

Opinnäytetyö (YAMK)

Kemiantekniikka ja bioteknologia

2024

Pipsa Hämäläinen

Kokonaiskromihapon titrausmenetelmän kehittäminen



Pipsa Hämäläinen

Kokonaiskromihapon titrausmenetelmän kehittäminen

Toimeksiantajan pintakäsittelylaitoksella on kromihappoallas, josta otetun näytteen kokonaiskromihappopitoisuus analysoidaan säännöllisesti osana prosessin laadunvarmistusta. Tässä opinnäytetyössä tutkittiin toimeksiantajan ja vertailulaboratorion välisiä eroja kokonaiskromihappoanalyysituloksissa sekä etsittiin mahdollisia syitä niille. Tavoitteena oli parantaa analyysitulosten luotettavuutta toimeksiantajalla, koska näytteiden lähettäminen ulkopuoliseen laboratorioon analysoitavaksi lisää kustannuksia ja aiheuttaa viivettä tulosten saamisessa.

Aluksi työssä määritettiin tekijät, jotka voivat vaikuttaa jodometrisessä titrauksessa kokonaiskromihapon määrään. Tämän perusteella testattiin määrittämisessä käytettävä menetelmä ja käytettävien laitteiden toimivuus. Lisäksi tutkittiin näytteiden säilyvyyttä ja titrantin pitoisuutta.

Tutkimuksissa havaittiin analyysimenetelmän olevan toimiva. Näytteiden kokonaiskromihappopitoisuuden todettiin laskevan säilyvyystutkimuksen aikana ja titrantin pitoisuuden poikkeavan valmistajan ilmoittamasta pitoisuudesta. Nämä syyt osaltaan selittävät tulosten välistä eroa toimeksiantajan ja vertailulaboratorion välillä. Tutkimustulosten perusteella määritettiin pintakäsittelylaitokselle uudet sisäiset kokonaiskromihapporajat, joita käyttämällä voidaan analysointi suorittaa omassa laboratoriossa pinnoitteen laadun pysyessä edelleen vaatimusten mukaisena.

Asiasanat:

kokonaiskromihappo, jodometrinen titraus, pintakäsittelyn laadunvarmistus

Pipsa Hämäläinen

Development of a titration method for total chromic acid

The surface treatment facility of client has a chromic acid bath. From that bath, the total chromic acid sample is regularly analysed as part of the process quality assurance. In this thesis the differences in total chromic acid analysis results between the client and a reference laboratory were examined and possible reasons for these differences were investigated. The goal was to improve the reliability of analysis results at the client's facility, as sending samples to an external laboratory for analysis increases costs and causes delays in receiving the results.

Initially, the factors that could affect the amount of total chromic acid in the iodometric titration were identified. Based on this, the method used in the determination and the functionality of the equipment were tested. Additionally, the stability of the samples and the concentration of the titrant were examined.

The research showed that the analysis method was functional. It was found that the total chromic acid concentration of the samples decreased during the stability study, and the concentration of the titrant differed from the manufacturer's stated concentration. These factors partly explain the differences in results between the client and the reference laboratory. Based on the research findings, new internal total chromic acid limits were established for the surface treatment facility. These new limits allow the analysis to be conducted in-house while quality of the coating still meets the requirements.

Keywords:

total chromic acid, iodometric titration, quality assurance of surface treatment

Sisältö

1 Johdanto	7
2 Sähkökemiallinen pintakäsittely	8
2.1 Sähkökemiallisen pintakäsittelyn teoriaa	8
2.2 Sähkökemiallinen pintakäsittely toimeksiantajalla	9
2.3 Kromihappoanodisointi	10
2.4 Pintakäsittelylaitteiden laadunvarmistus	11
2.4.1 Laadunvarmistus pintakäsittelyssä toimeksiantajalla	12
3 Kromi	13
3.1 Kromitrioksidi	14
4 Titrausmenetelmä	16
4.1 Hapetus-pelkistystitraus	16
4.1.1 Jodometrinen titraus	16
4.2 Kokonaiskromihapon määrittäminen	17
5 Kromin analysointi titraamalla	20
5.1 Havainnot nykyisestä menetelmästä ja käytännöistä	20
5.2 Vertailulaboratorio	21
5.3 Laitteet ja välineet	22
5.4 Reagenssit	23
5.5 Analyysiohje	23
6 Tutkimukset	25
6.1 Indikaattorin lisäys	25
6.2 Näytteen pH	27
6.3 Näytteen säilyvyys	28
6.4 Pipetin tarkastus	30
6.5 Elektronisen byretin tarkastus	30
6.6 Titrantin konsentraation tarkastus	32
6.7 Tunnettu kromihaponäyte	34

6.7.1 Analysointi toimeksiantajalla	34
6.7.2 Analysointi toimeksiantajalla ja vertailulaboratorioissa	34
7 Johtopäätökset ja toimenpiteet	37
8 Yhteenveto	40
Lähteet	41

Liitteet

Liite 1. Ohjeet byretin gravimetrisen testaukseen

Liite 2. Ohjeet titrantin konsentraation tarkastamiseen

Kuvat

Kuva 1. Kromitrioksidin rakennekaava (ECHA, n.d.a).	14
Kuva 2. Näyte muovisessa näytepullossa.	21
Kuva 3. Titrausasetelma	24
Kuva 4. Näyteliuos titrauksen eri vaiheissa, kun tärkkelys lisätty ennen titraamista. Selitys tekstissä.	26
Kuva 5. Näyteliuos titrauksen eri vaiheissa, kun indikaattori lisätty juuri ennen ekvivalenttipistettä. Selitys tekstissä.	27
Kuva 6. Digitaalinen byretti, VWR Digitrate Pro.	31

Kuviot

Kuvio 1. Toimeksiantajan ja vertailulaboratorion kokonaiskromihappoanalyysitulokset.	22
Kuvio 2. Säilyvyystutkimuksen tulokset virherajoineen.	29

Taulukot

Taulukko 1. Kokonaiskromihappoanalyysissä käytettävät reagenssit.	23
Taulukko 2. Titrantin kulutus indikaattorin lisäyksen testauksessa.	25
Taulukko 3. Säilyvyystutkimusnäytteiden CrO_3 -pitoisuudet.	28
Taulukko 4. Byretin testaustulokset.	31
Taulukko 5. Byretin testauksen virherajat (BRAND GMBH + CO KG, 2014, s. 6).	32
Taulukko 6. Natriumtiosulfaatin tiitterin määrittelyn tulokset.	33
Taulukko 7. Tunnetun kromihaponäytteen titraustulokset.	34
Taulukko 8. Tunnetun kromihaponäytteen titraustulokset toimeksiantajalla.	35

1 Johdanto

Toimeksiantajan tytäryritys valmistaa ohutlevymateriaaleista metallirakenteita, kuten alumiinisia lentokoneen osia. Sen pintakäsittelylaitoksella on kromihappoallas, josta otetun näytteen kokonaiskromihappopitoisuus analysoidaan kuukausittain yrityksen omassa laboratoriossa osana prosessin laadunvalvontaa. Analyysituloksissa on havaittu ero vertailulaboratorioon lähetettävien näytteiden kanssa ja syy tälle tulisi selvittää. Tahto olisi suorittaa kaikki mahdolliset analyysit luotettavasti omassa laboratoriossa, koska näytteiden lähetys ulkopuoliseen laboratorioon aiheuttaa viivettä tuloksien saamisessa ja ylimääräisiä kustannuksia.

Ennakoivalla laadunvarmistuksella on erittäin tärkeä merkitys metallien pintakäsittelyssä, koska pinnoitteen laatua ei täysin voida valvoa jälkikäteen suoritettavilla tarkastuksilla ja koestuksilla pinnoitetta tuhoamatta. Siksi pintakäsittelylaitosten liuosten kemiallista koostumusta valvotaan säännöllisin väliajoin.

Tämän opinnäytetyön aiheena oli titrausmenetelmän kehitys kokonaiskromihapon määrittämisessä. Työn tavoite oli saada käytettävä analyysimenetelmä sellaiseksi, että sitä voidaan jatkossa luotettavasti käyttää laboratoriossa ja vertailunäytettä ei enää tarvitsisi lähettää ulkopuoliseen laboratorioon.

Tutkimuksissa tuli selvittää, mitkä tekijät vaikuttavat tuloksen tarkkuuteen kokonaiskromihapon määrittämisessä jodometrisesti titraamalla ja miksi toimeksiantajan laboratoriossa saadut kokonaiskromihappotulokset poikkeavat vertailulaboratorion tuloksista. Tutkimustuloksista tuli tehdä päätelmät, miten analyysimenetelmää tulee muuttaa tai toimintatapoja korjata laboratoriossa kokonaiskromihappotulosten luotettavuuden lisäämiseksi.

2 Sähkökemiallinen pintakäsittely

2.1 Sähkökemiallisen pintakäsittelyn teoriaa

Sähkökemiallinen pinnoitusprosessi käsittää kolme prosessivaihetta: esikäsittely, varsinainen pinnoitus ja tarpeen mukaan suoritettava jälkikäsittely. Esikäsittelyssä kappaleen pinnalta poistetaan pinnoituksen lopputulosta heikentäviä epäpuhtauksia ja pinnan epätasaisuuksia esimerkiksi peittaamalla ja rasvanpoistolla. Pinnoitus tapahtuu sähköpinnoituskylvyssä elektrolyysireaktion avulla. Jälkikäsittelyyn kuuluvat esimerkiksi kappaleen passivointi ja tiivistys. (Tunturi & Tunturi, 1999, s. 44).

Metallien sähkökemialliset pintakäsittelymenetelmät voidaan jakaa kolmeen pääryhmään reaktioiden mukaisesti: metallin saostus sekä metallipinnan hapetus sähkökemiallisesti ja elektrolyyttinen kiillotus.

Sähkökemiallisessa saostuksessa metallin pintaan saostetaan liuoksista toisia metalleja tai metalliseoksia elektrolyysin avulla. Saostuksella metallipinnan ulkonäköä ja siten käyttäytymistä eri ympäristöissä voidaan muuttaa olennaisesti. Käytettäessä metallisuolaliuosta voidaan saostaa oheisena myös epämetallisia partikkeleja, jotka antavat pinnoitteelle lisäominaisuuksia, kuten kulutuskestävyyttä tai liukupintaa. Teräskappaleiden sähkösinkitys ja nikkelin koristekromaus ovat esimerkkejä pinnoituksesta sähkösaostaen. (Tunturi, 1994, s. 38–41).

Sähkökemiallista hapetusta eli anodisointia voidaan käyttää epäjaloille metalleille, kuten alumiinille, sinkille ja magnesiumille. Anodisoinnissa metallikappale kytketään anodiksi elektrolyysikennoon, jossa elektrolyytinä on laimeiden happojen muodostama kylpy. Tässä prosessissa käytetään tasavirtaa. Anodisointi antaa metallille kovan, tiiviin ja kiinnipysyvän oksidikerroksen, joka suojaa kappaletta erinomaisesti syöpymiseltä ja mekaanisilta vahingoilta sekä tarjoaa hyvän tartuntapohjan maalaukselle.

