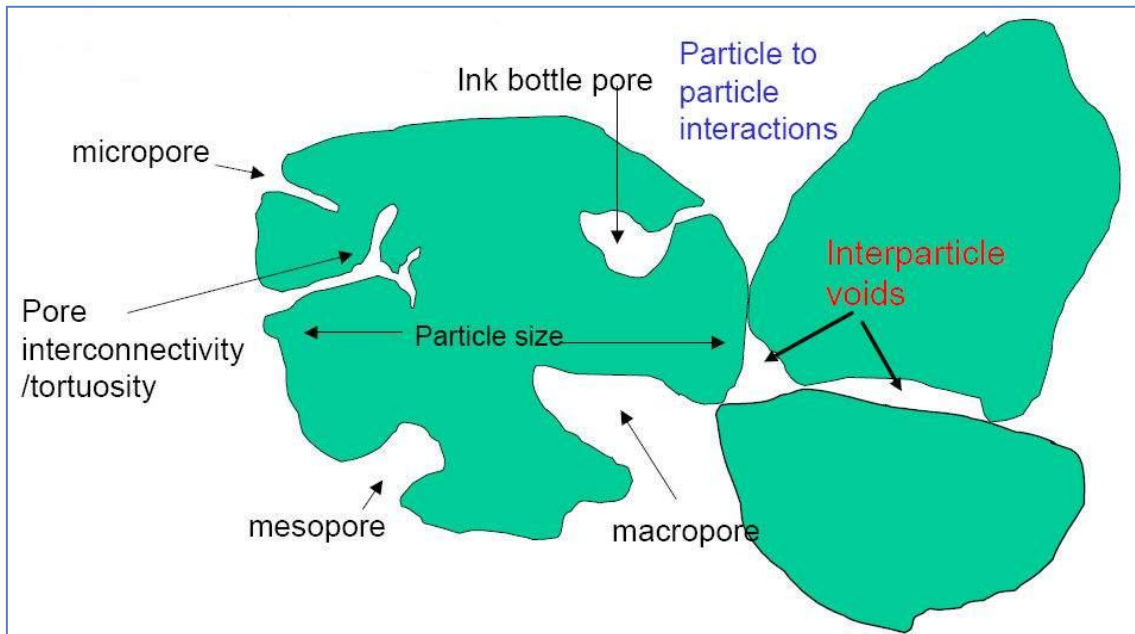
Tyyppin 6 kuvaaja saadaan silloin, kun näyte sisältää erilaisia pintarakenteita. Mitattava aine ei ole homogeenista, vaan mukana on erilaisia partikkeleita. (4).

### **2.3 Huokosten luokituksesta**

Huokokset jaetaan kolmeen eri kokoluokkaan ja eri muotoihin, joihin ei tässä työssä puututa. Koko luokitellaan huokosten seinämien välisellä etäisyydellä:

- mikrohuokokset leveys alle 2 nm
- mesohuokokset leveys 2 - 50 nm
- makrohuokokset leveys yli 50 nm.

Kun makrohuokokset ovat riittävän isoja, kaasun käyttäytyminen muistuttaa tasaisen aineen pintaan tarttuneen kaasun sitoutumista. Mikrohuokokset puolestaan voivat aiheuttaa kapillaari-ilmiötä.



KUVA 3. Havainnekuva erimallisista ja -muotoisista huokosista (8.)

Kun mitattavan aineen huokosten koko halutaan määrittää erikseen, pitää esitietoihin aina antaa huokosten malli. Huokosten malli voi noudattaa sylinterin, painanteen, mustepullon, tai jonkun tunnetun aineen, kuten esimerkiksi carbon blackille määriteltyä omaa huokosmallia. Jokaiselle eri huokostyypille löytyy eri laskentamalli. Kun huokosmalli on tiedossa, Gemini VII:n ohjelma laskee huokoskoon. Ohjelmaan syötetään huokosmalli ja käytetty kaasu, minkä jälkeen saadaan selville, paljonko kaasua on sitoutunut huokosiin ja kuinka paljon muuhun pintarakenteeseen. Aineessa voi kuitenkin olla useamman mallisia huokosia ja partikkelit ovat usein kiinnittyneet toisiinsa, jolloin muodostuu omia erilaisia huokosia tai koloja (interparticle voids, kuva 3).

#### 2.4 Adsorptiomittauksissa käytettyjä menetelmiä

Adsorptioon perustuvassa menetelmässä on edelleen useita eri laskentamalleja jotka nojautuvat eri kaavoihin ja joiden paremmuus riippuu tutkittavan aineen ominaisuuksista, adsorbaatista ja laitteistosta. Käytettävän  $P/P_0$ -alueen mukaan seuraavia malleja on käytössä:

- $1 \times 10^{-7}$  -  $0,02 P/P_0$  mikrohuokosten täyttö: DFT, GCMC, HK, SF, DA, DR
- $0,01$  -  $0,1 P/P_0$  yhden molekyylikerroksen muodostaminen: BET, Langmuir
- $> 0,1 P/P_0$  useamman molekyylikerroksen muodostuminen: t-plot,  $\alpha_s$ .
- $> 0,35 P/P_0$  kapillaarinen kondensaatio (huokoset) BJH, DH
- $0,1$  -  $0,5 P/P_0$  kapillaarinen täyttö (huokoset) DFT, BJH

**DFT** (Density Functional Theory) toimii parhaiten, kun käytettävissä on hyvät taustatiedot tutkittavasta materiaalista ja paljon mittapisteitä. Tässä metodissa käytetään "kalibrointina" ei-huukoista materiaalia, jota vastaan lasketaan huokosen materiaalin mittaustulokset, kun tiedetään huokosten tarkka malli. DFT antaa tarkan tuloksen varsinkin silloin, kun käytettävissä on useita, jopa yli sata isotermistä mittapistettä.

**BET** (Brunauer, Emmet & Teller) on eniten ja Gemini VII:ssä käytetty metodi. Se soveltuu hyvin tyyppien 1, 2 ja 3 isotermeille (kuva 2). Koska BET-kuvaaja aliarvioi adsorptiota matalissa paineissa ja yliarvioi korkeissa paineissa, on sille määritelty sopivimmaksi  $P/P_0$  -alueeksi  $0,05 - 0,3$ .

BET-teoriaa käytetään usein myös mikrohuukoisten aineiden ominaispinta-alamittauksiin, vaikka sille ei löydy tieteellistä perustaa, koska se ei ota laskuissa huomioon mikrohuokosten täyttymistä. BET-teoria pohjaa Langmuirin yksimolekyyllisen adsorptiokerroksen teoriaan, ja BET-teoriassa oletetaan, että kaasumolekyylit adsorboituvat kiinteän aineen pinnalle kerroksittain. Ensimmäisellä kerroksella on oma adsorboitumisenergia, mutta seuraavilla kerroksilla adsorptioenergia vastaa veden koheesioenergiaa. Teoriassa oletetaan myös, että ääretön määrä kerroksia voi adsorboitua kiinteän aineen pinnalle (6 s. 22). BET-kuvaajassa (liite 4/2) selityksasteen pitäisi olla hyvä ja suoran Y-akselin leikkauspisteen pitää olla positiivinen.

Useamman kaasumolekyylikerroksen muodostumisen paksuus, **t-plot** (t = thickness), lasketaan matemaattisesti kasvavan  $P/P_0$ :n funktiona. Lineaarinen alue

muodostuu osittain kaasumolekyylien muodostaman yhden kerroksen adsorptiosta ja kapillaarikondensaatiosta. t-plot-menetelmää käytetään  $P/P_0$  -alueella 0,05 - 0,5. Saatua suoraa verrataan johonkin kolmesta standardisuorasta, jotka on määritelty etukäteen (de Boer, Halsey ja carbon black). Lisäksi löytyy neljäs niin kutsuttu yleistetty Halseyn suora. (3.)

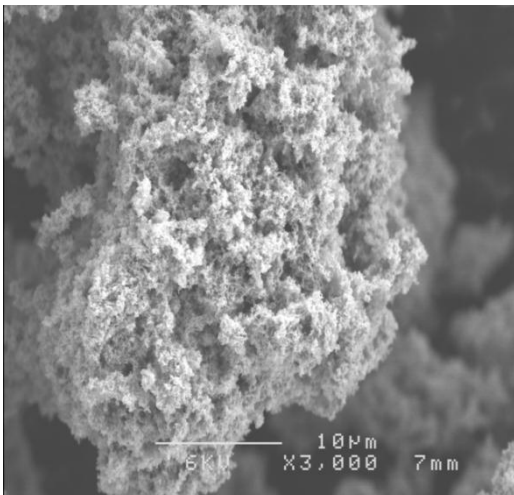
### 3 KATALYYSITTI

Opinnäytetyössä mitattava aine oli palladiumkatalyytti. Palladium on jalometalli ja kuuluu platinametalleihin, jotka ovat siirtymämetalleja. Palladiumin kemiallinen merkki on Pd, järjestysnumero 46 ja atomipaino 106,4. Palladiumin atomisäde on 161 pm, kovalenttisäde 139 pm ja Van der Waalsin säde 163 pm. Palladiumin elektronikuorilla ovat elektronit järjestyneet seuraavasti alkaen ensimmäisestä elektronikehästä: 2, 8, 18, 18. Palladiumin hapetusluvut ovat +2 ja +4, eli se on elektronien luovuttaja.

Palladiumin erikoinen ominaisuus on sen kyky imeä itseensä vetyä huoneenlämmössä jopa 900–3 000 kertaa oman tilavuutensa verran. Kun vetymolekyyli kohtaa metallin, se hajoaa atomeiksi, jotka tunkeutuvat nopeasti palladiumin kiderakenteeseen. Atomit leviävät metalliin ja yhtyvät siellä taas vetymolekyyleiksi. Näin voidaan erotella ja puhdistaa vetyä. (1.)

Palladiumin hinta oli 11.9.2012 Lontoon metallipörssissä 17 €/g. Suurimpia palladiumin tuottajia ovat Venäjä, Etelä-Afrikka ja Kanada.

Analysoitava aine oli palladium black (kuva 4). Kyseinen aine on katalyyttinä käytettyä jauhemaista mustaa palladiumia



KUVA 4. Pd-black suurennuskuva (14)

### 3.1 Regeneroitu katalyytti

Regenerointi tehdään työliuoskatalyytista siksi, että sen ominaisuudet saadaan palautettua alkuperäiselle tasolle. Regeneroitu katalyytti on erittäin hienojakoista ja huokoista. Se on erotettu työliuoksesta ja puhdistettu kaikista orgaanisista työliuoskomponenteista ja muista metalleista. Validoinnin mittaukset tehtiin varmennetulla referenssimateriaalilla, Carbon Black, ja regeneroidulla katalyytilä, koska sitä oli saatavana riittävästi samasta erästä. Regeneroidulle katalyytille tehtiin suolan poisto, pesu ja kuivaus ennen analyysijä. Regeneroitu katalyytti on kuivana erittäin reaktiivista ja sillä on itsesyttymisvaara.

### 3.2 Työliuoskatalyytti

Työliuoskatalyytti on nimensä mukaisesti työliuoksessa, joka on eri orgaanisista komponenteista koostuva neste. Katalyytti erotetaan työliuoksesta 4 µm:n suodattimella. Suodatuksen jälkeen ominaispinta-alamittauksiin tulevalle palladiumille tehdään pesu ja kuivaus. Työliuoskatalyytin rakenne poikkeaa hieman regeneroidun vastaavasta.

### 3.3 Kantajakatalyytti

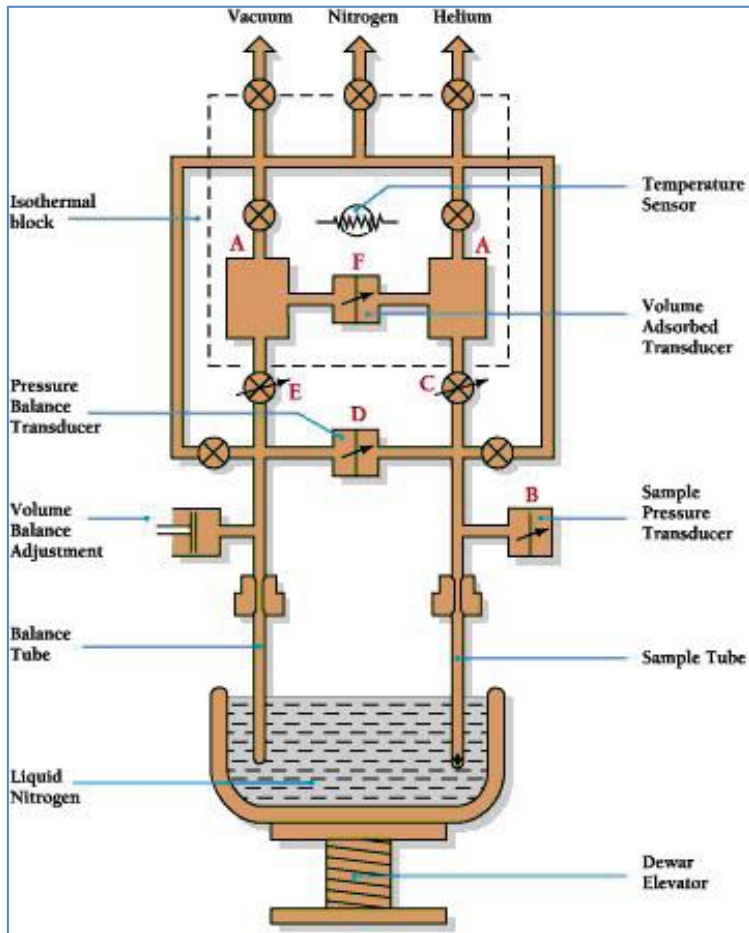
Kantajakatalyytissä on nimensä mukaisesti mukana kantaja-aine, jonka pintaan palladium on kiinnitetty. Tällä pyritään saamaan katalyytin hinta alas, koska kantajakatalyytissä palladiumin osuus on vain joitain prosentteja koko massasta. Kantaja-aine voi olla melkein mikä tahansa kemialliset ja mekaaniset rasitukset kestävä aine. Alumina (alumiinioksidi,  $Al_2O_3$ ) on yleisesti käytetty kantaja-aine. Kantaja-aine ei saa ottaa osaa reaktioon, ja katalyytin pitää pysyä sen pinnalla.

## 4 MICROMERITICS GEMINI VII 2390

Micromeritics Gemini VII 2390 on a-versio, joka on t-versiota riisutumpi versio, eikä sillä voi tehdä BJH-mittauksia (Barret - Joyner - Halenda -metodi, jossa usein mitataan adsorption lisäksi desorptio).

Gemini VII (kuvat 5 ja 6) käyttää staattista volumetrasta tekniikkaa. Siinä on kaksi kaasusäiliötä A (kuva 5), jotka sisältävät adsorbanssikaasua, tässä tapauksessa typpeä. Säiliöistä kaasut annostellaan näyte- ja referenssiputkiin. Näytepuolen paineanturi B tarkkailee painetta. Näytteen adsorboidessa kaasua paineen taso laskee putkissa, ellei paineanturi B ohjaisi servoventtiili C:tä lisäämään kaasua paineen pitämiseksi vakiona. Paineanturi D, joka sijaitsee näyte- ja referenssiputkien välissä, mittaa näiden putkien välistä paine-eroa ja ohjaa servoventtiili E:tä, joka pitää putkien välisen paine-eron nollassa. Kolmas paineanturi F tarkkailee säiliöiden (A) välistä painetta ja laskee, paljonko kaasua on adsorboitunut näytteeseen. (2.)

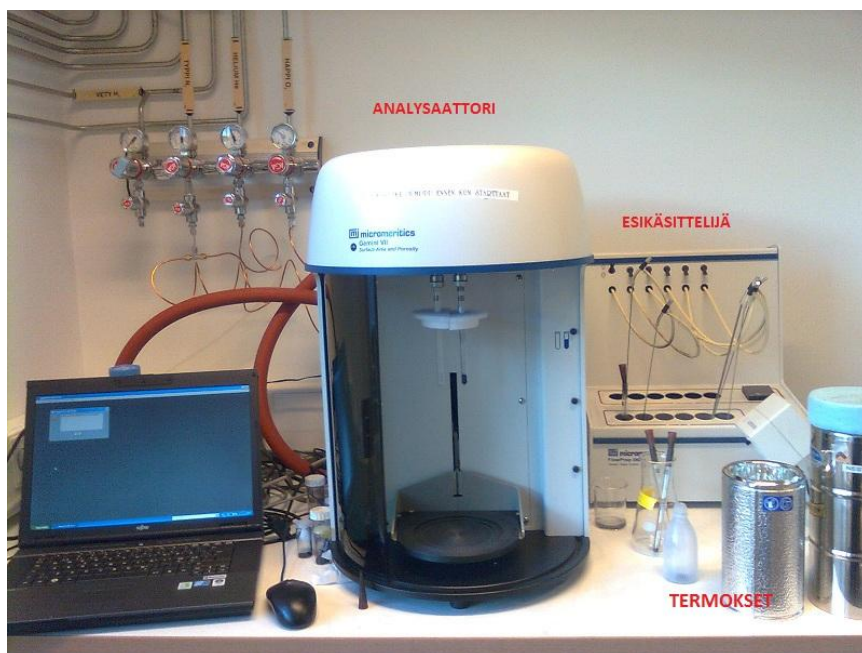




KUVA 5. Gemini VII:n toimintaperiaate (7)

Näyte- ja referenssiputket upotetaan termosastiassa olevaan nestetyypeen. Näin saadaan säilytettyä isotermiset (tasalämpöiset) olosuhteet molemmissa putkissa mittausten ajan. Laite mittaa periaatteessa kahta asiaa: paine-eroa putkien välillä ja adsorboituneen kaasun määrää.

Adsorbaattina, eli kiinteään tutkittavaan aineeseen kiinnittyvänä kaasuna, käytetään typpeä. Heliumia tarvitaan putkien tilavuuserojen mittaukseen, joka on tarpeen tulosten virheiden minimoimiseksi. Helium ei osallistu varsinaiseen pinta-alamittaukseen, vaan sitä käytetään ainoastaan alkuvaiheessa. (2.)



KUVA 6. Vasemmalla tietokoneen takana alipainepumppu, keskellä analyysaattori ja oikealla esikäsitteijä, jonka edessä termokset nestetyypelle ja näyteputkia

#### 4.1 Isotermiset mittapisteeet

Analyysaattori tekee metodissa määritellyt mittaukset. Metodissa määritellään käytettävä kaasu sen takia, että eri kaasuilla on eri sitoutumisenergiat, nesteytymislämpötilat, Van der Waalsin säteet ja molekylaariset säteet. Mittapisteiden määrä voi olla alimmillaan kolme, koska BET-mittauksiin riittää kolme mittapistettä välillä  $0,05 - 0,3 P/P_0$ . Vakiintunut käytäntö oli suorittaa analyysi 11 mittapistellä, joista BET-laskuihin käytettiin kuutta metodissa määriteltyä mittapistettä.

Metodissa voidaan määrittää myös muita mittauksia, kuten mp, DFT ja BJH. Metodissa ilmoitetaan se paine-eräalue, jolla mittaus suoritetaan. BJH-mittauksia, joissa käytetään adsorption lisäksi desorptiota, Geminin A-malli ei pysty tekemään. Mittauspisteitä voi olla vaikka sata, kunhan termoksen nesteytystyyppi riittää haihtumatta, mutta rutiinimittauksissa lisämittaukset kuluttavat aikaa ja nestetyypeä ilman lisäarvoa. Kaasuna voidaan käyttää typen sijaan argonia, joka on toinen yleisesti, mutta vähemmän käytetty kaasu. Argon antaa yleensä hieman erilaiset mittaustulokset, etenkin huokosmittauksissa.

## 4.2 Tärkeimmät mittaukset ja laskukaavat

Laitteen mukana tullut ohjelma tekee automaattisesti laskutoimitukset halutuille suureille. Laskut tehdään paine-eron ja adsorboituneen kaasun määrän perusteella. Laskukaavat ovat käyttöohjeesta. Tärkeimpiä mitattavia asioita ovat

- Free space correction
- BET
- C-arvo BET-mittauksissa.

### 4.2.1 Free space correction

Jotta mittaukset voidaan suorittaa luotettavasti, pitää ensin mitata näyte- ja referenssiputkien tilavuuserot. Analysaattori tekee mittauksen joka kerta automaattisesti tyhjentämällä putket kaasusta alipaineella ja täyttämällä ne heliumilla 760 mmHg:n paineella. Tämän jälkeen analysaattori mittaa putkien kaasumäärän tilavuuksien eron. Näin saadaan laskettua tilavuuserolle korjauskerroin  $C_f$  (kaava 1) (2).

$$C_f = \frac{V_h}{pH} \quad \text{KAAVA 1}$$

$C_f$  = Näyteputken vapaan tilavuuden korjauskerroin

$V_h$  = kaasutilavuuksien ero (cc STP)

$pH$  = paine näyteputkessa

Tilavuuseroiksi tulivat näytemäärästä ja -tyypistä riippuen noin 0,05 - 0,2 cm<sup>3</sup>.

### 4.2.2 BET-ominaispinta-ala

Ohjelma laskee automaattisesti BET-laskuja varten isotermisistä mittauspisteistä seuraavat:

- $S$  = suoran kulmakerroin (g/cm<sup>3</sup> STP)
- $Y_{INT}$  = suoran leikkauspiste (g/cm<sup>3</sup> STP)

- $S_{ERR}$  = kulmakertoimen virhe ( $\text{g/cm}^3$  STP)
- $Y_{ERR}$  = suoran leikkauspisteen virhe ( $\text{g/cm}^3$  STP)
- $C_c$  = suoran selitysaste.

**BET-arvo** lasketaan isotermisistä mittauspisteistä. Gemini VII:n ohjelma laskee BET-mittauksiin mukaan 6 mittauspistettä 11 isotermisestä pisteestä. Jokaiselle mukaan valitulle mittauspisteelle lasketaan oma BET -arvo  $B_I$  (kaava 2) (2).

$$B_I = \frac{P_{rel_I}}{(1,0 - P_{rel_I}) \times N_{ads_I}} \quad \text{KAAVA 2}$$

$B_I$  = yksittäinen BET-arvon datapiste.

$P_{rel}$  = suhteellinen mittapisteen paine mmHg

$N_{ads_I}$  = adsorboituneiden kaasuatomien määrä

**Kokonaispinta-ala  $SA_{BET}$**  saadaan laskettua kaavalla 3 (2).

$$SA_{BET} = \frac{CSA \times (6,023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) \times \left(\frac{10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2}\right) \times (S + Y_{INT})} \quad \text{KAAVA 3}$$

$CSA$  = adsorptiokaasun leikkauspoikkipinta-ala  $\text{nm}^2$  (typellä 0,162)

$6,023 \times 10^{23}$  = Avogadron luku, joka on moolissa olevien hiukkasten (atomi-  
en/molekyylien, yhdisteiden) määrä.

$22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}$  = 22,414 litraa normaali lämpötilassa ja paineessa (STP)  
273,15 K / 1 atm on se tilavuus, jonka 1 mooli kaasua tarvitsee riippumatta  
kaasusta.