Anodisoinnissa muodostuva oksidikerros on myös mahdollista värjätä prosessin aikana. (Tunturi, 1994, s. 45–47).

Elektrolyyttisessä kiillotuksessa käsiteltävä tuote kytketään elektrolyysiprosessissa anodiksi ja tämä aiheuttaa metallin syöpymisen. Kappaleen pinnasta häviävät kiillotuksen myötä esimerkiksi hiomajäljet ja vieraat partikkelit. Lisäksi pinnan kitka pienenee ja kulutuskestävyys paranee. Elektrolyyttistä kiillotusta sovelletaan tavallisesti ruostumattomiin teräksiin. (Tunturi, 1994, s. 54).

2.2 Sähkökemiallinen pintakäsittely toimeksiantajalla

Toimeksiantajan tytäryritys valmistaa metallirakenteita ohutlevymateriaaleista lämpökäsittelemällä, muotoilemalla ja pintakäsittelemällä sekä maalaamalla. Tytäryrityksen toiminnan merkittävimmät lopputuotteet ovat alumiiniset, muotoillut ja pintakäsittelyt lentokoneen osat ja niiden kokoonpanot, joita prosessissa anodisoidaan tai kromatoidaan automatisoidulla linjalla. (Ympäristölupapäätös Nro 132/2014/1, 2014).

Anodisointia, jossa elektrolyytinä on kromihappo, käytetään lentokone- ja sotilasteollisuudessa mm. seuraavista syistä:

- Anodisoinnissa syntynyt kerros on hyvä alusta sekä liimaukselle että maalaukselle.
- Kromihappo on passivoiva aine alumiinille, eli kappaleen liitoksiin mahdollisesti jäänyt aine ei vaikuta syövyttävästi. Tämä helpottaa yhteen liitettyjen rakenteiden käsittelyä.
- Kromihappoanodisointi alentaa väsymislujuutta vähemmän kuin muut menetelmät. (Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa I, 1996, s. 179–180).

Pintakäsittelyaltaista otettavat laadunvarmistusnäytteet analysoidaan joko toimeksiantajan laboratoriossa tai lähetetään ulkopuoliseen laboratorioon (PC-TO-044-002 Rev. D, 2021, s. 4).

2.3 Kromihappoanodisointi

Anodisoinnissa metallin, yleensä alumiinin, pintaan lisätään luonnollisestikin muodostuvaa, mutta herkästi vaurioituvaa oksidikerrosta muun muassa korroosion ehkäisemiseksi (Swift & Booker, 2013, s. 251–252).

Alumiinin anodisoinnilla tarkoitetaan sen pinnan sähkökemiallista pinnanmuutosprosessia: anodista hapetusta. Anodisoinnissa alumiiniesine kytketään anodiksi elektrolyyttikennoon. Tällöin anionit vaeltavat anodille ja hapen vapautuessa anionit pelkistyvät, jolloin happi reagoi kappaleen alumiinipinnan kanssa muodostaen alumiinioksidia. (Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa I 1996, s. 158).

Kromihappoanodisointia ei juurikaan käytetä pintakäsittelyssä lentokone- ja puolustusteollisuuden ulkopuolella ympäristörajoitusten ja tuotantoteknisten haittojen vuoksi.

Anodisointi kromihapossa voidaan tehdä esimerkiksi seuraavissa olosuhteissa:

- kromihappo, CrO_3 30–50 g/l
- pH n. 0,6
- kloridi ja sulfaatti $\leq 0,5$ g/l kumpaakin
- lämpötila 35–40 °C
- aika n. 40 min
- jännite ajonaikana 0–50 V

Myös tasaista jännitettä voidaan käyttää, mutta tällöin kromihapon pitoisuuden tulee olla 100 g/l. Kromihapossa tehdyt kerrokset ovat heikosti harmaita ja paksuudeltaan tavallisesti 3–5 μm . (Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa I, 1996, s. 179–180).

Kromihappo lisätään pintakäsittelyaltaaseen kromitrioksidina (CrO_3), joka veteen liuettessaan muuttuu kromihapoksi. (Työterveyslaitos, 2024).

2.4 Pintakäsittelyaltaiden laadunvarmistus

Pintakäsittelyn laadunvarmistuksessa halutaan selvittää mahdollisten virheiden aiheuttajat ja niiden korjaamiseksi tarvittavat toimenpiteet mahdollisimman aikaisessa vaiheessa prosessia. Ihanteellista on, että valvonta ja ohjaus on suunniteltu siten, että valmistettavien tuotteiden korkea laatu perustuu varmaan tietoon eikä niiden laatua tarvitse valvoa. Tämä siksi, että pinnoitteen laatua ei täysin voida valvoa jälkikäteen suoritettavilla tarkastuksilla ja koetuksilla pinnoitetta tuhoamatta. (Lohtari ym., 2001, s. 190–191). Pintakäsittelyn laadunvarmistuksessa halutaan taata, että pinnoitteen ulkonäkö, paksuus, kiinnipysyvyys ja muut tekniset ominaisuudet täyttävät sekä standardit että asiakkaan vaatimukset (Tunturi, 1994, s. 79.)

Kemikaalipitoisuudet, pH, lämpötilat ja epäpuhtaudet kylpyaltaissa ovat esimerkkejä seurattavista muuttujista pintakäsittelyprosessissa. Pinnoitetulos on suoraan riippuvainen näiden parametrien arvoista. Parametreille asetetaan kiinteät tavoite- ja raja-arvot. Analyysi- ja kemikaalilisäysvälit tulee valita niin, että asetetuissa raja-arvoissa on mahdollista pysyä. (Lohtari ym., 2001, s. 190–191).

Kylpyaltaiden lämpötilaa ohjataan tavallisesti termostaattien avulla, jotka kytkävät lämmittimet päälle ja pois päältä määritettyjen raja-arvojen mukaan. pH-arvo on suositeltavaa mitata sähkökemiallisesti mittarilla, kuten mitataan myös redox-potentiaali ja johtokyky. pH-paperilla voi tarvittaessa suorittaa suuntaa antavan mittauksen. (Lohtari ym., 2001, s. 197–199).

Kemikaalipitoisuuksien määrittämiseksi kylpyaltaista on olemassa useita menetelmiä, kuten titraus, atomiabsorptiospektroskopia sekä kaasu- ja nestekromatografia. Koska titraus on helppo menetelmä, eikä se vaadi monimutkaisia laitteita, käytetään sitä hyvin yleisesti pitoisuuksien määrittämiseksi pintakäsittelyteollisuudessa (Lohtari ym., 2001, s. 193–197).

Pintakäsittelyaltaiden suuren pinta-alan vuoksi jo pienelläkin pinnankorkeuden muutoksella on vaikutus kylvyn laatuun. Altaiden käyttölämpötila on usein

korkea, mikä aiheuttaa kylpyliuoksen haihtumista ja liuos myös vähenee siirrehäviönä, joten pinnankorkeuden aktiivinen säätö on tarpeen. (Lohtari ym., 2001, s. 85).

Koska pintakäsittelyaltaat ovat usein tuhansien litrojen kokoisia, tulee näytteen ottamiseen altaasta käyttää erityistä huolellisuutta edustavan näytteen saamiseksi. Ennen näytteen ottamista tulee kylpyliuos sekoittaa huolellisesti ja kaikkien kylpyyn annosteltujen kemikaalien tulee olla kokonaan liuenneita. Näyte tulee ottaa varsinaisesta kylpyaltaasta, ei sivusäiliöstä. (Lohtari ym., 2001, s. 194).

2.4.1 Laadunvarmistus pintakäsittelyssä toimeksiantajalla

Toimeksiantajan tytäryrityksessä kromihappoanodisointikylpyjen toiminta kemikaalilisäyksen jälkeen varmistetaan laboratorioanalyysillä, eikä prosessia saa käyttää ennen hyväksyttyä laboratorioanalyysiä (PC-TO-043-004 Rev. N, 2019, s. 7). Tällä hetkellä pintakäsittelylaitoksella kromihappoanodisoinnissa kokonaiskromihappopitoisuuden sisäiset valvontarajat ovat 60–90 g/l ja varsinaiset työskentelyrajat 45–100 g/l. Mikäli analyysituloksella on sisäisten rajojen ulkopuolella, mutta kuitenkin työskentelyrajojen sisällä, on kylpy säädettävä ja otettava uusi näyte analysoitavaksi. Jos analyysituloksella on työskentelyrajojen ulkopuolella, tulee kylvyn käyttö keskeyttää syyn selvittämiseksi ja ongelman korjaamiseksi. (PC-TO-044-002 Rev. D, 2021, s. 4).

Mikäli pintakäsittelykylvyssä käsitellyssä kappaleessa havaitaan poikkeama sen pinnoitteessa, tulee asiasta laatia kirjallinen ilmoitus. Tapauskohtaisesti päätetään, voidaanko kappale hyväksyä sellaisenaan tai pintakäsittely uusia vai onko se teknisesti mahdotonta tai taloudellisesti kannattamatonta. (PC-PR-411 Rev. N, 2023, s. 2–6).

3 Kromi

Kromia (Cr) esiintyy teollisuudessa käytettävissä aineissa sekä metallisena että kolmi- ja kuusiarvoisina yhdisteinä ja se on kovaa sekä korroosiota kestävä. Suurin osa käytettävästä kromista on ferrokromia, josta valmistetaan metalliseoksia sekä ruostumatonta terästä. Lisäksi kromiyhdisteitä on ennen käytetty nahan parkinnassa ja värjäyksessä, kromipinnoitteissa, teollisina katalyytteinä ja pigmentteinä. (Työterveyslaitos, n.d.) Metalliesineiden pintakäsittelyssä kromia käytetään monin eri tavoin. Esimerkiksi kromauksessa kappaleen pinta päällystetään kromikerroksella joko koristetarkoituksessa tai pinnan lujuuden lisäämiseksi (Tunturi, 1994, s. 44). Anodisoinnissa voidaan käyttää kromihappoa elektrolyytinä reaktiossa, jossa kappaleen pintaan muodostetaan kulutuskestävyyttä lisäävä oksidikerros (Tunturi, 1994, s. 49). Kromatoinnissa kappaleen pinnalle muodostuu korroosiosuoja ja hyvä pinnoite maalausta varten, kun se käsitellään kromikylpyliuoksella (Tunturi & Tunturi, 1999, s. 103).