**BET C-arvo** on tärkeä mittaustavan ja tulosten luotettavuuden kannalta. Karkeasti ottaen voidaan sanoa, että mitä suurempi C-arvo on, sitä luotettavammin BET-menetelmä sopii kyseisen aineen pinta-alamittaukseen (kaava 4) (2). Mikäli C-arvo menee nolaksi tai sen alle, ei mittaus ole onnistunut. Suhteellinen virhe kasvaa jo C-arvon mennessä alle 10. Pinta-alamittauksissa C-arvot ylitti-

vät aina lukeman 60 ollen jopa yli 150 (liite 4/1). Referenssiaineelle Carbon Blackille C-arvot olivat yli 100.

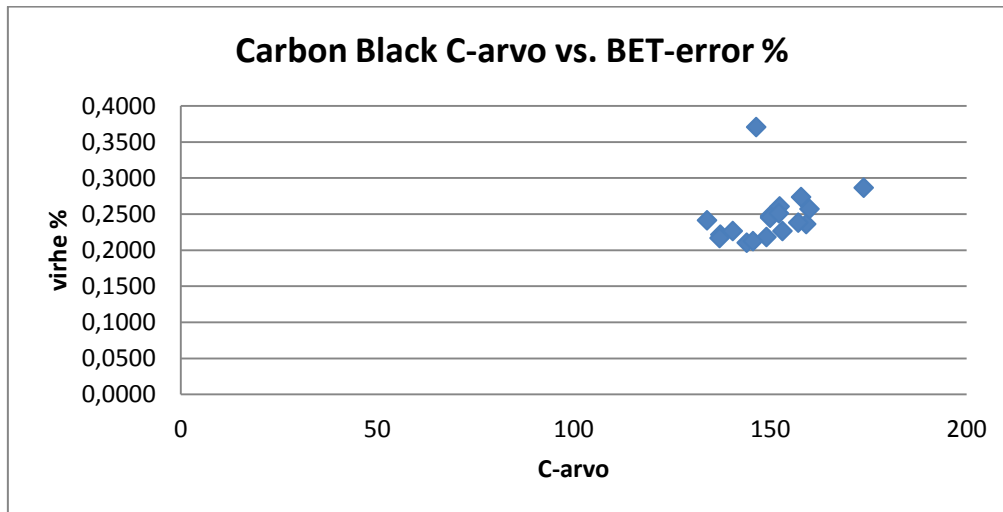
$$C = \frac{S + Y_{INT}}{Y_{INT}} \quad \text{KAAVA 4}$$

Teoreettinen virhemarginaali  $BET_{ERR}$  (m<sup>2</sup>/g) saadaan laskettua kaavalla 5 (2). Analysointiraportissa (liite 4/1) ilmoitetaan virhemarginaali, joka on esimerkiksi  $\pm 0,0533$  m<sup>2</sup>/g ominaispinta-alan ollessa 21,2276 m<sup>2</sup>/g. Prosentuaalinen virhe on tällöin  $\pm 0,25$ .

$$BET_{ERR} = \frac{S_{BET} \times (S_{ERR}^2 + Y_{IERR}^2)^{0,5}}{Y_{INT} + S} \quad \text{KAAVA 5}$$

C-arvon ja virhemarginaalin väliin ei voida kuitenkaan laittaa yhtäläisyysmerkkiä, kuten taulukko 1:stä nähdään. Virheprosentti on saatu muuttamalla virhemarginaali pinta-alana m<sup>2</sup>/g prosentuaaliseksi virheeksi.

*TAULUKKO 1. Carbon Black-mittausten C-arvon ja ominaispinta-alan prosentuaalisen virhemarginaalin vertailutaulukko*



## 5 OMINAISPINTA-ALAMITTAUKSET

Työn suorituksen voi jakaa karkeasti kahteen vaiheeseen, näytteen esikäsitte-lyyn ja itse mittaukseen. Tässä käydään lyhyesti läpi regenerointikatalyytin esi-käsittely, joka poikkeaa joiltain osin työliuoskatalyytin esikäsitte-lystä.

Mittaukset suoritettiin sekä vertailumateriaalille, että regeneroidulle katalyytille. Vertailumateriaalille tehtiin mittauksia yhteensä 19 kertaa kolmen kuukauden aikana, jolloin laitteen mittausarvojen ryömintä olisi tullut ilmi.

Katalyyttimittauksia tehtiin 18 kymmenen päivän aikana. Katalyytin ominaisuu-det alkavat muuttua todennäköisesti sen ollessa pitkään ilman vaikutuksen alla, minkä takia samasta katalyytistä ei saada vertailukelpoisia tuloksia pitkältä ai-kaväliltä.

Mittausten välissä kokeiltiin erilaisia testiajoja ja raportointipohjia. Tarkoitus oli löytää toistettava metodi ja mahdollisimman kattava raporttipohja, jonka saa siirrettyä, muokattua ja tallennettua sähköisessä muodossa.

### 5.1 Regenerointikatalyytin esikäsitte-ly

Jotta katalyytti saatiin sopivaksi mittauksiin, se piti ensin pestä suolasta vedellä. Pesu tehtiin puhtaalla vedellä sintterin (suodattimen) läpi. Pesun jälkeen kata-lyytti vielä kuivattiin asetonilla.

Työvaiheisiin olisi kuulunut Shellsol-käsittely, jonka pois jättäminen antoi noin 30 % matalamman tuloksen. Shellsol-käsittelyn poistamisella ei ollut vaikutusta toistettavuuteen.

Numeroitu testiputki ja sen tulpan paino punnittiin. Kuivattua katalyyttia punnit-tiin testiputkeen noin 50 - 70 mg ja täytetty testiputki laitettiin esikäsitte-lijään tyytetykseen. Katalyytille oli sovittu noin 30 minuutin lämmitys 250 °C:n lämpöti-lassa. Regenerointikatalyytin itsesyttymisvaaran takia sovittiin, että katalyytin lämmittämisestä hitaasti putkessa tapahtuvan palamisen välttämiseksi. Jos ka-

talyytti palaa putkessa tupsahtaen, muuttuvat tulokset alaspäin noin 10 %. Katalyytin palaminen tapahtuu yleensä heti tai noin 20 sekunnin sisällä siitä, kun putki on laitettu 250 °C:n lämpöön.

Kun näyteputki oli lämmössä tarpeellisen ajan, se laitettiin jäähtymään typen yhä virratessa sisään. Jäähtynyt putki punnittiin tulppa paikallaan uudestaan ja laskettiin tyhjän ja näytettä sisältävän putken erotus, jolloin saatiin katalyytin paino milligrammoina.

Mittauksissa jätettiin pois Shellsol-käsittely, joka ei vaikuttanut toistettavuuteen, mutta tiputti ominaispinta-alaa. Shellsolia olisi voinut jäädä pieniä määriä katalyyttiin esikäsittelyssä asetonipesusta huolimatta. Katalyytin vanhetessa mahdollinen Shellsol-jäämä olisi haihtunut, mikä olisi muuttanut mittaustuloksia ajan funktiona.

Esikäsittelyssä olisi voinut ja ehkä kannattanutkin käyttää eri kaasua kuin typpi. Micromeritics suosittelee käyttämään joissain sovelluksissa heliumia. Tästä on netistä saatavilla erillinen Micromeriticsin sovellusohje numero 73.

## **5.2 Mittausten suoritus**

Analysaattori suorittaa mittaukset automaattisesti ennalta määritellyn metodin mukaan. Metodia voidaan muuttaa tarvittaessa, mutta tietyt rajat on pidettävä mielessä. Mittauspisteiden lisääminen lisää luonnollisesti mittausaikaa ja neste-typen kulutusta eikä anna lisäarvoa itse ominaispinta-alamittaukseen, joka suoritetaan paine-eroalueella 0,05 - 0,3.

Referenssiaine (Carbon Black) oli sama joka kerta, samoin kuin putki. Näin saatiin pidettyä olosuhteet vakiona. Putki punnittiin joka mittauskerta, koska tyytysputkeen saattoi tarttua joillain esikäsittelykerroilla hieman mitattavaa materiaalia, jolla olisi ollut pieni vaikutus analyytin määrään. Carbon Blackin määrä väheni putkessa mittausten aikana 5,2 mg eli noin 1,4 %.

## 6 VALIDOINTI

Kemiallisen mittausmenetelmän **validointi** on menetelmän kelvollisuuden toteamista. Validoinnin tarkoituksena on varmistaa, että menetelmän suoritustapa on ymmärretty ja osoittaa, että se on tieteellisesti pätevä olosuhteissa, joissa sitä käytetään. Järjestelmällisesti ja kattavasti tehty validointi osoittaa, että menetelmän suorituskykyyn liittyvät ominaisuudet, toteamisraja, tarkkuus ja mittausepävarmuus, täyttävät tulosten aiottuun käyttöön liittyvät spesifikaatiot.(12.)

Kemiallinen mittausmenetelmä tulee validoida, kun on tarpeellista todentaa, että sen suorituskykyparametrit ovat riittäviä tietyn analyttisen ongelman ratkaisemiseen. Validoinnin tai uusintavalidoinnin laajuus riippuu siitä, minkä luonteisia muutoksia mittausmenetelmään on tehty käyttötarkoituksen, laitteiston, henkilökunnan tai olosuhteiden johdosta (13, s. 26).

Validointi tehtiin referenssimateriaalilla ja regenerointikatalyytilla. Referenssimateriaalina oli kaupallinen Micromeritics Carbon Black Surface area Reference Material (Part No: 004-16833-00, LOT: D-7), jonka ominaispinta-ala oli Betmenetelmällä seuraava:

- usean pisteen ominaispinta-ala  $21 \pm 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$
- yhden pisteen ominaispinta-ala  $20,6 \pm 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Valitettavasti referenssiaineen huokoskokoa ei ollut saatavilla.

Regenerointikatalyyttina käytettiin kahta eri erää R 1242 ja R2-1142.

Validoinnin mittaukset suoritettiin osittain työn ohessa, ja sarjojen välissä saattoi olla päiviä tai viikkojakin. Yksittäinen mittaus vei esivalmisteluineen aikaa noin puolestatoista tunnista yli kahteen tuntiin mukaan lukien esikäsitelijän jäähtyminen näytteiden välillä. Päivän aikana ei voinut suorittaa montaa mittausta.

Katalyyttimäärät vaihtelivat hieman mittausten välillä, koska putkeen ei voinut punnita tasan samaa määrää kuin edellisessä mittauksessa. Sama käytäntö



toistuu rutiinimittauksissakin. Putkesta ei kannata valuttaa katalyyttia takaisin säilöpulloon ja yrittää saada määrä testiputkessa milligramman tarkkuudella samaksi kuin edellisillä mittauksilla.

### 6.1 Validoinnissa käytetyt laitteet

Validoinnissa käytettiin analyysivaakaa, Mettler AE 260 Delta Range (kuva 7), joka tarkistettiin (liite 11) ennen validoinnin alkamista akkreditoituilla painoilla. Painot valittiin niin, että saatiin katettua validoinnissa mitattava alue 13,2 - 13,6 g. Vaaka todettiin toimivaksi, ja sen toistotarkkuus oli hyvällä tasolla.



*KUVA 7. Mettler AE 260 Delta Range, putken mittaus käynnissä*

Esikäsitelyssä käytettiin Micromeritics Flow Prep 060 -esikäsitelijää. Lämmitys suoritettiin 250 °C:ssa typpivirtauksen ollessa päällä ja lämmitysaika merkittiin muistiin, jotta nähtiin, vaikuttiko lämmitysaika ominaispinta-alaan.



*KUVA 8. Esikäsittelijä. Yksi testiputki odottaa lämmitykseen menemistä. Näyteputken ja sen tulpan välistä menee typen syöttöputki*

Ominaispinta-alamittaukset suoritettiin Micromeritics Gemini VII 2390a-analysaattorilla, josta on tarkemmin luvussa 4.

Analysaattorille ja esikäsittelijälle (kuva 9) tehtiin vuosihuolto kesken mittauksen. Esikäsittelijän lämpömittari näytti 6 °C liikaa, minkä pystyi kompensoimaan säätämällä lämpötilan asetuksen saman verran ylemmäs.

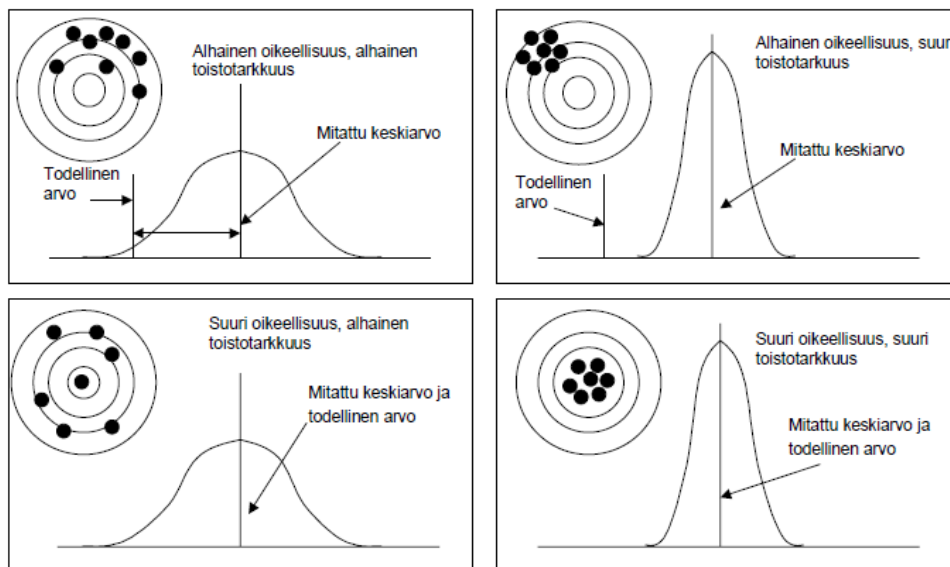


*KUVA 9. Analysaattori. Oikeanpuoleisessa putkessa on näyte valmiina (vasen putki on referenssiputki) ja nestetyppi on termoksessa. Esikäsittelijässä (taustalla) on toinen näyte lämmityksessä*

## 6.2 Validointitulosten käsittely

**Toistotarkkuus** ilmaisee keskenään riippumattomien tulosten vastaavuuden, joka ilmoitetaan normaalisti suhteellisen keskihajontana ja sen arvo riippuu yleensä konsentraatiosta. Pienillä pitoisuuksilla suhteellinen keskihajonta on tavallisesti huomattavasti suurempi kuin suurilla pitoisuuksilla. Validoinnissa toistotarkkuuden konsentraatorippuvuus tulee määrittää ja dokumentoida. (12, s.107.) Konsentraation vaikutusta ei tässä työssä tarvitse ottaa huomioon, koska laimennoksia ei tehdä ominaispinta-alamittauksissa.

**Tarkkuus** (accuracy) on mitatun tuloksen ja oikean arvon läheisyys. Menetelmän validoinnissa pyritään määrittämään tulosten tarkkuus arvioimalla sekä systemaattisia että satunnaisia virheitä. Menetelmän tarkkuutta tarkastellaan siksi sekä mittauksen **oikeellisuutta**, että **toistotarkkuutta** (kuva 10) tutkimalla (13, s.35).



*KUVA 10. Tarkkuus. Oikeellisuus kuvaa systemaattisen virheen osuutta ja toistotarkkuus satunnaisvirhettä (13, s. 37)*

Kun tiedetään analyytin ”oikea” arvo, eli valmistajan antama viitearvo analyyttille, voidaan tarkkuus määrittää suoraan analyytin (Carbon Black) **saantoprosenttina** (kaava 6):

$$saanto \% = \frac{X}{\mu} \times 100 \quad \text{KAAVA 6}$$

X = määrittämällä saatu tulos

$\mu$  = viitearvo

Edellisestä kaavasta saadaan johdettua **tarkkuusprosentti** (kaava 7):

$$tarkkuus \% = \frac{(X-\mu) \times 100}{\mu} \quad \text{KAAVA 7}$$

**Luottamusvälitarkastelussa** voidaan kokeellisen keskiarvon ympärille asettaa väli, millä oikea tulos tietyllä todennäköisyydellä sijaitsee. Jos toistojen lukumäärä on vähäinen, saadaan luottamusväli kaavasta 8 (12).

$$\mu = \bar{x} \mp (t_{0,05(v)}) \times \frac{S_N}{\sqrt{n}} \quad \text{KAAVA 8}$$

$\mu$  = viitearvo

$\bar{x}$  = näytteen tulosten keskiarvo

$t_{0,05(v)}$  = kaksisuuntaisen t-jakauman arvo 95 % luottamustasolla, kun vapausasteiden lukumäärä on  $v = n-1$

$S_N$  = näytteen keskihajonta

n = rinnakkaismääritysten lukumäärä

Luottamusvälitarkastelu vaatii viitearvon, joten sitä voi käyttää vain silloin, kun tiedetään tutkittavan analyytin oikea arvo. Usein käytetään kaupallisia varmennettuja tuotteita.

Usein **mittausepävarmuus u** määritetään satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen avulla. Satunnaisvirheen estimaatti saadaan menetelmän validoinnissa

tehtävistä täsmällisyyskokeista. Mittausepävarmuuteen lisättiin 1 % mahdollisen punnituksen ja BET-virhemarginaalin takia mahdollisesti tapahtuvan virheen kompensoimiseksi.

$$u = \sqrt{(S_{err})^2 + (R_{err})^2} \quad \text{KAAVA 9}$$

$S_{err}$  = systemaattisen virheen estimaatti

$R_{err}$  = satunnaisvirheen estimaatti

**Laajennettu mittausepävarmuus U** saadaan kertomalla edellinen kahdella

$$U = u \times 2 \quad \text{KAAVA 10}$$

Mittausepävarmuudet ovat prosentuaalisia arvoja mittaustuloksista.

Toistotarkkuus voidaan määrittää tekemällä useista pitoisuudeltaan erilaisista näytteistä rinnakkaismäärittäyksiä useana päivänä, jolloin saadaan selville myös systemaattiset erot mittauskertojen välillä. Analysoimalla tulokset yksisuuntaisella **varianssianalyysillä** (ANOVA) saadaan selville sarjojen sisäinen, sarjojen (päivien, viikkojen) välinen ja **mittausten kokonaishajonta** (toistotarkkuus) (12, s. 107). Varianssianalyysin luottamustasoksi valittiin 95 %, joka tarkoittaa, että tuloksien oletetaan menevän saatujen arvojen sisälle 95 %:n todennäköisyydellä.

## 7 VALIDOINNIN TULOKSET

Validoinnin tulokset voidaan jakaa referenssiaineella saatuihin tuloksiin, joilla pystyttiin katsomaan satunnaisvirhe ja systemaattinen virhe. Katalyytilla saaduille tuloksille ei voitu laskea systemaattista virhettä, koska sen varmennettua ominaispinta-alaa ei tiedetty. Voitiin kuitenkin laskea, mikä on katalyytin mittausten antama satunnaisvirhe ja toistettavuus. Tulokset on laskettu Excel-ohjelmalla ja ne on koottu taulukkoon 2.

*TAULUKKO 2. Validointitulokset taulukkomuodossa. Carbon Blackin sarjojen välinen testisuure < luokkien sisäinen testisuure, minkä takia sb- ja sb-%-luvuiksi tuli 0 eikä ANOVA havainnut sarjojen välistä hajontaa*

Näyte	Laskettu pinta-ala	Mitattu pinta-ala			Saanto-%			Hajonta m <sup>2</sup> /g RSD-%		Mittausten lkm. n		
		min	max	ka	min	max	ka					
CB	21	20,9353	21,2738	21,133	99,69	101,30	100,63	0,111	0,524	12		
A-kat		7,8026	8,2028	7,761				0,301	3,873	12		
B-kat		6,91134	8,4319	7,750				0,496	6,395	12		
		F		Sarjojen sis. hajonta	Sarjojen välinen hajonta			Kokonaishajonta		u	U	
		laskettu	kriittinen	sw	sw-%	sb	S/NS	sb-%	st	st-%		
CB		0,329	4,256	0,118	0,560	0	NS	0	0,118	0,560	1,310	2,619
A-kat		2,997	4,256	0,257	3,318	0,210	NS	2,71	0,332	4,282		
B-kat		2,117	4,256	0,657	8,483	0,276	NS	3,56	0,713	9,199		
Poikkeama Carbon blackille:				0,634								

### 7.1 Carbon Black -mittaukset

Mittauksia tehtiin 18, joista ensimmäiset 10 suoritettiin 28.5.2012 – 1.6.2012 ja loput 8 mittausta 13.6.2012 – 7.10.2012.

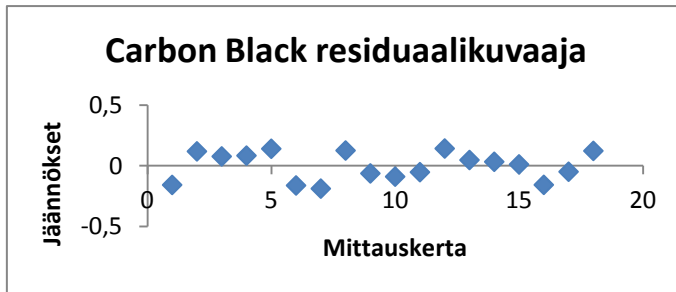
Taulukosta 3 nähdään tulosten eroavaisuudet mittausten alkuvaiheessa ja loppuvaiheessa. Merkittävää eroa ei ollut, vaan molemmat menivät viitearvon rajojen (20,25 m<sup>2</sup>/g - 21,75 m<sup>2</sup>/g) sisään.

TAULUKKO 3 Carbon Black, ominaispinta-alojen viikkojen väliset tulokset

Viikkojen väliset	KA	Hajonta	RSD	Saanto
28.5. - 1.6.	21,11695	0,130513	0,618046431	100,556905
13.6. - 7.9.	21,2107	0,098007	0,462064562	101,003333

Regressioanalyysistä saadun residuaalikuvaajan mukaan mittaustulokset jakautuvat tasaisesti nollan molemmin puolin (taulukko 4).

TAULUKKO 4. Carbon Black residuaalikuvaaja



**Luottamusvälitarkastelun** mukaan mittaukset ovat hyväksytyillä alueella 95 % todennäköisyydellä, kun saatuja keskiarvoja verrataan viitearvoihin (taulukko 5).

TAULUKKO 5. Luottamusvälitarkastelu 95 %:n todennäköisyydellä

Carbon Black	Alaraja	Yläraja
Luottamusvälitarkastelu	21,097	21,220
Viitearvo	20,25	21,75

Kun luottamusvälitarkasteluun lisätään analysaattorin laskema virhemarginaali  $BET_{ERR}$  (kaava 5, s. 21), päästään yhä hyväksytyille tasolle (taulukko 6).

TAULUKKO 6. Luottamusvälitarkastelu 95 % todennäköisyydellä. Analysaattorin laskema virhemarginaali mukana

Carbon Black + error	Alaraja	Yläraja
luottamusvälitarkastelu:	21,046	21,273
Viitearvo:	20,25	21,75

Carbon Black mittauksissa systemaattinen ja satunnainen virhe pysyivät rajojen sisällä ja analysaattorin tarkkuus oli hyväksytyllä tasolla.

**Laajennettu mittausepävarmuus U** oli **2,6** ja se tarkoittaa sitä, että Carbon Black mittaukset pitävät paikkaansa  $\pm 2,6$  %:n toleranssilla 95 %:n varmuudella. Arvoa voidaan hyvänä.

Päivien välillä ei pitäisi esiintyä systemaattista virhettä (taulukko 2, sarjojen välinen hajonta NS = Not Significant).