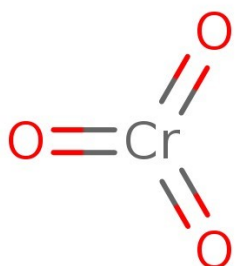
Kemikaalien REACH-asetuksessa säädetään niiden rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä, rajoituksista sekä tiedottamisesta koko toimitusketjussa. Asetus koskee kemiallisia aineita sekä sellaisinaan että seoksissa ja esineissä. REACH-asetuksen tavoitteina on varmistaa terveyden- ja ympäristönsuojelu, tehostaa EU:n kemianteollisuuden kilpailukykyä, edistää vaihtoehtoisten menetelmien kehittämistä aineiden vaarojen arvioimiseksi ja taata tavaroiden vapaa liikkuvuus EU:n sisämarkkinoilla. REACH-asetuksen pääperiaatteena on, että yrityksen tulee kerätä tietoja aineiden ominaisuuksista ja käyttötavoista, arvioida niiden vaarat ja riskit sekä määrittää edellytykset turvalliselle käytölle. Yrityksen tulee myös toimittaa tiedot Euroopan kemikaalivirastoon (ECHA) rekisteröimällä aineet. REACH-asetus koskee kemikaalien tai esineiden valmistajia, EU:hun maahantuoja ja jakelijoita. (Turvallisuus- ja kemikaalivirasto, n.d.).

Monet kromiyhdisteet ovat REACH-asetuksen mukaisesti luvanvaraisia aineita ja niiden lupahakemuksia käsitellään Euroopan kemikaalivirastossa (ECHA).

Useiden kromi(VI)-yhdisteiden valmistus ja käyttö tuli luvanvaraiseksi syyskuussa 2017. (Työterveyslaitos, n.d.) Tulevaisuudessa on suunnitelmassa Euroopan komission pyynnöstä tiettyjen kromiyhdisteiden rajoitusehdotus. Kyseiset yhdisteet halutaan poistaa REACH-lupaluettelosta ja siirtää rajoituksen piiriin. (Turvallisuus- ja kemikaalivirasto, 2024). Tällä hetkellä rajoitus koskisi 12 kromi(VI)-yhdistettä ja se astuisi voimaan huhtikuussa 2025 (ECHA, n.d.b).

3.1 Kromitrioksidi

Kromitrioksidi (CrO_3), jonka rakennekaava on esitettyinä kuvassa 1, esiintyy vetistytynä kiteinä, hiutaleina tai rakeisena jauheena. Se on hajutonta ja väriltään tummanpunaista. Kromitrioksidi imee itseensä kosteutta ilmasta muodostaen kosteaa kiinteää ainetta tai liuoksen. Koska kromitrioksidi on kromihapponanhydridi, muodostaa se veteen liuetessaan kromihappoa (H_2CrO_4) ja dikromihappoa ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Kromitrioksidin vesiliuos, eli kromihappo, on vahva happo. Se reagoi emästen kanssa ja syövyttää metalleista esimerkiksi terästä, rautaa ja alumiinia. (Työterveyslaitos, 2024).



Kuva 1. Kromitrioksidin rakennekaava (ECHA, n.d.a).

Kromitrioksidissa kromi on kuusiarvoisena (Cr(VI)) hapettimena, joka pelkistyy vähitellen kolmiarvoiseksi. Luonnossa kolmiarvoinen kromi (Cr(III)) on kromin pysyvin muoto. (Työterveyslaitos, 2024). Kolmi- ja kuusiarvoisen kromin fysikaaliset, kemialliset ja toksikologiset ominaisuudet vaihtelevat huomattavasti. Kromi(III) on pieninä pitoisuuksina jopa elintärkeää eläville

olennoille sen vaikuttaessa aineenvaihduntaan, mutta esimerkiksi vedessä se on suurempina pitoisuuksina myrkyllistä kaloille. Kromi(VI) on huomattavasti kolmiarvoista myrkyllisempää ympäristölle ja ihmisille. Kromi(III) on pääosin sitoutunut orgaaniseen aineeseen, kun taas kromi(VI) on hyvin liukenevaa ja liikkuvaa. (Prasad ym., 2021). Kromitrioksidiyhdiste on hyvin liukenevaa veteen ja on erittäin myrkyllistä vesieliöille, mutta sen ei ole todettu kertyvän merkittävästi ravintoverkkoon. Kromitrioksidi on luokiteltu ympäristövaaralliseksi. (Työterveyslaitos, 2024).

Kromitrioksidi on erittäin myrkyllistä hengitettynä ja nieltynä ja se ärsyttää voimakkaasti silmiä sekä ihoa. Se saattaa aiheuttaa perimävaurioita, heikentää hedelmällisyyttä ja aiheuttaa vaaraa sikiölle. Kansainvälinen syöväntutkimuslaitos on arvioinut kuusiarvoisen kromin ihmisessä syöpää aiheuttavaksi. (Työterveyslaitos, 2024).

Yleensä pintakäsittelyssä suurimmat työperäiset riskit liittyvät pinnoituskylpyliuoksista työilmaan nousevan sumun tai höyryn mukana kulkeutuviin metalliyhdisteisiin sekä happoihin. Lisäksi huolto- ja häiriötilanteissa on mahdollista altistua kemikaaleille. Myrkyllisiä kaasuja voi vapautua vahinkotilanteissa, kun kemikaalit reagoivat keskenään. Työperäisessä altistumisessa suurimmat haitat ovat kromi(III):n osalta ärsytysvaikutukset ja hengitystieoireet. Vaarallisempi kromi(VI) taas on ihoa ärsyttävä tai syövyttävä sekä ihoa tai hengitysteitä herkistävä. Lisäksi se aiheuttaa astmaa ja on perimämyrkyllinen sekä syöpävaarallinen. (Työturvallisuuskeskus, 2019).

4 Titrausmenetelmä

4.1 Hapetus-pelkistystitraus

Titrauksissa voidaan käyttää hyväksi hapetus-pelkistysreaktiota: hapettavalla aineella titrataan pelkistyvää ainetta ja päinvastoin. Monet aineet hapettuvat tai pelkistyvät hyvin helposti, joten ne ovat liuoksissa osittain eri hapetustiloissaan. Titrausta varten ne on muutettava kokonaan yhteen hapetustilaan käyttäen hapettimia tai pelkistimiä. Titrauksen ekvivalenttipiste havaitaan joko käyttämällä indikaattoria, kuten tässä työssä tehtiin, tai seuraamalla titrauksen kulkua potentiometrisesti laitteiston avulla. Käytettäessä indikaattoria, sen väri muuttuu aineen hapettuessa tai pelkistyessä, ja värinmuutoksen tulee tapahtua vasta, kun titrattava aine on kulunut kokonaan loppuun titrauksen tarkan loppupisteen havaitsemiseksi. (Lehtonen & Sihvonen, 2004. s. 181–182). Potentiometrisessä titrausmenetelmässä mitataan kahden näyteliuoksessa olevan elektrodin välistä jännitettä, jonka suuruuteen vaikuttaa määritettävän aineen pitoisuus (Lehtonen & Sihvonen, 2004. s. 189). Ekvivalenttipiste havaitaan tällöin titrauskäyrästä tai automaattisesti titrauslaitteiston avulla (Lehtonen & Sihvonen, 2004. s. 181).

4.1.1 Jodometrinen titraus

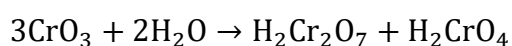
Jodometrisessä titrauksessa tutkittavaan näytteeseen lisätään aluksi ylimäärä kaliumjodidiliuosta, jolloin näytteessä oleva hapettava aine hapettaa jodidin jodiksi. Muodostunut jodia sisältävä liuos takaisintitrataan tiosulfaattiliuoksella. Titrauksessa jodi pelkistyy takaisin jodidiksi ja tiosulfaatista muodostuu tetrathionaatti-ioneita. Tiosulfaattititrantin kulutuksesta voidaan laskea näytteen analysoitavan aineen pitoisuus (Lehtonen & Sihvonen, 2004. s. 182).

Vesiliuoksessa oleva jodi on voimakkaan värinen, joten se voidaan visuaalisesti helposti havaita. Lähellä titrauksen loppua, kun jodin määrä on vähäinen, on liuoksen väri haalean keltainen. Tällöin ekvivalenttipistettä voi olla vaikea

havaita. Siksi jodometrisessä titrauksessa indikaattorina käytetään tärkkelystä. Jodi adsorboituu tärkkelysmolekyylin pinnalle muodostaen voimakkaan tummansinisen värin. Pienillä liuoksen jodipitoisuuksilla tärkkelys-jodikompleksin adsorptio ja desorptio tapahtuu nopeasti. Kun jodipitoisuus on korkeampi, se kiinnittyy tärkkelykseen vahvemmin. Tällöin desorptiosta tulee hitaampi ja indikaattorin värinmuutos on vaikeampi havaita. Koska jodi itsessään on vesiliuoksessa voimakkaan värinen, voidaan tärkkelys lisätä vasta lähellä ekvivalenttipistettä. (ChemBuddy, 2022). Tärkkelys-jodikompleksin sininen väri tuhoutuu emäksisissä ja lämpimissä olosuhteissa, joten pH:n tulisi titratessa olla alle 8 ja lämpötilan lähellä normaalia huoneenlämpöä. Liian hapan liuos ei kuitenkaan ole suotava, koska tällöin voi tapahtua tärkkelyksen hydrolyysi. (Ricca Chemical Company, n.d.). Kromin jodometrisessä titrauksessa näyte tehdään happamaksi suolahapolla. Sen olisi suositeltavaa antaa vaikuttaa viisi minuuttia lisäyksen jälkeen ja reaktio on erityisen herkkä ilman kosketukselle. (Harris & Lucy, 2020. s. 395).

4.2 Kokonaiskromihapon määrittäminen

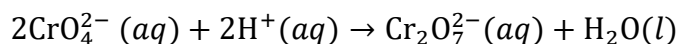
Koska kromitrioksidi (CrO_3) on kromihapponanhydridi, on reaktioyhtälö seuraavanlainen lisättäessä kromitrioksidia veteen.



(Työterveyslaitos, 2022).

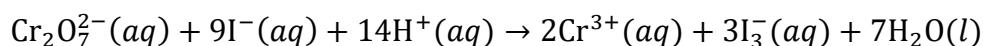
Kiinteää kromitrioksidia kutsutaan usein kromihapoksi, vaikka happo muodostuu vasta vesiliuoksessa (Paunovic ym., 2010, s. 206).

Kokonaiskromihapon määrittämisessä kromihapponäytettä, johon on lisätty jodia, titrataan natriumtiosulfaatilla. Analyysin aikana tapahtuvat seuraavat reaktiot: Näytteeseen lisätään ensimmäisenä suolahappoa, jolloin liuoksessa olevat kromaatti-ionit (CrO_4^{2-}) saadaan muutettua dikromaatti-ioneiksi ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

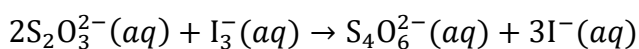


(Clark, n.d.).

Lisättäessä kromihapponäytteeseen kaliumjodidia (KI) hapettuvat jodidi-ionit (I^-) trijodidi-ioneiksi (I_3^-) ja samalla muodostuu kolmen arvoista kromia (Cr^{3+}).