## 7.2 Katalyyttimittaukset

Katalyytille ei ollut saatavilla varmistettua ominaispinta-alaa. Voidaan olettaa, että todellinen ominaispinta-ala regenerointikatalyytille pitäisi olla suurempi kuin mittaustulokset antavat olettaa. Toistettavuutta ja satunnaista virhettä voidaan kuitenkin arvioida.

Katalyyttimittaukset voidaan jakaa kahteen eri sarjaan A ja B. Sarjan A katalyyttimäärät olivat suurempia ollen keskiarvoltaan noin 166 mg kuin sarjan B, jossa katalyyttimäärän keskiarvo oli noin 55 mg (taulukko 9). Testiputkien välistä eroa tutkittiin hieman ja eri putkien mittaustulosten keskiarvoissa ei ollut suurta eroa (liite 9).

**Herkkyyttä** ei mitattu varsinaisesti. Muutama ajo tosin tehtiin pienellä määrällä katalyyttia ja analysaattori antoi suuren vaihteluvälin tuloksille ja BET-virhemarginaalille, sekä huonon BET C -arvon (taulukko 7).

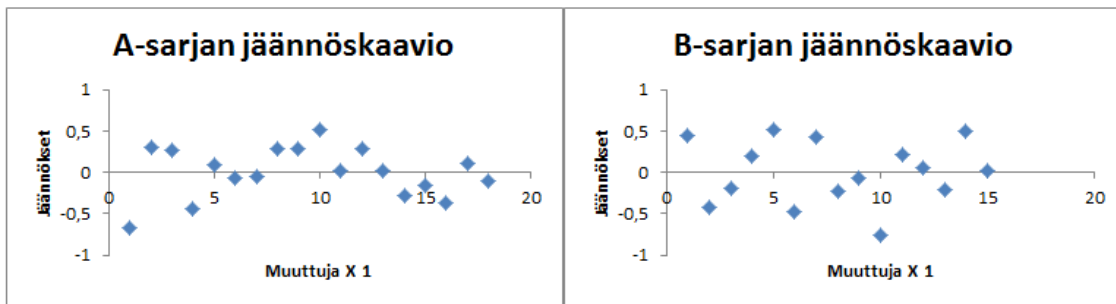


TAULUKKO 7. Pienet katalyyttimäärät

(nettopaino 13,4202 g)			C	error m2	error %	pinta-ala min	pinta-ala max
Paino (g)	katalyytti (mg)	m <sup>2</sup> /g					
13,4245	4,3	16,941	-31	2	0,118057	14,941	18,941
13,4291	8,9	30,994	80,4	0,542	0,017487	30,452	31,536
13,4292	9	28,6173	115,7	0,365	0,012755	28,2523	28,9823

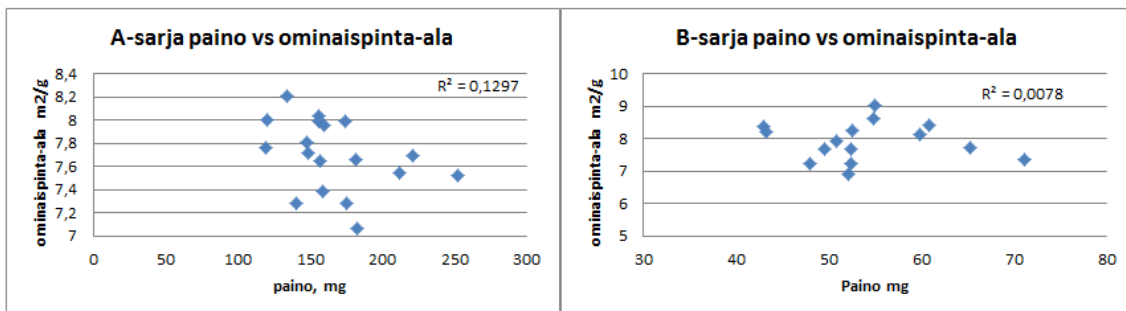
Regressioanalyysin jäännöskaaviot osoittavat ominaispinta-alan jakautuneen tasaisesti keskiarvon molemmiin puolin (taulukko 8).

TAULUKKO 8. Regressiokuvaajat katalyyteista



Sarjojen sisällä painolla ei tuntunut olevan merkitystä, kuten taulukko 9 osoittaa. Taulukossa on kunkin näytteen paino verrattuna ominaispinta-alaan.

TAULUKKO 9. Näytemäärät vs. ominaispinta-ala



Varianssianalyysin perusteella pienemmällä näytemäärällä oli suurempi hajonta kuin suuremmilla näytemäärillä. Taulukosta 10 voidaan nähdä, että **kokonais-hajonta** on noin 150 mg:n näytteille **4,3 %** ja noin 55 mg näytteille **9,2 %**.

TAULUKKO 10. Katalyyttimittaukset

Näyte	Mitattu pinta-ala			Hajonta m <sup>2</sup> /g	RSD- %	F		Sarjojen sis. hajonta		Sarjojen välinen hajonta			Kokonaishajonta	
	min	max	ka			laskettu	kriittinen	sw	sw-%	sb	S/NS	sb-%	st	st-%
A-kat	7,803	8,203	7,761	0,301	3,873	2,997	4,256	0,257	3,318	0,210	NS	2,707	0,332	4,282
B-kat	6,911	8,432	7,750	0,496	6,395	2,117	4,256	0,657	8,483	0,276	NS	3,558	0,713	9,199

Edellisiin arvoihin voidaan lisätä 0,8 % BET<sub>ERR</sub>:n ja punnituksen mukana tuoma harhaa, jolloin 95 % luottamustasolla saadaan **toistotarkkuudeksi 150 mg:n katalyyttimäärillä 5 % ja noin 55 mg:n katalyyttimäärillä 10 %.**

## 8 MAHDOLLISET VIRHELÄHTEET

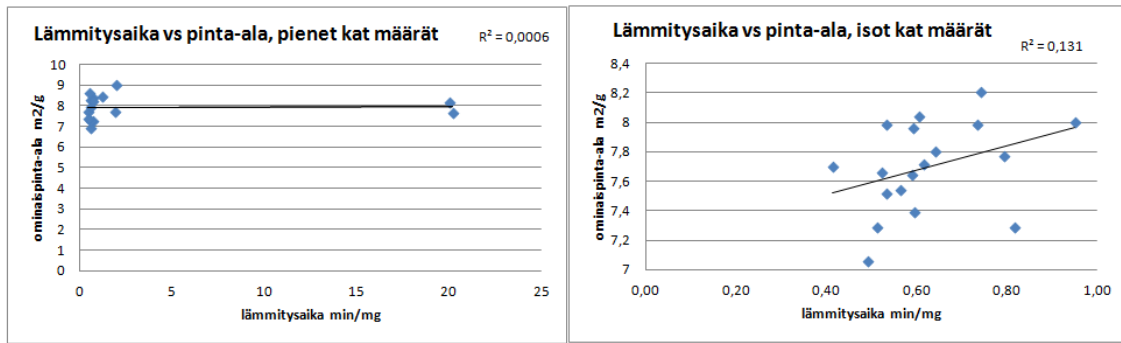
Ominaispinta-alamittaukset voivat antaa virheellisiä tuloksia. Itse mittaustapa voi aiheuttaa virheitä. Adsorptiolla saadaan periaatteessa mitattua ominaispinta-ala tarkasti, mutta kuinka tarkkaan pinta-alaa voidaan ja kannattaa mitata. Jos typen sijaan kaasuna käytettäisiin heliumia, kaasuatomien halkaisija olisi pienempi ja ne tunkeutuisivat pienempiin huokosiin antaen todennäköisesti suuremman ominaispinta-alan. Esimerkkinä voidaan ottaa fraktaalikuviot ja -teoria. Englannin rannikon pituutta mitattaessa huomattiin, että rantaviiva piteni sitä enemmän, mitä tarkemmin sitä mitattiin. Jos jokainen kivi olisi otettu mittaukseen mukaan, olisi rantaviivan pituus kasvanut 3400 km:stä, joka saatiin mitattaessa 50 km:n ”mittakepeillä”.

### 8.1 Esikäsittelyn vaikutus

Esikäsittelyn vaikutus voi olla merkittävä. Mittausten aikana huomattiin, että mikäli katalyyttia ei ole käsitelty Shellsolilla, sen ominaispinta-ala on huomattavasti pienempi kuin käsitellyllä katalyytillä. Toistettavuuteen asialla ei ole vaikutusta, mutta itse ominaispinta-alaan kylläkin.

**Lämmitysajalla** ei tuntunut olevan vaikutusta. Lämmitysaika vaihteli paljon ja selitysaste eri lämmitysaikoja verrattaessa oli suuremmilla katalyyttimäärillä 0,131 ja pienemmillä katalyyttimäärillä 0,006 (taulukko 11). Matemaattista vastaavuutta esikäsittelyn lämmitysajalla ja ominaispinta-alalla ei löytynyt. Jos lämmityksen ja typetyksen jätti kokonaan suorittamatta, ominaispinta-ala kasvoi.

TAULUKKO 11. Lämmitysaikojen vaikutus ominaispinta-aloihin.



Jos katalyytti pääsi palamaan putkessa, vaikutti se noin 10 % alaspäin pinta-  
alassa. Palaminen tapahtui räjähdysenomaisesti joskus heti, kun putki laitettiin  
kuumaan, tai vasta noin 10 - 20 sekuntia sen jälkeen. Palamista ei ole tiettävästi  
koskaan tapahtunut kierron katalyytillä, jonka rakenne oli erilainen. Palamisen  
voi välttää laittamalla lämmityksen päälle vasta silloin kun putki on jo lämmitys-  
paikassa. Esityttäminen ei estä palamista. Koska katalyytin palaessa suurin  
osa siitä pysyy putken pohjalla sen, ei palamista välttämättä huomaa muusta  
kuin katalyytin tummentamasta putken sisäpinnasta ja korkista sekä mahdoli-  
sista katalyyttihiukkasista ympäristössä. Partikkeleita ilmeisesti sintrautui toisiin-  
sa kiinni palamisen yhteydessä, mikä saattoi aiheuttaa pinta-alan pienenemi-  
sen.

**Kantajakatalyytille** ei normaali lämmitys tuntunut riittävän, koska putken sisä-  
pintaan jäi vesihöyryä. Vesihöyry ei päässyt poistumaan putken suun ja tulpan  
välisestä raosta. Ongelmaa yritettiin ratkaista kuivaamalla putkea sisältä pape-  
rilla ja jatkamalla lämmitysaikaa. Toinen vaihtoehto olisi voinut olla suurempi  
lämpötila ja pitempi lämmitysaika. Pelkkä pitempi lämmitysaika ei tuntunut riittä-  
vän.

Lämmitys tehdään typen alla, eli näytteeseen syötetään typpeä ennen lämmi-  
tystä ja lämmityksen aikana. Sillä voi olla vaikutusta etenkin regenerointikatalyy-  
tin mittaustuloksiin, koska osa typpimolekyyleistä voi hyvinkin tarttua katalyyttiin  
lämmityksen aikana, jolloin mittauksessa tarttuu saman verran vähemmän. Pal-  
ladiumin hapetusluvut ovat +II ja +IV ja typen -III, -II, -I, +I, +II, +III, +IV ja +V.

Mikäli mahdollinen typen vaikutus halutaan poistaa esikäsitelyssä, voidaan käyttää toista inerttiä kaasua, kuten heliumia. Tällöin mittaustapahtuma monitkaistuisi, koska putken paino pitäisi laskea uudestaan mittausten jälkeen. Analysaattorin ohjelmaan syötetään uusi paino ja ohjelma laskee tulokset uudestaan. Micromeritics suosittelee käyttämään heliumia, mikäli mitattavan aineen mikrohuokosten koko on alle 2  $\mu\text{m}$ , koska sitä pienempi huokoskoko voi saada aineen adsorboimaan typpeä huoneen lämmössä (10).