Titratessa seosta natriumtiosulfaatilla ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) pelkistyvät trijodidi-ionit takaisin jodidi-ioneiksi ja muodostuu tetrathionaatti-ioneita ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).



(Harris & Lucy, 2020, s. 394–395).

Seuraavaa kaavaa voidaan soveltaa pitoisuuden määrittämiseksi titrauksessa:

$$C_a = \frac{M_a \times C_r}{V_a \times F} \times V_r, \quad (1)$$

jossa

C_a on analysoitavan kemikaalin pitoisuus (g/l)

M_a on analysoitavan aineen moolimassa (g/mol)

C_r on titrantin konsentraatio (mol/l)

V_a on näytteen tilavuus (ml)

F on moolisuhde

V_r on titrantin kulutus (ml)

(Lohtari ym., 2001, s. 195).

Kaavasta 1 voidaan johtaa kokonaiskromihappopitoisuuden kaava:

$$C_{Cr} = \frac{M_{Cr} \times C_{tio}}{V_{Cr} \times F} \times V_{tio}, \quad (2)$$

jossa

C_{Cr} on CrO_3 pitoisuus (g/l)

M_{Cr} on CrO_3 moolimassa (g/mol)

C_{tio} on titrantin konsentraatio (mol/l)

V_{Cr} on näytteen tilavuus (ml)

F on moolisuhde

V_{tio} on titrantin kulutus (ml)

Kun sijoitetaan tunnetut muuttujat kaavaan 2 saadaan seuraava yhtälö:

$$C_{Cr} = 100 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ mol/l} \times 1/1 \text{ ml} \times 1/3 \times V_{tio} = 3,33 \times V_{tio}, \quad (3)$$

jossa

C_{Cr} on CrO_3 pitoisuus (g/l)

V_{tio} on titrantin kulutus (ml)

Kun halutaan analyysitulokset laskea käyttäen tarkastettua titrantin konsentraatiota, se voidaan tehdä seuraavalla kaavalla:

$$C_{Cr} = 33 \frac{1}{3} \times c_{tio} \times V_{tio} \quad (4)$$

jossa

C_{Cr} on CrO_3 pitoisuus (g/l)

c_{tio} on titrantin konsentraatio (mol/l)

V_{tio} on titrantin kulutus (ml)

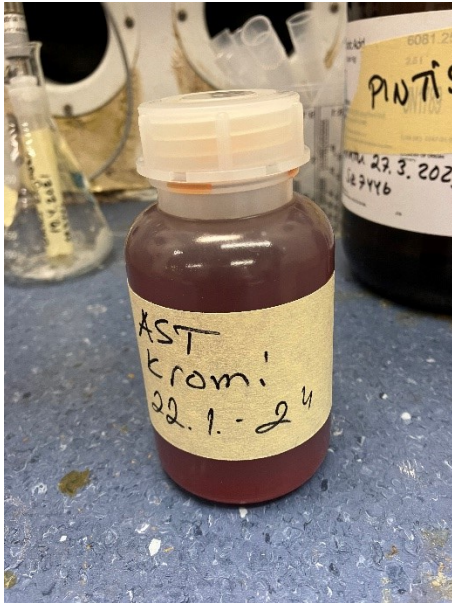
5 Kromin analysointi titraamalla

5.1 Havainnot nykyisestä menetelmästä ja käytänteistä

Analyysimenetelmässä on muutama kohta, jotka vaikuttavat lopputuloksen tarkkuuteen tuloksen laskukaavan perusteella. Näitä ovat näytteen tilavuus sekä titrantin kulutus ja pitoisuus, jotka kaikki ovat tuloksen laskukaavassa esiintyviä tekijöitä. Näytteen tilavuuteen vaikuttaa pipetin ja titrantin kulutukseen byretin toiminta sekä titrantin pitoisuuteen sen tiitteri. Muilla analyysissä käytettävillä laitteilla ei mitata tarkkoja määriä, jotka vaikuttaisivat lopputulokseen, vaan tärkeää on, että reagensseja on riittävästi oikeiden olosuhteiden luomiseksi reaktioille.

Lisäksi on syytä epäillä, että analyysituloksen oikeellisuuteen voisivat vaikuttaa näytteen säilyvyys ja indikaattorin toiminta. Toimeksiantajan omassa laboratoriossa tehtävä analyysi suoritetaan yleensä noin neljä päivää aiemmin kuin vertailulaboratoriossa, mutta tässäkin on vaihtelua riippuen muusta henkilöstön työkuormasta. Kirjallisuudesta saatujen tietojen perusteella tärkkelysindikaattorin lisäyskohta analyysissä on tärkeä: kun jodin pitoisuus näytteessä on suuri, muodostavat jodi ja tärkkelys yhdessä suhteellisen vahvan kompleksin, mikä heikentää titrauksen loppupisteen havaitsemista.

Vertailunäyte lähetetään ulkopuoliseen laboratorioon kuvan 2 mukaisessa uudessa muovisessa pullossa ja toimeksiantajan laboratorioon se tulee uudelleenkäytettävässä lasipullossa, joka huuhdellaan aina ennen uutta näytettä. Vertailunäytettä ei valvota matkan aikana, joten ulkopuolisten olosuhteiden vaikutusta ei voida ottaa huomioon.



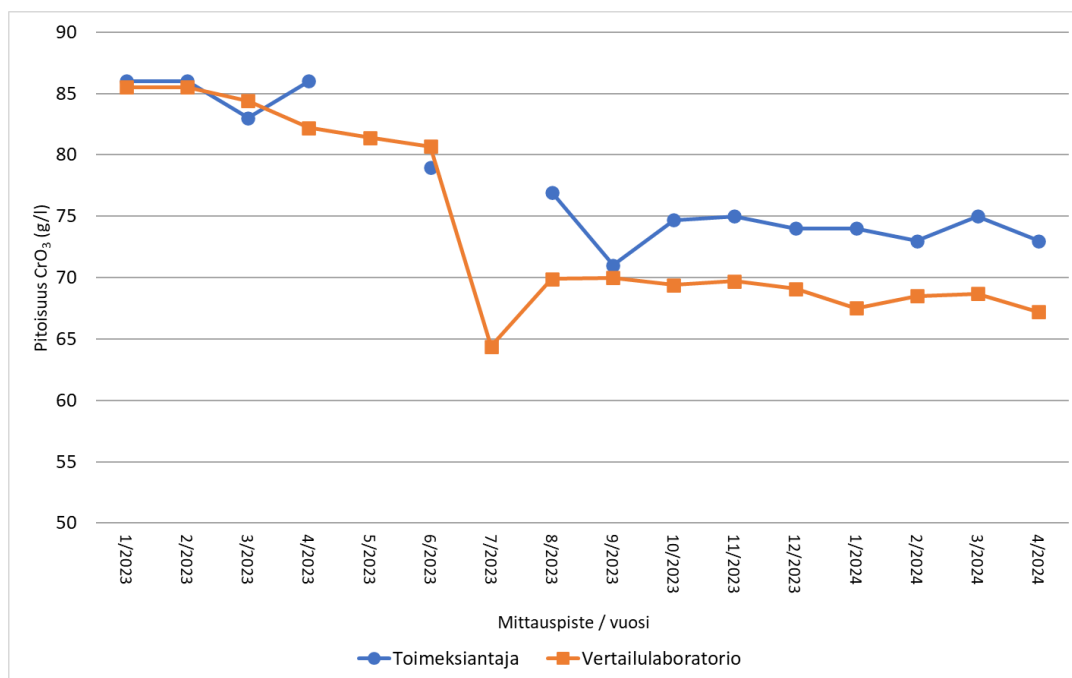
Kuva 2. Näyte muovisessa näytepullossa.

5.2 Vertailulaboratorio

Vertailunäytteiden analysoinnissa käytettävä laboratorio on espanjalainen Canagrosa. Sen toiminnalla on hyväksyntä muun muassa on espanjalaiselta akkreditointiviranomaiselta (ENAC) sekä ilmailualan yrityksiltä Boeing ja Airbus (Canagrosa, n.d.). Kokonaiskromihapponäytteet analysoidaan Canagrosalla samalla menetelmällä kuin toimeksiantajalla.

Kuviossa 1 on esitetty toimeksiantajan ja Canagrosan analyysitulokset vuosilta 2023–2024. Pääsääntöisesti toimeksiantajan analyysitulokset on ollut aina suurempi. Pari poikkeusta tästä on sekä kuviossa näkyvällä ajan jaksolla, että aiempina vuosina. Tällöin on Canagrosan tulos ollut noin 2 % suurempi. Näille poikkeuksille ei ole selitystä. Tulosten ero laboratorioiden välillä ollut keskimäärin 5 % Canagrosan tulosten ollessa pienempiä. Canagrosan näytteet on analysoitu keskimäärin kahdeksan vuorokautta näytteenoton jälkeen ja noin neljä vuorokautta myöhemmin kuin toimeksiantajan näytteet. Vuonna 2023 on

remontoitu pintakäsittelylaitosta, mistä on aiheutunut kromihappokylvyn pitoisuuden tason muutos mittauspisteestä 7 eteenpäin.



Kuvio 1. Toimeksiantajan ja vertailulaboratorion kokonaiskromihappoanalyysitulokset.

5.3 Laitteet ja välineet

Titrauksessa käytetään VWR:n digitaalista byrettiä Digirate Pro, jonka tilavuus on 50 ml. Reagenssit annostellaan käyttäen joko mekaanisia pipettejä, kallistuspipettiä tai mittalasiasia. Mekaanisten pipettien merkki on RAININ ja tilavuudet ovat 500 µl–5 ml ja 1–10 ml. Analyysissä käytettäviä liuoksia valmistettaessa käytetään Precisa-merkkisiä analyysivaakoja XR 205SM-DR ja Series 390 HA 225 SM-DR.

Pipetit lähetetään ulkopuoliseen huoltoon kerran vuodessa kalibroitavaksi ja niiden tarkkuutta ei itse muutoin tarkasteta. Byrettiä ei huolleta tai tarkasteta ollenkaan. Vaa'at huolletaan ja kalibroidaan kerran vuodessa. Lisäksi niiden toiminta tarkastetaan punnuksia käyttäen viikoittain.

Työssä pH:n mittaamiseen käytettiin Mettler Toledon mittaria SG23-EL, jonka mittausalue on välillä 0–14.

5.4 Reagenssit

Analyysissä käytetyt reagenssi ovat lueteltu taulukossa 1.

Taulukko 1. Kokonaiskromihappoanalyysissä käytettävät reagenssit.

	Nimi	Valmistaja	Puhtausaste
1.	ionivaihdettu vesi	toimeksiantaja	n/a
2.	väkevä suolahappo (HCl)	J. T. Baker	37–38 %
3.	kaliumjodidi (KI)	VWR Chemicals	min. 99,5 %,
4.	tärkkelys [(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n]	VWR	AnalaR, NORMAPUR
5.	0,1 M natriumtiosulfaatti (Na ₂ S ₂ O ₃)	Merck	n/a

Kaliumjodidista ja tärkkelyksestä valmistetaan liuokset liuottamalla aineet veteen. Natriumtiosulfaatti toimitetaan ampullissa, josta valmistetaan 0,1 M liuos lisäämällä ampullin sisältö ohjeenmukaiseen määrään vettä.