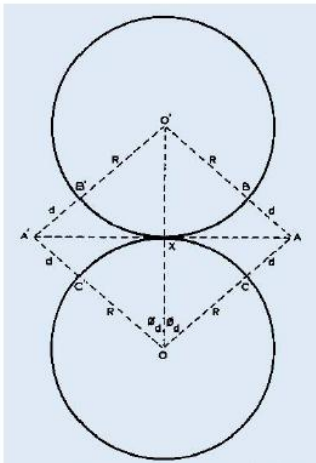
Toisena vaihtoehtona voisi olla typen syötön sijaan käyttää tyhjiöpumppua esilämmityksen yhteydessä. Vaikka osa yhdisteistä (esim. useat OH-yhdisteet) haihtuvat näytteen pinnalta jo 150 °C:n lämmössä, jotkut mikrohuokoiset aineet, kuten zeoliitti ja aktiivihilli, vaativat mieluiten 350 - 400 °C lämmityksen 6 - 10 tuntia, jotta kaikki ylimääräinen aine saadaan poistettua pinnan pienimmistä huokosista. Alipaineeksi suositellaan noin 0,0001 torria (11). Ainakin yksi ongelma voi olla, kestääkö näytteen sisältävä lasiputki niin kovan alipaineen. Huomioitavaa on myös se, että referenssimateriaalille, Carbon Black, sopi nykyinen esikäsitely.

## 8.2 Katalyytin vaikutus tuloksiin

Katalyytin **ikäntymisellä** tuntui olevan vaikutusta ominaispinta-alaan. Katalyytinäytteitä säilytetään pienissä suljetuissa lasipulloissa. Katalyytissä mahdollisesti olevat orgaaniset aineet haihtuvat ajan myötä. Hapettuminen voi olla toinen mahdollinen vaikuttava tekijä. Esimerkiksi eräs kierron katalyytin näyte, joka oli antanut aikaisemmin ominaispinta-alaksi 34  $\text{m}^2/\text{g}$ , antoi nyt puoli vuotta myöhemmin ominaispinta-alaksi vain noin 15  $\text{m}^2/\text{g}$ . Myös omissa mittauksissa huomattiin ikääntymisen vaikutus, vaikka näytteitä ei käsitelty Shellsolilla.

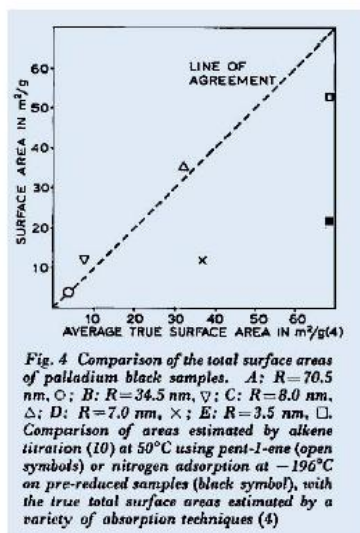
Kun ominaispinta-alaa mitataan **pienistä partikkeleista**, voi tulla ongelmia typpimolekyylin säteen ja toisiinsa tarttuneiden partikkeleiden muodostamien syvänteiden kanssa. Tämä johtunee siitä, että kahden riittävän pienen partikkelin tarttuessa toisiinsa niiden liittymiskohtaan muodostuu katvealue, johon typpimolekyylit eivät pääse, ilmeisesti mahdu, tarttumaan. Kyseinen ilmiö voi aiheuttaa

huomattavan systemaattisen virheen, kun mitataan erikokoisia katalyyttejä. Palladiumkatalyytin pienten partikkeleiden liittymistä sopivasti toisiinsa (kuva 11) voi edistää vedyn läsnäolo (15).



KUVA 11. B, B', C, C' -alueen muodostama katve (15.)

Kun erään tutkimuksen palladium-hiukkasten säde pieneni alle 8 nm:n, pieneni myös saatu mittaustulos verrattuna todelliseen ominaispinta-alaan (15). Kuvas- ta 12 nähdään X-akselilla todellinen ominaispinta-ala ja Y-akselilla mittauksessa saatu ominaispinta-ala.



KUVA 12 Partikkelikoko ja todellinen ominaispinta-ala: R tarkoittaa yksittäisen partikkelin sädettä (15.)

**Regenerointikatalyytti** oli huomattavasti aktiivisempaa kuin kierron katalyytti tai Carbon Black. Sen tiheys oli pienempi kuin muilla ja se oli myös sähköisempää. Käytössä oli sähköön poistaja, mutta sen vaikutus oli kyseenalaista. Sähköisyys ilmeni etenkin silloin, kun putki laitettiin analysaattoriin ja putken ympärille tuleva muovinen suoja, joka estää nestetyypen höyrystymisen termoksesta, asetettiin paikalleen, osa katalyytista nousi muovin mukana putkessa. Juuri sähköisyys ja pieni partikkelikoko saattoivat aiheuttaa katalyytin herkän palamisen lämmityksessä.

**Epähomogeeninen näyte** aiheuttaa isothermiseen kuvaajaan (liite 3/2) epälineaarisuutta. Kuvaajan alussa on nousua, mutta jos kuvaajan käyrä nousee portaittain (kuva 2, tyyppi 6), katalyytissa on todennäköisesti jotain tavallisuudesta poikkeavaa. Pientä epätasaisuutta on tosin miltei aina mukana.

**Testiputkien puhtaus** vaikuttaa sitä enemmän, mitä pienempiä määriä mitataan. Ennen validointia mitattiin kahden putken painot puhtaina ja likaisina ilman korkkia (taulukko 8). A-putkeen oli jäänyt katalyyttia mittauksista 4,3 mg, mikä voi aiheuttaa 50 mg painoisen näytteen mittauksessa noin 8 %:n virheen. Testiputkien ja korkkien pesuun kannattaa käyttää mietoa pesuaineliuosta ja ultraäänipesuria. Joka mittauksen välissä pesua ei kannata suorittaa; pyyhkiminen paperilla peitetyllä piippurassilla riittänee useimmiten.

*TAULUKKO 2. Likaisten ja puhtaiden putkien painoerot*

Putki	puhdas	likainen	erotus mg
A	10,2328	10,2371	4,3
B	10,1678	10,169	1,2

## 9 POHDINTA

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli validoida ominaispinta-ala-analysointori, tehdä siihen käyttöohje ja saada siitä saatava tieto sähköisesti siirrettävään ja käsiteltävään muotoon.

Mittaukset olisi voitu suorittaa järkevemmän aikataulun mukaan, mutta aikatauluun vaikutti osittain nestetyypen hankinta, joka kannatti ajoittaa tuotannon katalyyteille tehtävien mittausten mukaan.

Esikäsitteilyn tärkeys tuli huomattua, vaikka se ei sisältänytkaan montaa vaihetta. Erityisesti katalyytin palaminen aiheuttaa virhettä mittaustuloksiin. Mikäli alussa jätetään Shellsol-käsittely pois, tulokset ovat pienemmät kuin käsitellyllä katalyytillä. Katalyytin validointi tehtiin ilman Shellsol-käsittelyä, millä saatiin se hyöty, etteivät mahdolliset Shellsol-jäämät haihtu ennen loppuvaiheen mittauksia.

Esikäsitteilyn lämmitysajan vaikutus jäi lopulta pieneksi regenerointikatalyytillä, mikä viittaisi siihen, ettei katalyytin pinnalla ole häiritsevää kontaminaatiota. Työliuoskatalyytillä tilanne voi olla hieman eri, mutta sitä ei otettu mukaan validointiin, koska sen saatavuus on huono ja työliuoskatalyytti vanhenee, kun sitä säilytetään säilöpullossa pitkään. Pientä tutkimusta tosin tehtiin työliuoskatalyytistä.

Ominaispinta-alamittauksissa kannattaa kiinnittää huomio seuraaviin asioihin. BET C-arvo on yli 60, jolloin ollaan normaalialueella, noin 150 on normaalilukema (liite 4/1). Isotermisten mittapisteiden kuvaajan (liite 3/2) tulisi olla ilman suuria portaita. Katalyytin palamista testiputkessa tulee välttää ja testiputket kannattaa pestä tarpeen mukaan, koska muuten saattaa tulla melkein 10 % virheitä mittauksiin väärän punnituksen takia.

Validointi, työohjeen teko ja tietojen tallennus ja siirto onnistuivat halutulla tasolla. Validointi olisi tosin voinut onnistua nopeammin ja suunnitellummin.



## LÄHTEET

1. Paukku, Timo 2006. Palladium pääsi otsikoihin 1989. HS 12.9.2006.  
Saatavissa:  
<http://www2.hs.fi/extrat/teemasivut/tiedeluonto/alkuaineet/46.html>. Hakupäivä 11.9.2012
2. Gemini VII 2390 Windows Operator's Manual V1.03. Micromeritics Instrument Corporation 2009-10 USA.
3. Quantachrome Instruments. Saatavissa:  
<http://www.atomikateknik.com/pdf/Porous%20Materials%20Primer%20gas%20sorption%20calculation%20methods.pdf>. Hakupäivä 7.9.2012
4. Lowell S. – Shields Joan E. – Thomas Martin A. – Thommes Matthias. 2010. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Toinen painos. Hollanti: Springer.
5. Hemholz Zentrum Berlin. Saatavissa: [http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/gassorptionsmessungen\\_en.html](http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/gassorptionsmessungen_en.html). Hakupäivä 7.9.2012
6. Ollila Susanne. Katalyytin valmistus tukiaine. Oulu: Oulun yliopisto 2009. Kandidaatin työ.
7. Gemini VII technique overview. Micromeritics. Saatavissa:  
[http://www.micromeritics.com/Repository/Files/GEMINI\\_TECHNIQUE.pdf](http://www.micromeritics.com/Repository/Files/GEMINI_TECHNIQUE.pdf)  
Hakupäivä 8.7.2012.
8. Vrielink Louise. BET: a practical approach. University of Twente. Enchede, Hollanti. Luentomateriaali 2009.
9. Quantachrome Instruments. Micropore Size Calculations.BET-seminaari. Quantachrome Instruments 2004-2006. Luentomateriaali.
10. Application Note 73. Micromeritics
11. Gregg S. J. – Sing K.S.W. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. UK, Lontoo: Academic Press Inc. LTD.
12. Välimäki Ilkka. 2010, versio 4. Laboratorion laatutoiminta. PDF-tiedosto.

13. Ehder T. 2005. MIKES Kemian metrologian opas. PDF-tiedosto
14. Laitinen Riitta. 2007. Katalyyttikemiaa. Luentomateriaali. Kemira.
15. Shermon P. A. Macroscopic Aggregation in Palladium Blacks. Englanti, Uxbridge Brunel University, Department of Industrial Chemistry

## LIITTEET

Liite 1. Adsorptiokäyrä 0,01 - 0,98 P/P<sub>0</sub>

Liite 2. BET-raportti

Liite 3. Isoterminen data 0,05 - 0,3 P/P<sub>0</sub>

Liite 4. BET-mittauspisteet

Liite 5. t-plot-raportti

Liite 6. Carbon Black-mittaukset

Liite 7. A-katalyytin mittaukset

Liite 8. B-katalyytin mittaukset

Liite 9. Testiputket

Liite 10. Varianssianalyysit

Liite 11. Vaa'an tarkistus



Micromeritics Instrument Corporation

Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 a)

Unit 1

Serial #: 358

Page 3

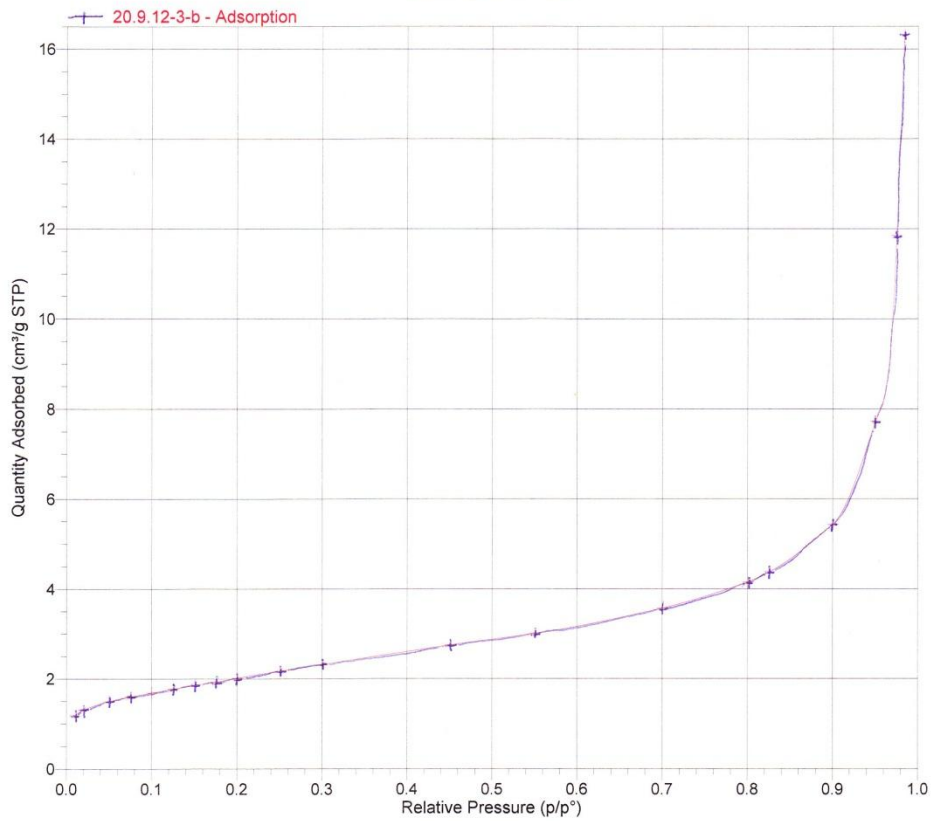
Sample: 20.9.12-3-b  
 Operator: Jyrki  
 Submitter: Micromeritics  
 File: C:\PD2011~1\000-283.SMP

Started: 20.9.2012 11:56:31  
 Completed: 20.9.2012 13:18:43  
 Report Time: 20.9.2012 13:18:43  
 Free Space Diff.: -0.0877 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 1000.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 769.148 mmHg  
 Sample Mass: 0.0479 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 a

Comments: Ei tupsauttanut, 30 min lammitys pitka testi

Isotherm Linear Plot





Micromeritics Instrument Corporation

Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 a)

Unit 1

Serial #: 358

Page 1

Sample: VP2HR 24.9.12  
 Operator: Jyrki  
 Submitter: Micromeritics  
 File: C:\PD2011~1\000-305.SMP

Started: 1.10.2012 10:53:45	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 1.10.2012 11:55:21	Equilibration Time: 5 s
Report Time: 1.10.2012 11:55:21	Sat. Pressure: 769.148 mmHg
Free Space Diff.: -0.1405 cm <sup>3</sup>	Sample Mass: 0.2008 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup>
Evac. Rate: 1000.0 mmHg/min	Gemini Model: 2390 a

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at p/p<sup>0</sup> = 0.300605584: 22.9190 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 23.6501 m<sup>2</sup>/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
 less than 27.239 Å diameter at p/p<sup>0</sup> = 0.300605584: 0.011644 cm<sup>3</sup>/g

t-Plot micropore volume: -0.000482 cm<sup>3</sup>/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by single point): 20.3219 Å

DFT Pore Size

Volume in Pores	<	23.81 Å	:	0.00413 cm <sup>3</sup> /g
Total Volume in Pores	<=	35.96 Å	:	0.01088 cm <sup>3</sup> /g
Area in Pores	>	35.96 Å	:	1.447 m <sup>2</sup> /g
Total Area in Pores	>=	23.81 Å	:	10.634 m <sup>2</sup> /g

Nanoparticle Size

Average Particle Size 2536.987 Å



## Micromeritics Instrument Corporation

Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 a)

Unit 1

Serial #: 358

Page 2

Sample: Putki1-13  
 Operator: Jyrki  
 Submitter: Micromeritics  
 File: C:\PD2011~1\000-185.SMP

Started: 12.7.2012 13:30:10  
 Completed: 12.7.2012 14:19:02  
 Report Time: 12.7.2012 14:19:02  
 Free Space Diff.: -0.7031 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 769.148 mmHg  
 Sample Mass: 0.3650 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 a

## Isotherm Tabular Report

Relative Pressure (p/p <sup>o</sup> )	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
				769.148376
0.050235699	38.638706	4.5814	00:30	
0.075310908	57.925262	4.8604	00:32	
0.100240665	77.099945	5.0950	00:34	
0.125329409	96.396912	5.3167	00:36	
0.150589042	115.825317	5.5307	00:38	
0.175540166	135.016434	5.7409	00:39	
0.200568085	154.266617	5.9573	00:41	
0.225686507	173.586411	6.1747	00:43	
0.250717025	192.838593	6.3960	00:45	
0.275653151	212.018173	6.6298	00:46	
0.300802719	231.361923	6.8570	00:48	



Micromeritics Instrument Corporation

Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 a)

Unit 1

Serial #: 358

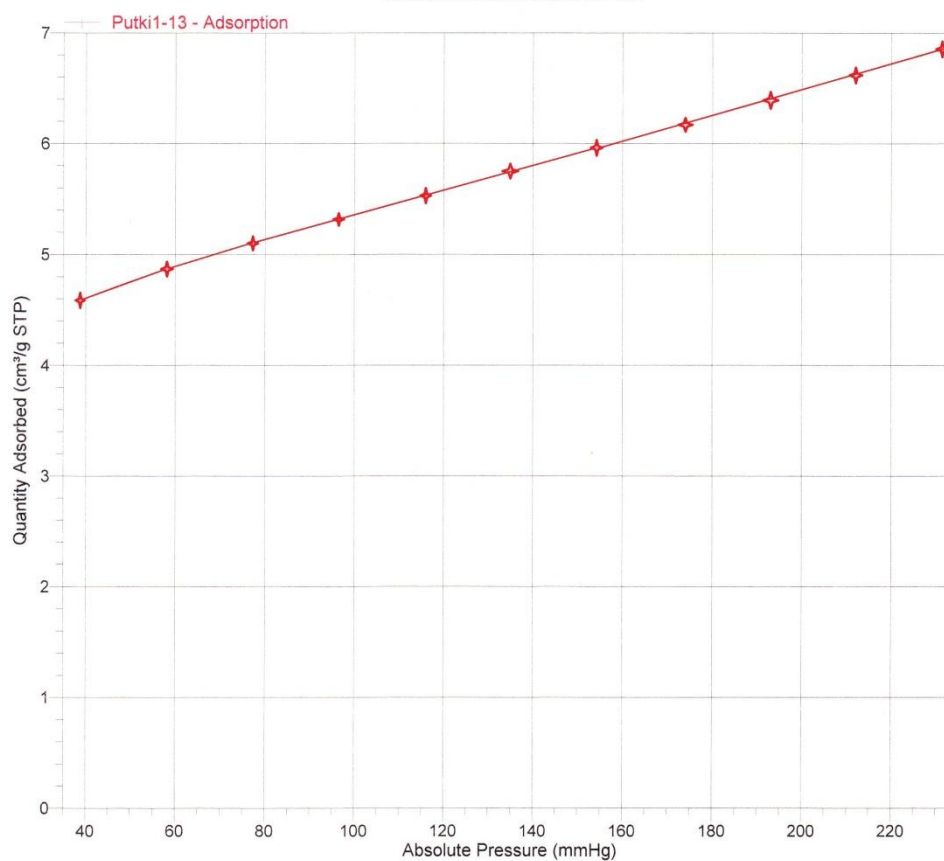
Page 3

Sample: Putki1-13  
Operator: Jyrki  
Submitter: Micromeritics  
File: C:\PD2011~1\000-185.SMP

Started: 12.7.2012 13:30:10  
Completed: 12.7.2012 14:19:02  
Report Time: 12.7.2012 14:19:02  
Free Space Diff.: -0.7031 cm<sup>3</sup>  
Free Space Type: Measured  
Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
Equilibration Time: 5 s  
Sat. Pressure: 769.148 mmHg  
Sample Mass: 0.3650 g  
Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
Gemini Model: 2390 a

Isotherm Linear Absolute Plot





## Micromeritics Instrument Corporation

Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 a)

Unit 1

Serial #: 358

Page 4

Sample: Putki1-13  
 Operator: Jyrki  
 Submitter: Micromeritics  
 File: C:\PD2011~1\000-185.SMP

Started: 12.7.2012 13:30:10  
 Completed: 12.7.2012 14:19:02  
 Report Time: 12.7.2012 14:19:02  
 Free Space Diff.: -0.7031 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 769.148 mmHg  
 Sample Mass: 0.3650 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 a

**BET Surface Area Report**

BET Surface Area: 21.2276 ± 0.0533 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.203726 ± 0.000505 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.001347 ± 0.000099 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: 152.234222  
 Qm: 4.8763 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9999877  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure (p/p <sup>0</sup> )	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[Q(p <sup>0</sup> /p - 1)]
0.050235699	4.5814	0.011545
0.100240665	5.0950	0.021866
0.150589042	5.5307	0.032055
0.200568085	5.9573	0.042115
0.250717025	6.3960	0.052315
0.300802719	6.8570	0.062741





Micromeritics Instrument Corporation

Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 a)

Unit 1

Serial #: 358

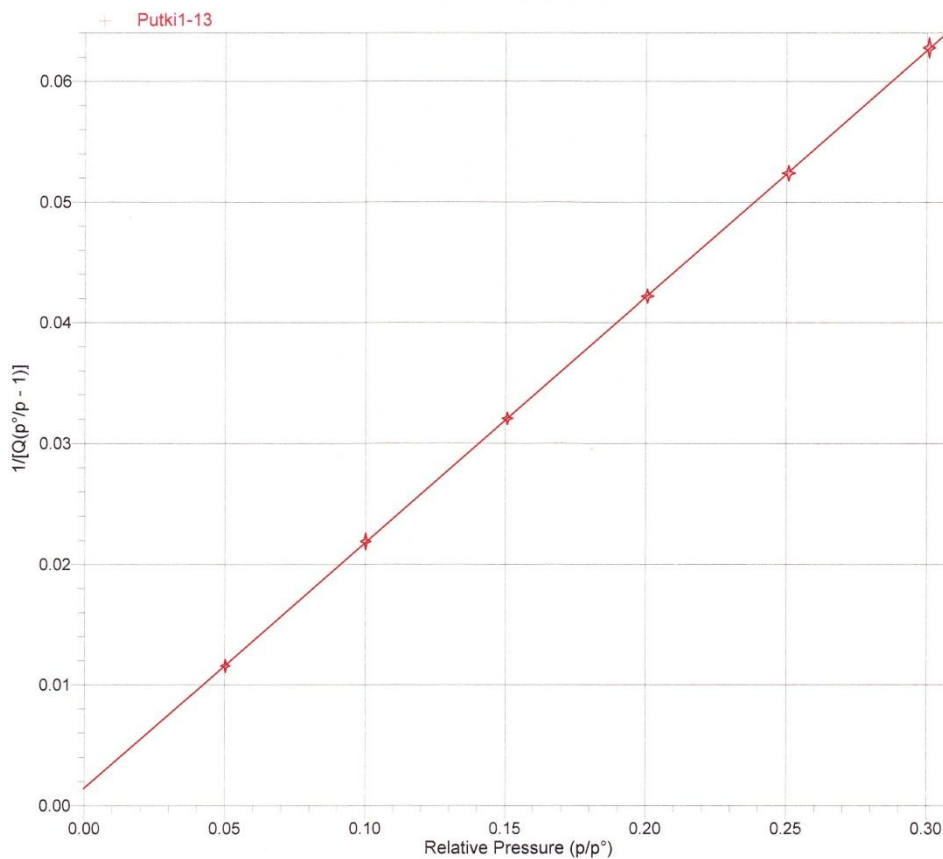
Page 5

Sample: Putki1-13  
 Operator: Jyrki  
 Submitter: Micromeritics  
 File: C:\PD2011~1\000-185.SMP