5.5 Analyysiohje

Kokonaiskromihappo määritetään laboratoriossa tällä hetkellä seuraavalla toimeksiantajan sisäisen ohjeen, A-TO-060-039 Rev 5, menetelmällä:

1. Pipetoidaan 1 ml näytettä ja lisätään 100 ml ionivaihdettua vettä.
2. Lisätään 15 ml väkevää HCl, 10 ml 10 % KI ja 5 ml tärkkelystä.
3. Titrataan käsin 0,1 M Na₂S₂O₃:lla kunnes sininen väri katoaa. Lopputulos on vihertävä.
4. Lopputulos lasketaan käyttäen seuraavaa kaavaa:

$$x = a \text{ ml} \times 3,34, \quad (5)$$

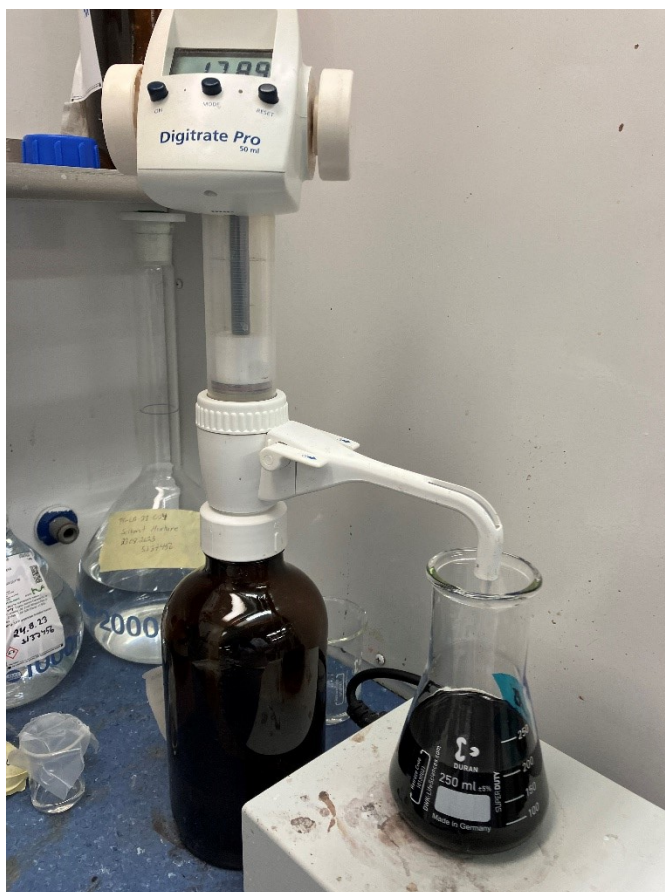
jossa

x on kokonaiskromin (CrO_3) määrä (g/l)

a on $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kulutus titrauksessa

Analyysiohjeessa on virhe kohdassa 2: kaliumjodidin todellinen vahvuus on 1 % ja sitä käytetään laboratoriossa suoritettaessa kokonaiskromihapon määrittystä.

Kuvassa 3 on esitettyä titraukseen tarvittavat välineet: säilöpullossa oleva elektroninen byretti, näyte erlenmeyerissa ja magneettisekoittaja.



Kuva 3. Titrausasetelma

6 Tutkimukset

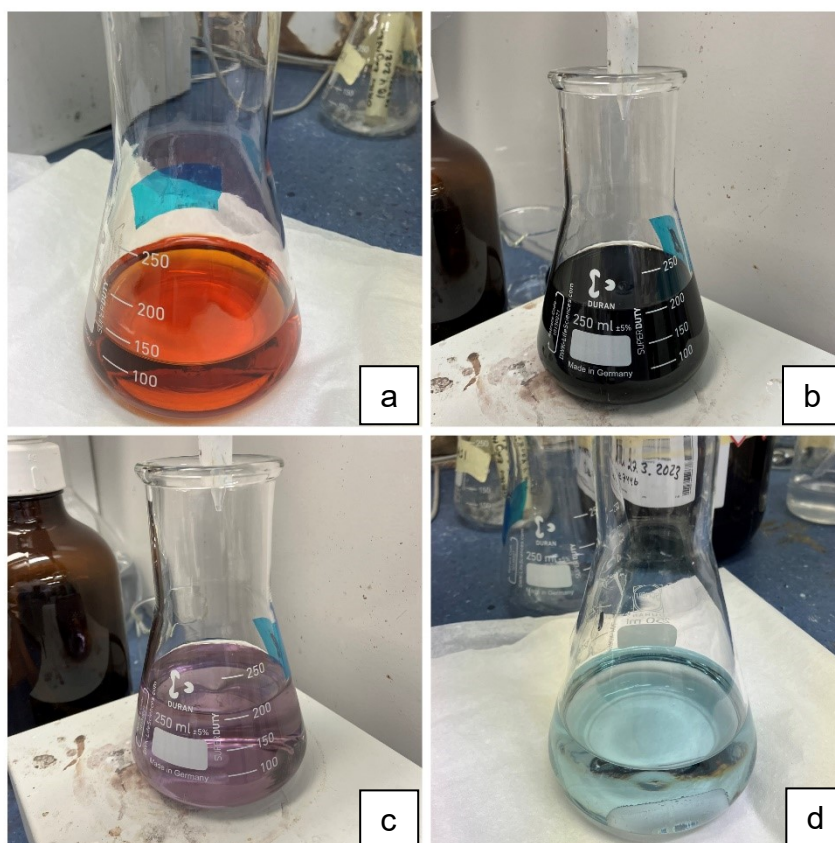
6.1 Indikaattorin lisäys

Indikaattorin lisäämistä näyteliuokseen testattiin lisäämällä tärkkelys sekä työohjeen mukaisesti ennen titrauksen aloitusta että lähellä titrauksen päätepistettä. Molemmilla tavoilla valmistettiin kolme rinnakkaista näytettä. Näyteliuoksen sisältämästä kromista ja sen ominaisesta keltaisesta väristä johtuen liuoksen titrauksesta johtuvaa värin muutosta oli vaikea havaita. Tästä syystä oli hankala arvioida, missä kohtaa tärkkelys tulisi lisätä. Näytteet, joihin tärkkelys lisättiin alussa, titrattiin ensin. Näiden titraustuloksien perusteella lisättiin tärkkelys kolmeen seuraavaan näytteeseen, kun titranttia oli kulunut noin 20,5 ml. Indikaattoritutkimuksen tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Titrantin kulutus indikaattorin lisäyksen testauksessa.

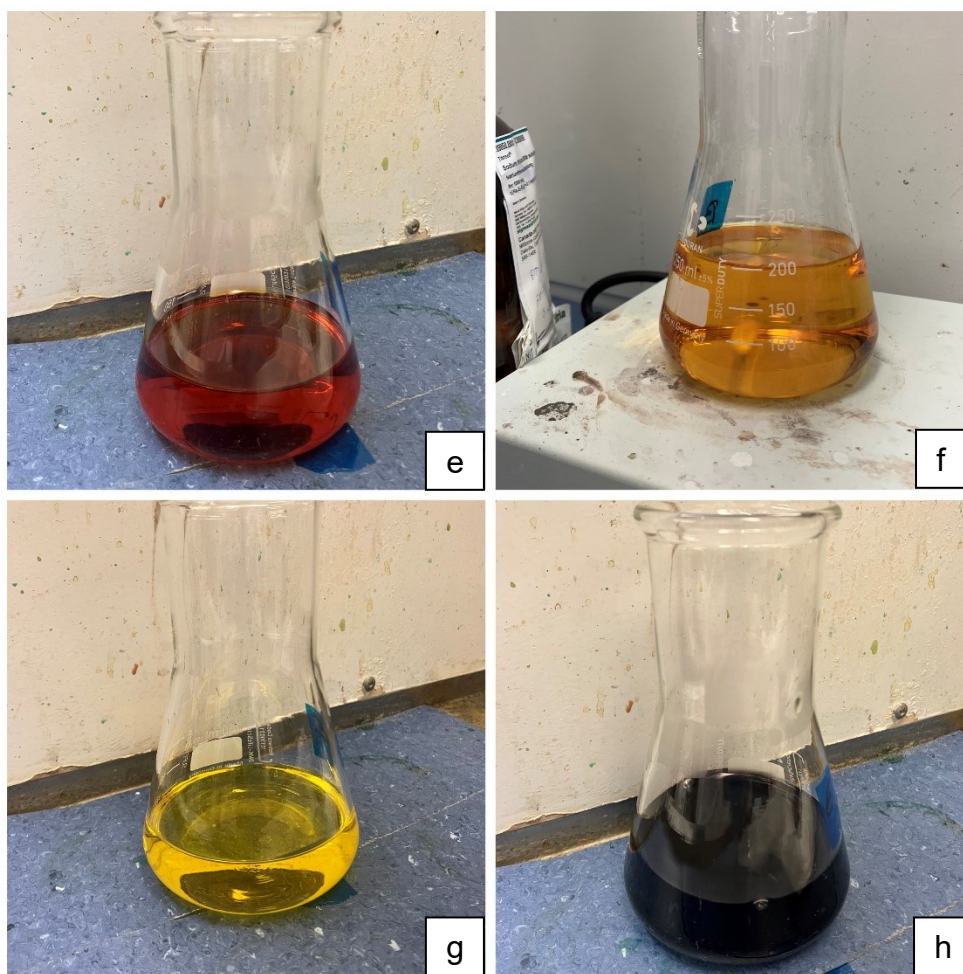
	Tärkkelys lisätty alussa	Tärkkelys lisätty lähellä päätepistettä
näyte 1	21,80 ml	22,06 ml
näyte 2	22,13 ml	22,05 ml
näyte 3	22,09 ml	21,96 ml
keskiarvo	22,01 ml	22,02 ml

Tulosten keskiarvot olivat hyvin lähellä toisiaan, joten näiden tulosten perusteella ei indikaattorin lisäyskohdalla havaittu olevan merkitystä tässä analyysissä. Kuvassa 4 on kollaasi, jossa on punertava kromihapponäyteliuos ennen tärkkelyksen lisäämistä (a), tummansininen liuos tärkkelyksen lisäämisen jälkeen (b), näyte lähellä titrauksen ekvivalenttipistettä (c) ja titrauksen jälkeen, kun lopullinen värinmuutos on tapahtunut (d).



Kuva 4. Näyteliuos titrauksen eri vaiheissa, kun tärkkelys lisätty ennen titraamista. Selitys tekstissä.

Kuvassa 5 on kollaasi, jossa on esitettyä kromihapponäyteliuoksen väritys titrauksen aikana, kun tärkkelysindikaattori lisätään vasta juuri ennen päätepistettä. Titrauksen aikana liuoksen väri muuttuu vaihteittain punertavasta (e) oranssin (f) kautta oljenkeltaiseksi (g). Näytteestä tulee tässäkin tapauksessa tummansininen (h), kun tärkkelysindikaattori lisätään juuri ennen päätepistettä.



Kuva 5. Näyteliuos titrauksen eri vaiheissa, kun indikaattori lisätty juuri ennen ekvivalenttipistettä. Selitys tekstissä.

6.2 Näytteen pH

Tärkkelys-jodikompleksin sininen väri tuhoutuu emäksisissä ja lämpimissä olosuhteissa, joten pH:n tulisi olla alle 8. Toisaalta liian hapan liuos ei kuitenkaan ole suotava, koska tällöin voi tapahtua tärkkelyksen hydrolyysi. (Ricca Chemical Company, n.d.). Näyteliuoksen pH mitattiin ennen tärkkelysindikaattorin lisäystä ja tulokseksi saatiin <1 . pH-mittari oli kalibroitu välille pH 2–10, joten tulos ei ole täysin luotettava. Koska vertailulaboratoriossa käytetään samaa analyysimenetelmää kuin toimeksiantajalla, ei mahdollinen

liian happamasta pH:sta aiheutuva virhe vaikuta laboratorioden väliseen eroon tuloksissa, vaan ainoastaan tulosten oikeellisuuteen.

6.3 Näytteen säilyvyys

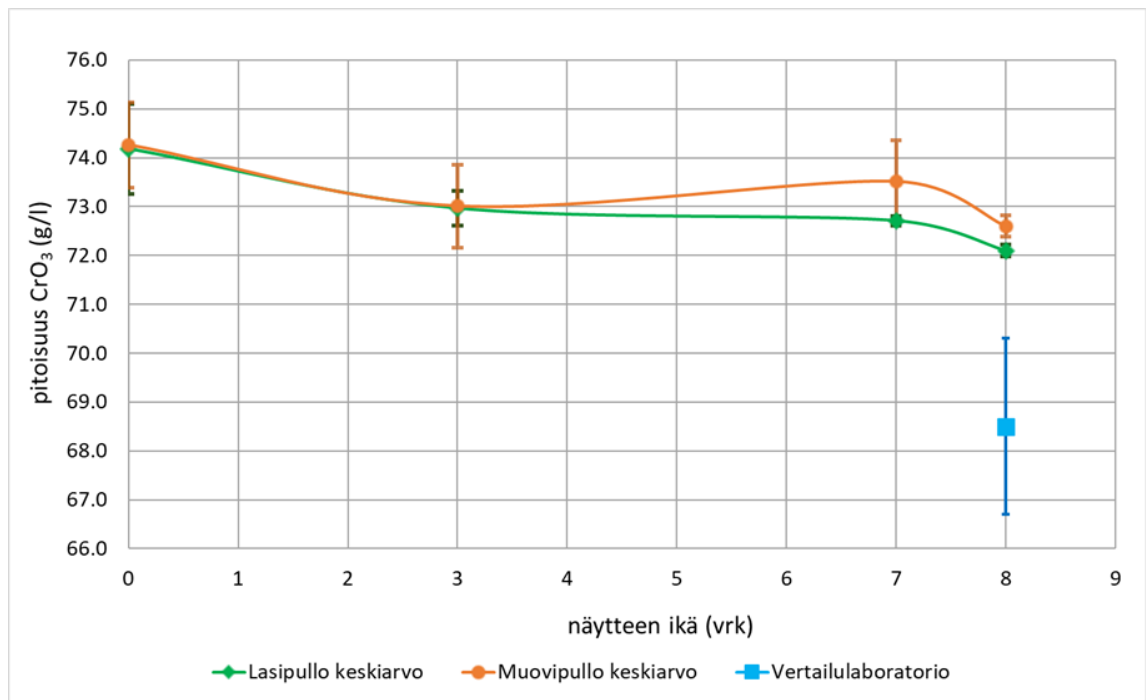
Koska vertailulaboratorioon lähetettävä näyte analysoidaan vasta useita päiviä toimeksiantajan laboratorion näytettä myöhemmin, haluttiin testata näytteen säilyvyyttä. Testauksen aikapisteiksi päätettiin alun perin 0, 3 ja 7 vuorokautta. Koska näyte analysoitiin vertailulaboratoriossa vasta aikapisteessä 8 vuorokautta, lisättiin myös se mukaan testaukseen toimeksiantajalla. Yhtä aikaa säilyvyyden kanssa tutkittiin myös näytepullon materiaalin, lasi tai muovi, vaikutusta tuloksiin. Näytteet otettiin analyysiin samoista pulloista koko tutkimuksen ajan. Jokaisessa aikapisteessä suoritettiin kolme rinnakkaista mittausta molemmista näytepulloista.

Mittaustuloksista laskettiin näytteiden CrO_3 -pitoisuudet analyysiohjeen kaavalla. Tulokset keskiarvoineen sekä vertailulaboratorion tulos aikapisteessä 8 vuorokautta ovat taulukossa 3.

Taulukko 3. Säilyvyystutkimusnäytteiden CrO_3 -pitoisuudet.

tulos	0 vrk	3 vrk	7 vrk	8 vrk
lasipullo 1	73,9 g/l	72,6 g/l	72,7 g/l	72,2 g/l
lasipullo 2	73,4 g/l	73,3 g/l	72,6 g/l	72,0 g/l
lasipullo 3	75,2 g/l	72,9 g/l	72,8 g/l	72,1 g/l
Lasipullo keskiarvo	74,2 g/l	73,0 g/l	72,7 g/l	72,1 g/l
muovipullo 1	75,1 g/l	72,0 g/l	72,5 g/l	72,4 g/l
muovipullo 2	73,3 g/l	73,4 g/l	73,9 g/l	72,8 g/l
muovipullo 3	74,3 g/l	73,6 g/l	74,0 g/l	72,5 g/l
Muovipullo keskiarvo	74,3 g/l	73,0 g/l	73,5 g/l	72,6 g/l
Vertailulaboratorio				68,5 g/l

Kuviossa 2 on esitettynä näytteiden kokonaiskromihappopitoisuuden muutos kahdeksan vuorokauden aikana. Lasipullossa näytteen pitoisuus laski 2,8 % ja muovipullossa 2,3 %. Tällä aikavälillä ei havaittu suurta eroavaisuutta lasisen ja muovisen näytepullon välillä. Näytteitä säilytettiin toimeksiantajan laboratoriossa huoneenlämmössä koko tutkimuksen ajan.



Kuvio 2. Säilyvyystutkimuksen tulokset virherajoiineen.

7 vuorokauden kohdalla tapahtuva nousu muovipullossa olevan näytteen tuloksissa mahtuu virhemarginaalin rajoihin. Vertailulaboratorio ilmoittaa aina kokonaiskromihappotuloksensa virhemarginaaliksi $\pm 1,8$ g/l.

Vertailulaboratorion tulos kohdassa 8 vuorokautta on noin 5 % pienempi kuin tulokset toimeksiantajalla. Näytteen säilyvyys ei kokonaan selitä eroavaisuutta analyysitulosten välillä, mutta yksi tekijä asiassa se on. Pintakäsittelyn kromihappoaltaissa kylpyliuos on vanhaa ja se on vain osittain uusittu lähivuosina, joten kylpy sisältää erilaisia epäpuhtauksia. On mahdollista, että näytepullojen sisältö on epätasalaatuista, hyvästä kylvyn sekoituksesta

huolimatta. Näissä säilyvyysseurannan tuloksissa ei huomioitu titrantin todellista konsentraatiota.

6.4 Pipetin tarkastus

Pipetistä olisi haluttu saada tarkastetuksi 1 ml:n tilavuus. Sen verran kromihappoliuosta pipetoidaan näytteeseen ja pipetin tarkkuudella on suora vaikutus tuloksen laskukaavan suureeseen. Näin pienen tilavuuden tarkastaminen osoittautui kuitenkin mahdottomaksi, koska viereiseltä työmaalta tai tuotantotiloista johtuva ääni esti punnitsemisen ja vaa'an taaraamisen kokonaan. Pipetin tarkastamista yritettiin useampaan eri kertaan siinä onnistumatta.

Pipetti lähetetään kerran vuodessa syksyisin ulkopuoliseen huoltoon ja kalibrointiin. Edellisessä huollossa on pipetti läpäissyt kaikki mittaukset ennen ja jälkeen huollon.

6.5 Elektronisen byretin tarkastus

Laboratoriossa oleva digitaalinen byretti, joka on esitettynä kuvassa 6, ei ole säännöllisen tarkastuksen piirissä. Byretti haluttiin testata, jotta voitiin poissulkea sen vaikutus virheellisiin tuloksiin. Koska kyseisen byretin käyttöohjeessa ei ollut testausohjeita, käytettiin työhön kilpailevan valmistajan ohjetta. Gravimetrisen testauksen ohje on liitteessä 1.



Kuva 6. Digitaalinen byretti, VWR Digitrate Pro.

Veden lämpötila mitattiin ennen byretin tarkastusta ja se oli 23,4 °C. Lämpötilaa vastaava z-kerroin on 1,0036 ml/g, jota käytettiin laskuissa muunnettaessa paino tilavuudeksi. Lasketut testaustulokset ovat esitettynä taulukossa 4.

Taulukko 4. Byretin testaustulokset.

	50 ml	25 ml	5 ml
painon keskiarvo	49,7599 g	24,8442 g	4,9517 g
tilavuuden keskiarvo	49,9390 ml	24,9336 ml	4,9695 ml
painon keskihajonta	0,0131	0,0310	0,0275
tilavuuden keskihajonta	0,0132	0,0311	0,0276
tarkkuus	-0,12 %	-0,27 %	-0,61 %
vaihtelukerroin	0,03 %	0,12 %	0,56 %

Saatuja tuloksia verrattiin ohjeen virherajoihin, jotka ovat esitettyinä taulukossa 5. Kaikki tulokset täyttävät annetut vaatimukset.

Taulukko 5. Byretin testauksen virherajat (BRAND GMBH + CO KG, 2014, s. 6).

	50 ml	25 ml	5 ml
tarkkuus	$\leq \pm 0,2 \%$	$\leq \pm 0,4 \%$	$\leq \pm 2 \%$
vaihtelukerroin	$\leq \pm 0,1 \%$	$\leq \pm 0,2 \%$	$\leq \pm 1 \%$

Byretin testausta vaikeuttivat ympäristöstä johtuvat epävakaa olosuhteet, koska tärinä hankaloitti punnitusta ja vaa'an taaraamista. Testaus kuitenkin onnistui paremmin kuin pipetin tarkastaminen, johtuen luultavasti suuremmista tarkastettavista tilavuuksista. Suhteellisen tasaisista tuloksista päätellen asialla ei ollut liian suurta vaikutusta. Optimaalisinta olisi kuitenkin tehdä testaus paremmissa olosuhteissa.