Started: 12.7.2012 13:30:10  
 Completed: 12.7.2012 14:19:02  
 Report Time: 12.7.2012 14:19:02  
 Free Space Diff.: -0.7031 cm<sup>3</sup>  
 Free Space Type: Measured  
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N2  
 Equilibration Time: 5 s  
 Sat. Pressure: 769.148 mmHg  
 Sample Mass: 0.3650 g  
 Sample Density: 1.000 g/cm<sup>3</sup>  
 Gemini Model: 2390 a

BET Surface Area Plot





Micromeritics Instrument Corporation

Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 a)

Unit 1

Serial #: 358

Page 6

Sample: Putki1-13  
 Operator: Jyrki  
 Submitter: Micromeritics  
 File: C:\PD2011~1\000-185.SMP

Started: 12.7.2012 13:30:10	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 12.7.2012 14:19:02	Equilibration Time: 5 s
Report Time: 12.7.2012 14:19:02	Sat. Pressure: 769.148 mmHg
Free Space Diff.: -0.7031 cm <sup>3</sup>	Sample Mass: 0.3650 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm <sup>3</sup>
Evac. Rate: 500.0 mmHg/min	Gemini Model: 2390 a

**t-Plot Report**

Micropore Volume: 0.000559 cm<sup>3</sup>/g  
 Micropore Area: 1.3888 m<sup>2</sup>/g  
 External Surface Area: 19.8388 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 1.282568 ± 0.025578 cm<sup>3</sup>/g-Å STP  
 Y-Intercept: 0.361372 ± 0.107793 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.999603  
 Surface Area Correction Factor: 1.000  
 Density Conversion Factor: 0.0015468  
 Total Surface Area (BET): 21.2276 m<sup>2</sup>/g  
 Thickness Range: 3.5000 Å to 5.0000 Å  
 Thickness Equation: Harkins and Jura  
 $t = [ 13.99 / ( 0.034 - \log(p/p^{\circ}) ) ] ^{0.5}$

Relative Pressure (p/p <sup>°</sup> )	Statistical Thickness (Å)	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	Fitted
0.050235699	3.2396	4.5814	
0.100240665	3.6802	5.0950	*
0.150589042	4.0422	5.5307	*
0.200568085	4.3725	5.9573	*
0.250717025	4.6945	6.3960	*
0.300802719	5.0174	6.8570	

Mittaus	Putki 1 (Carbon black) Referenssi 21,0 +/- 0,75 m <sup>2</sup> /g (nettopaino 13,2875 g)			
	Pvm	Paino (g)	katalyytti (mg)	m <sup>2</sup> /g
1	28.touko	13,6587	371,2	<b>20,9353</b>
2	28.touko	13,6583	370,8	<b>21,2201</b>
3	29.touko	13,6583	370,8	<b>21,1862</b>
4	29.touko	13,6579	370,4	<b>21,2007</b>
5	30.touko	13,658	370,5	<b>21,265</b>
6	30.touko	13,658	370,5	<b>20,9699</b>
7	31.touko	13,6569	369,4	<b>20,9518</b>
8	1.kesä	13,6548	367,3	<b>21,2738</b>
9	1.kesä	13,6545	367	<b>21,0928</b>
10	1.kesä	13,654	366,5	<b>21,0739</b>
11	13.kesä	13,6546	367,1	<b>21,1186</b>
12	19.kesä	13,6545	367	<b>21,3214</b>
13	26.kesä	13,6525	365	<b>21,2343</b>
14	12.heinä	13,6525	365	<b>21,2276</b>
15	27.heinä	13,652	364,5	<b>21,2137</b>
16	9.elo	13,6516	364,1	<b>21,0528</b>
17	19.elo	13,6514	363,9	<b>21,1688</b>
18	7.syys	13,6515	364	<b>21,3484</b>
	<b>KA</b>			<b>21,1586167</b>
	<b>Hajonta</b>			<b>0,1235747</b>
	<b>RSD %</b>			<b>0,58</b>
	<b>Saanto %</b>			<b>100,76</b>
	<b>Tarkkuus %</b>			<b>0,75531746</b>

## Katalyytti A-erä

Ajo	Putki	Lämmitys- aika min	Tyhjä (g)	Täysi (g)	katalyytti (mg)	BET m <sup>2</sup> /g	Lämmitysaika min/mg
20.07.12-2	5	95,00	13,3638	13,5203	156,5	<b>8,0364</b>	0,61
20.07.12-3	4	115,00	13,4737	13,5946	120,9	<b>8,0044</b>	0,95
20.07.12-3	B	115,00	13,3721	13,5125	140,4	<b>7,2863</b>	0,82
20.07.12-5	3	95,00	13,42	13,568	148	<b>7,8026</b>	0,64
23.07.12-1	3	93,00	13,42	13,5775	157,5	<b>7,6443</b>	0,59
23.07.12-2	5	95,00	13,3635	13,5453	181,8	<b>7,6581</b>	0,52
24.07.12-1	3	115,00	13,42	13,5763	156,3	<b>7,9878</b>	0,74
24.07.12-2	4	93,00	13,4737	13,6481	174,4	<b>7,9848</b>	0,53
24.07.12-3	5	100,00	13,3635	13,498	134,5	<b>8,2028</b>	0,74
24.07.12-5	3	92,00	13,42	13,5691	149,1	<b>7,7143</b>	0,62
25.07.12-3	4	95,00	13,4732	13,633	159,8	<b>7,9603</b>	0,59
25.07.12-4	3	92,00	13,42	13,6417	221,7	<b>7,6985</b>	0,41
26.07.12-2	B	95,00	13,42	13,5792	159,2	<b>7,3886</b>	0,60
27.07.12-2	3	135,00	13,42	13,6723	252,3	<b>7,5175</b>	0,54
27.07.12-5	4	90,00	13,4733	13,6485	175,2	<b>7,286</b>	0,51
30.07.12-1	B	95,00	13,37	13,4894	119,4	<b>7,7676</b>	0,80
30.07.12-3	4	120,00	13,473	13,6851	212,1	<b>7,5418</b>	0,57
<b>KA</b>						<b>7,734241</b>	0,64
<b>Hajonta</b>						<b>0,272535</b>	
<b>RSD %</b>						<b>3,52</b>	

Putki	Lämmitys- aika min	Tyhjä (g)	Täysi (g)	katalyytti (mg)	BET m <sup>2</sup> /g	Lämmitys min/mg
3	1000,00	13,4165	13,466	49,5	7,683	20,2020202
5	30,00	13,3605	13,4126	52,1	6,91134	0,57581574
B	35,00	13,3686	13,4165	47,9	7,2335	0,73068894
5	30,00	13,3605	13,4257	65,2	7,7193	0,4601227
B	1200,00	13,368	13,4278	59,8	8,1471	20,0668896
A	30,00	13,4053	13,4577	52,4	7,2469	0,57251908
5	30,00	13,3605	13,4131	52,6	8,2597	0,57034221
3	100,00	13,4162	13,4686	52,4	7,6899	1,90839695
5	30,00	13,3603	13,4111	50,8	7,9452	0,59055118
B	30,00	13,368	13,4391	71,1	7,3546	0,42194093
5	75,00	13,3603	13,4211	60,8	8,4319	1,23355263
5	30,00	13,3603	13,4033	43	8,3769	0,69767442
KA					7,749945	
Hajonta					0,49563493	
RSD %					6,40	

Putki	tyhjä g	kat mukana g	kat mg	BET	KA
3	13,42	13,568	148	<b>7,8026</b>	<b>7,6704</b>
3	13,42	13,5775	157,5	<b>7,6443</b>	
3	13,42	13,5763	156,3	<b>7,9878</b>	
3	13,42	13,5691	149,1	<b>7,7143</b>	
3	13,42	13,6417	221,7	<b>7,6985</b>	
3	13,42	13,6723	252,3	<b>7,175</b>	
4	13,4737	13,5946	120,9	<b>8,0044</b>	<b>7,7954</b>
4	13,4737	13,6481	174,4	<b>7,9848</b>	
4	13,4732	13,633	159,8	<b>7,9603</b>	
4	13,4733	13,6485	175,2	<b>7,286</b>	
4	13,473	13,6851	212,1	<b>7,5418</b>	
4	13,473	13,629	156	<b>7,9953</b>	
5	13,3638	13,5203	156,5	<b>8,0364</b>	<b>7,9658</b>
5	13,3635	13,5453	181,8	<b>7,6581</b>	
5	13,3635	13,498	134,5	<b>8,2028</b>	
B	13,3721	13,5125	140,4	<b>7,2863</b>	<b>7,4866</b>
B	13,42	13,5792	159,2	<b>7,3886</b>	
B	13,37	13,4894	119,4	<b>7,7676</b>	
B	13,37	13,509	139	<b>7,5037</b>	
Tot					<b>7,7178</b>

<b>Anova: yksisuuntainen</b>						
<b>Carbon Black</b>						
YHTEENVETO						
<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>		
Sarake 1	4	84,5423	21,13558	0,01802		
Sarake 2	4	84,3923	21,09808	0,017629		
Sarake 3	4	84,6629	21,16573	0,006297		
ANOVA						
<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,00918906	2	0,004595	0,328603	0,728215	4,256495
Ryhmissä	0,125838243	9	0,013982			
Yhteensä	0,135027303	11				

<b>Katalyytti isot määrät</b>						
YHTEENVETO						
<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>		
Sarake 1	4	31,1297	7,782425	0,120108		
Sarake 2	4	31,8897	7,972425	0,04003		
Sarake 3	4	30,1129	7,528225	0,038758		
ANOVA						
<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,39737504	2	0,198688	2,996863	0,100577	4,256495
Ryhmissä	0,596686583	9	0,066299			
Yhteensä	0,994061623	11				

<b>Katalyytti pienet määrät</b>						
SUMMARY						
<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>		
Column 1	4	29,54714	7,386785	0,149285		
Column 2	4	31,3436	7,8359	0,214896		
Column 3	4	32,1086	8,02715	0,248396		
ANOVA						
<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	0,864464239	2	0,432232	2,116791	0,176418	4,256495
Within Groups	1,837729601	9	0,204192			
Total	2,702193839	11				

Punnitus	Referenssiainetuubi (g)					
	1 g	10 g	15 g	tyhjä	pakattu	nettopaino
1	1	9,9999	14,9999	13,2876	13,3631	0,0755
2	1	9,9999	14,9999	13,2875	13,3632	0,0757
3	1	9,9999	14,9998	13,2874	13,3631	0,0757
4	1	9,9999	14,9999	13,2874	13,3631	0,0757
5	1	9,9999	14,9998	13,2874	13,3631	0,0757
6	1	9,9999	14,9998	13,2875	13,3632	0,0757
7	1	9,9999	14,9998	13,2874	13,3632	0,0758
8	1	9,9999	14,9998	13,2874	13,3632	0,0758
9	1	9,9999	14,9998	13,2875	13,3632	0,0757
10	1	9,9999	14,9999	13,2876	13,3632	0,0756
11	1	9,9998	14,9998	13,2875	13,3631	0,0756
12	1	9,9999	14,9998	13,2875	13,3632	0,0757
13	1	9,9998	14,9998	13,2876	13,3631	0,0755
14	1	9,9999	14,9998	13,2876	13,3631	0,0755
15	1	9,9999	14,9998	13,2875	13,3631	0,0756
KA		10,000	15,000	13,287	13,363	0,076
Keskihajonta		0,00004	0,00005	0,00008	0,00005	0,00010
RSD		0,00035187	0,000305	0,000601	0,000386	0,130917