6.6 Titrantin konsentraation tarkastus

Tiitteri on liuoksen absoluuttisen konsentraation ja todellisen konsentraation osamäärä. Eli määrittämällä titrantin tiitteri voidaan sen todellinen konsentraatio laskea seuraavalla kaavalla:

$$c_{abs} = t \times c_{nominal}, \quad (6)$$

jossa

c_{abs} on todellinen konsentraatio (mol/l)

t on tiitteri

$c_{nominal}$ on valmistajan ilmoittama konsentraatio (mol/l)

(What to consider when standardizing titrant, 2020).

Natriumtiosulfaattiliuos määritellään stabiiliksi sen pH:n ollessa neutraali tai emäksinen (Harris & Lucy, 2020. s. 394). Tällöin suositellaan tiitteri tarkastettavaksi viikoittain tai ennen titraamista (Metrohm, 2020).

Kokonaiskromihapon määrittämisessä titrantina käytetyn natriumtiosulfaatin tiitteri tarkastettiin valmistajan, Merck, ohjetta mukaillen. Ohje on liitteessä 2.

Ohjeesta poikettiin valmistettavan kaliumjodaattiliuoksen määrässä. Ohjeen mukaan liuosta tulee valmistaa yksi litra ja punnita koko liuos. Koska laboratoriossa on vain analyysivaakoja, joiden punnitusalueen yläraja on 225–250 g, valmistettiin liuos 100 ml mittapulloon, jolloin vaakojen kapasiteetti riitti punnitukseen.

Tarkastuksessa käytetty kaliumjodaatti oli Merckin valmistamaa ja sen puhtausaste oli 99,95 %.

Taulukossa 6 on esitettynä tiitterin määrittämiseen liittyen kaliumjodaattiliuoksen massat, titraustulokset ja näistä kaavoilla 7 ja 8 lasketut tiitterit.

Taulukko 6. Natriumtiosulfaatin tiitterin määrittämisen tulokset.

titraus	KIO ₃ massa	titraustulos	tiitteri
1.	19,0485 g	19,57 ml	0,964073
2.	18,9910 g	19,35 ml	0,972090
3.	19,0034 g	19,55 ml	0,962774
keskiarvo			0,966312

Käyttämällä kaavaa 6 titrantin todelliseksi konsentraatioksi saatiin

$$0,966312 \times 0,1 \text{ mol/l} = 0,0966312 \text{ mol/l}.$$

Tällä konsentraatiolla tuloksen laskukaavaksi saadaan

$$100 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,0966312 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \times \frac{1}{1} \text{ ml} \times \frac{1}{3} \times V_{\text{tio}} = 3,22104 \times V_{\text{tio}}$$

Tämän laskukaavan kerroin aiheuttaa noin -3,5 % poikkeaman tuloksessa analyysiohjeen laskukaavaan verrattuna.

6.7 Tunnettu kromihapponäyte

6.7.1 Analysointi toimeksiantajalla

Valmistettiin kromihappoliuos liuottamalla 5,20017 g kromitrioksidia 100 ml:aan tislattua vettä. Kun kromitrioksidin puhtaus oli $\geq 99,5\%$, saatiin liuoksen kromihappopitoisuudeksi pitoisuusväli:

$$5,20017 \text{ g} \div 0,1 \text{ l} \times 0,995 = 51,74169 \text{ g/l} \approx 51,7 \text{ g/l}$$

$$5,20017 \text{ g} \div 0,1 \text{ l} = 52,0017 \text{ g/l} \approx 52,0 \text{ g/l}$$

Näyte valmistettiin ja analysoitiin analyysiohjeen mukaisesti. Titraustulokset, jotka on laskettu käyttäen kaavaa 5, ovat taulukossa 7. Tuloksissa ei ole otettu huomioon titrantin todellista konsentraatiota, koska tiitterin tarkastusta ei tehty.

Taulukko 7. Tunnetun kromihapponäytteen titraustulokset.

näyte	titraustulos	CrO ₃ -pitoisuus
1.	15,46 ml	51,6 g/l
2.	15,40 ml	51,4 g/l
3.	15,49 ml	51,7 g/l
keskiarvo	15,45 ml	51,6 g/l

Näytteen todellisen kromihappopitoisuuden ollessa 51,7–52,0 g/l, on tulos 51,6 g/l hyvin lähellä, mutta sen luotettavuudesta ei voida olla varmoja, koska tiitteriä ei testattu.

6.7.2 Analysointi toimeksiantajalla ja vertailulaboratorioissa

Valmistettiin kromihappoliuos liuottamalla 46,0000 g kromitrioksidia 750 ml:aan tislattua vettä. Kun kromitrioksidin puhtaus oli $\geq 99,5\%$, saatiin liuoksen kromihappopitoisuudeksi pitoisuusväli:

$$46,0000 \text{ g} \div 0,75 \text{ l} \times 0,995 = 61,0267 \text{ g/l} \approx 61,0 \text{ g/l}$$

$$46,0000 \text{ g} \div 0,75 \text{ l} = 61,3333 \text{ g/l} \approx 61,3 \text{ g/l}$$

Näyte valmistettiin ja analysoitiin toimeksiantajan laboratoriossa analyysiohjeen mukaisesti. Analyysi suoritettiin näytteen valmistuksesta noin 7 tunnin kuluttua. Titraustulokset laskettiin sekä analyysiohjeessa olevalla kaavalla 5 että kaavalla 4, joka ottaa huomioon tarkastetun tiitterin. Tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Tunnetun kromihapponäytteen titraustulokset toimeksiantajalla.

näyte	titraustulos	CrO ₃ -pitoisuus	CrO ₃ -pitoisuus tarkastetulla tiitterillä
1.	20,94 ml	69,9 g/l	68,7 g/l
2.	20,73 ml	69,2 g/l	68,1 g/l
3.	20,78 ml	69,4 g/l	68,2 g/l
keskiarvo	20,82 ml	69,5 g/l	68,3 g/l

Sama kromihapponäyte lähetettiin myös Canagrosalle Espanjaan ja Eurofinsille Ouluun. Canagrosa analysoi näytteen kaksi vuorokautta sen valmistuksesta ja sai tulokseksi 69,9 g/l ($\pm 1,8$ g/l). Eurofins analysoi näytteen kolme vuorokautta sen valmistuksesta ja sai tulokseksi 72 g/l (± 10 %). Eurofins käytti analysoinnissa spektrofotometristä menetelmää. Nämä kaikki kolme tulosta olivat hyvin lähellä toisiaan, mistä voidaan päätellä, että analyysimenetelmä on toimiva.

Toimeksiantajalla saatu tulos, joka on laskettu ilman tarkastetun tiitterin huomioimista, on lähempänä vertailunäytteiden tuloksia. Molemmat tulokset menevät kuitenkin laboratorioiden ilmoittamiin virhemarginaaleihin.

Näytteen teoreettinen pitoisuus poikkesi mitatuista pitoisuuksista. Sekä toimeksiantajalla että ulkopuolisissa laboratorioissa saadut tulokset olivat noin 10–15 % teoreettista pitoisuutta suurempia. Syytä poikkeaviin tuloksiin pohdittiin: Liuotustilavuus on ollut oikein liuosta valmistettaessa, koska näytettä

on ollut kaksi täyttä 300 ml:n pulloa ja yksi puolikas, eli yhteensä 750 ml. Kromitrioksidin puhtaus on valmistajan mukaan vähintään 99,5 %, joten sillä ei ole voinut olla asiaan vaikutusta tässä tapauksessa, kun saadut pitoisuudet ovat teoreettista suurempia. Joten luultavasti syynä on punnitusvirhe. Jatkossa virheitä punnitsemisessa voisi vähentää käyttämällä punnituksessa tulostinta, johon tulostettaisiin ensin taarauksen jälkeen nollapaino ja sitten varsinainen punnitustulos.

7 Johtopäätökset ja toimenpiteet

Tämän työn perusteella kokonaiskromihapon määrityksessä jodometrisesti titraamalla tuloksen tarkkuuteen vaikuttavia tekijöitä on muutamia:

Natriumtiosulfaattititrantin todellinen konsentraatio määritettiin kolme kertaa tämän työn aikana eri liuoksista ja tulos oli aina teoreettista konsentraatiota pienempi. Konsentraatioiden keskiarvoksi saatiin 0,098 mol/l keskihajonnan ollessa 0,0009 mol/l ja se oli noin 2,4 % teoreettista pienempi. Tästä voidaan päätellä, että ohjeen mukaan ampullista valmistettaessa titrantin todellinen konsentraatio tulisi tarkistaa ennen liuoksen käyttöä.

Käytettävät laitteet vaikuttavat myös analyysitulokseen, koska ne mittaavat tuloksen laskennassa käytettäviä tilavuuksia. Byretin toiminta saatiin hyväksytysti testattua, mutta pipetin testaaminen osoittautui mahdottomaksi laboratorion olosuhteissa.

Siitä huolimatta, että tärkkelysindikaattorin lisäyskohdan tulisi kaikkien lähteiden mukaan vaikuttaa analyysin lopputulokseen, ei tässä työssä havaittu sillä olevan vaikutusta.

Näyteliuos todettiin tutkimuksissa hyvin happamaksi, mikä saattaa aiheuttaa tärkkelyksen hajoamista ja siten pienentää tulosta. Työssä yksi vertailunäyte lähetettiin Eurofinsille, missä se analysoitiin spektrofotometrisellä menetelmällä. Tästä rinnakkaisesta näytteestä saatiin hiukan suurempi tulos kuin toimeksiantajalla tai toisessa vertailulaboratoriossa, joissa analyysit suoritettiin jodometrisesti titraamalla tärkkelysindikaattorin kanssa. Mahdollista on, että näyteliuoksen liiallinen happamuus aiheuttaa tuloksen pienenemistä. Asiaa voisi jatkossa tutkia analysoimalla rinnakkaisen näytteen käyttäen jotain toista titrausmenetelmää.

Itse analyysimenetelmä todettiin toimivaksi, koska sama näyte analysoitiin myös kahdessa muussa laboratoriossa ja tulokset olivat virherajat huomioiden hyvin lähellä toisiaan. Menetelmän analyysiohje tulee kuitenkin korjata kaliumjodidin virheellisen pitoisuuden vuoksi.

Tulosten luotettavuuden lisäämiseksi analyysimenetelmää voisi muuttaa siten, että se ottaisi huomioon titrantin todellisen konsentraation laskukaavassa.

Tällöin analyysituloksen laskukaava voisi olla seuraava:

$$C_{Cr} = 33 \frac{1}{3} \times c_{tio} \times V_{tio} \quad (8)$$

jossa

C_{Cr} on CrO_3 pitoisuus (g/l)

c_{tio} on titrantin konsentraatio (mol/l)

V_{tio} on titrantin kulutus (ml)

Natriumtiosulfaattiliuoksen tarkkuus olisi suositeltavaa tarkastaa viikoittain tai ennen käyttöä.

Tällä hetkellä pipetti käy vuosittain ulkopuolisessa huollossa ja kalibroinnissa. Samaa toimintatapaa olisi hyvä soveltaa myös byretille, jotta voitaisiin olla varmoja sen toimintakunnosta. Lisäksi voisi olla hyvä suorittaa laitteille itse tarkastuksia määräajoin, jolloin laitteen vikaantuessa olisi mahdollisten virheellisten analyysitulosten selvittäminen helpompaa.

Yksi syy, miksi toimeksiantajan laboratoriossa saadut kokonaiskromihappotulokset poikkeavat vertailulaboratorion tuloksista on viive näytteen ottopäivän ja analysointipäivän välillä. Tämä ero aiheutti viikossa 2,5 % laskun näytteiden kokonaiskromihappopitoisuudessa. Koska toimeksiantajan näyte analysoidaan keskimäärin kolme vuorokautta ja vertailulaboratorion seitsemän vuorokautta näytteenoton jälkeen, aiheutuu siitä tutkimuksen mukaan noin 1,5 % ero.

Vertailulaboratorion kokonaiskromihappotulos on ollut keskimäärin 5 % pienempi kuin toimeksiantajan tulos, mikä voi selittyä näytteen pitoisuuden laskulla säilytyksen aikana ja titrantin konsentraation tarkastamattomuudella. Näytteen lähettämisestä vertailulaboratorioon voitaisiin luopua, mikäli määritetään uudet sisäiset raja-arvot kokonaiskromihappopitoisuudelle, joissa otetaan huomioon tässä työssä havaitut tekijät tuloksen

mittausepävarmuudessa sekä aiempien tulosten erotus laboratorioden välillä. Uusissa sisäisissä raja-arvoissa olisi isommat varmuusrajat kuin vanhoissa, joten pinnoitteiden laatu pysyisi kuitenkin yhtä hyvänä kuin ennen. Tärkeää olisi jatkossa jatkaa kokonaiskromihappotulosten trendin seuraamista, kuten tähänkin asti on tehty.

Tällä hetkellä toimeksiantajan tytäryrityksen pintakäsittelylaitoksella kromihappoanodisoinnissa kokonaiskromihappopitoisuuden sisäiset valvontarajat ovat 60–90 g/l. Koska vertailulaboratorion tulokset ovat olleet keskimäärin 5 % pienempiä kuin toimeksiantajan, voisi valvontarajojen alarajaa nostaa 63 g/l. Satunnaisesti on vertailulaboratorion tulos ollut suurempi kuin toimeksiantajalla saatu. Ero on tuolloin ollut noin 2 %, joten valvontarajojen ylärajaa voisi pienentää 88 %:iin. Jos halutaan lisäksi ottaa tuloksissa huomioon vertailulaboratorion ilmoittama virhemarginaali $\pm 1,8$ g/l, voisivat uudet sisäiset kokonaiskromihappopitoisuuden rajat olla 65–85 g/l.

Tässä työssä selvitettiin mahdollisia virhelähteitä toimeksiantajan omassa laboratoriossa. Siksi ei voida poissulkea mahdollisuutta, että osasyynä analyysituloksien väliseen eroon olisi vertailulaboratorion toiminnassa.

8 Yhteenveto

Tässä työssä tutkittiin toimeksiantajan laboratorion ja vertailulaboratorion välisiä eroja kokonaiskromihapon analyysituloksissa ja etsittiin mahdollisia syitä niille. Tavoitteena oli parantaa analyysitulosten luotettavuutta toimeksiantajalla, jotta näytteitä ei tarvitsisi enää lähettää ulkopuoliseen laboratorioon analysoitavaksi.

Tutkimuksissa saatiin selville, että aiemmin havaittu ero laboratorioden välillä selittyy osittain näytteen säilyvyydellä ja titranttina käytettävän natriumtiosulfaatin todellisella konsentraatiolla, mutta asian varmentaminen vaatisi lisätutkimuksia.

Kokonaiskromihappopitoisuuden määrittämisessä käytettävän analyysimenetelmän todettiin olevan toimiva, koska samasta näytteestä saatiin kolmessa eri laboratoriossa samankaltainen tulos.

Jatkossa toimeksiantajan tytäryrityksen pintakäsittelyssä voitaisiin siirtyä käyttämään kokonaiskromihappopitoisuudessa sisäisiä rajoja 65–85 g/l. Tällöin näytteet voitaisiin analysoida vain omassa laboratoriossa, koska tulokset olisivat luotettavampia kuin ennen.

Suosittelavaa olisi jatkossa testata titrantin todellinen konsentraatio ennen näytteiden analysointia tulosten luotettavuuden lisäämiseksi ja käyttää tarkastettua konsentraatiota tulosten laskemisessa. Lisäksi olisi hyvä testata analyysissä käytettävien pipetin ja byretin toiminta säännöllisesti, koska niiden toiminnalla on suora vaikutus analyysitulokseen.

Lähteet

A-TO-060-039 Rev 5. (2023). Toimeksiantajan sisäinen ohje.

BRAND GMBH + CO KG. (2014). Titrette® and Digital Burette. Testing Instructions. Viitattu 4.6.2024.

https://www.scientificlabs.co.uk/handlers/libraryFiles.ashx?filename=Manuals_BUR2008_B.pdf

Canagrosa. (n.d.) Certificates & Accreditations. Viitattu 15.6.2024.

<https://www.canagrosa.com/en/certificates-and-accreditations>

ChemBuddy. (2022). Information about end point detection with starch in iodometric titration. Viitattu 29.4.2024. <http://www.titrations.info/iodometric-titration-end-point-detection>

Clark, J. (n.d.) Chemistry of Chromium. Viitattu 13.3.2024.

<https://www.bit.ly/4auLOX2>

ECHA. (n.d.a). Chromium trioxide. Viitattu 5.6.2024.

<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.014.189>

ECHA. (n.d.b). Restriction proposal on chromium (VI) to cover more substances. Viitattu 9.9.2024. <https://echa.europa.eu/fi/-/restriction-proposal-on-chromium-vi-to-cover-more-substances>

Harris, D. C. & Lucy, C. A. (2020). Quantitative chemical analysis. Macmillan Learning.

Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa I. (1996). Suomen Galvanotekninen yhdistys.

Lehtonen, P. O. & Sihvonen, M-L. (2004). Laboratorioalan analyttinen kemia. Opetushallitus.

Lohtari, L., Hienonen, M., Léman, J., Tunturi, P. & Virta, L. (toim.). (2001). Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa III. Suomen Galvanotekninen yhdistys.

Merck KGaA. (2020). Titripur® The Measure of all Things. Titration Guide for Titer Determination. Viitattu 4.6.2024.

https://fi.vwr.com/assetsvc/asset/fi_FI/id/30790524/contents/merck-titration-guide-for-titer-determination.pdf

Metrohm. (2020). What to consider when standardizing titrant. Viitattu 29.4.2024. https://www.metrohm.com/fi_fi/discover/blog/20-21/what-to-consider-when-standardizing-titrant.html#1

Paunovic, M., & Schlesinger, M. (2010). Modern electroplating (5. painos). Wiley.

PC-PR-411 Rev. N. (2023). Toimeksiantajan sisäinen ohje

PC-TO-043-004 Rev. N. (2019). Toimeksiantajan sisäinen ohje

PC-TO-044-002 Rev. D. (2021). Toimeksiantajan sisäinen ohje

Prasad, S., Yadav, K. K., Kumar, S., Gupta, N., Cabral-Pinto, M. M., Rezania, S., Radwan, N. & Alam, J. (2021). Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. Journal of environmental management, 285, 112174.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112174>

Ricca Chemical Company. (n.d.) Starch. Viitattu 10.5.2024.

<https://www.riccachemical.com/pages/tech-tips/starch>

Swift, K. G., & Booker, J. D. (2013). Manufacturing process selection handbook. Elsevier.

Tunturi, P. J. (toim.). (1994). Metallipinta. Finncorr-Kustannus.

Tunturi, P. & Tunturi, P. (toim.). (1999). Metallien pinnoitteet ja pintakäsittelyt (3. painos). Metalliteollisuuden kustannus.

Turvallisuus- ja kemikaalivirasto. (2024). Euroopan kemikaalivirastossa valmistellaan rajoitusehdotusta luvanvaraisille kromi(VI)-yhdisteille. Viitattu 4.7.2024. <https://tukes.fi/-/euroopan-kemikaalivirastossa-valmistellaan-rajoitusehdotusta-luvanvaraisille-kromi-vi-yhdisteille>

Turvallisuus- ja kemikaalivirasto. (n.d.). REACH - Rekisteröinti, luvat ja rajoitukset. Viitattu 4.6.2024. <https://tukes.fi/kemikaalit/reach>

Työterveyslaitos. (22.4.2024). Kromitrioksidi. Viitattu 15.5.2024.

<https://ova.ttl.fi/kromitrioksidi>

Työterveyslaitos. (n.d.). Kromi. Viitattu 4.6.2024. <https://www.bit.ly/3Vdjic6>

Työturvallisuuskeskus. (2019). Elektrolyyttinen pinnoitus. <https://ttk.fi/wp-content/uploads/2022/04/Elektrolyyttinen-pinnoitus.pdf>

Ympäristölupapäätös Nro 132/2014/1. (25.6.2014). Aluehallintovirasto.

Ohjeet byretin gravimetrisen testaukseen

1. Määritä veden lämpötila testausta varten.
2. Täytä byretti täyteen
3. Vapauta 5 pisaraa erilliseen astiaan ja kuivaa titrausputken kärki astian seinämään.
4. Nollaa laite.
5. Laita näyteastia vaa'alle ja taaraa.
6. Laita näyteastia byretin alle. Annostele koko nimellistilavuus ilman keskeytyksiä (putken ei tule osua vastaanottavan astian seinämiin). Titraa molemmiin käsin yhteneväisen ja tasaisen annostelun aikaansaamiseksi.
7. Pyyhi putki näyteastian seinämään.
8. Laita näyteastia vaa'alle ja ota tulos ylös.
9. Taaraa vaaka uudelleen.
10. Toista kohdat 2–9 vielä 9 kertaa.
11. Suorita mittauksen myös 50 % ja 10 % kapasiteetilla nimellistilavuudesta.

Testauksessa käytettävän veden tulee olla huoneenlämpöistä tislattua tai deionisoitua vettä. Vastaanottavan näyteastian pohjalla tulee olla hieman vettä. (BRAND GMBH + CO KG, 2014, s. 3–4).

Ohjeet titrantin konsentraation tarkastamiseen

Noin 3,57 g kaliumjodaattia, kuivattu 2 h 130 °C:ssa, punnitaan tarkasti ja siirretään 1 l mittapulloon, liuotetaan litraan vettä. Liuoksen kokonaispaino kahden desimaalin tarkkuudella määritetään.

Titrausastiaan (300 ml) punnitaan noin 19 g kaliumjodaattiliuosta muovisen ruiskun avulla ja tarkka paino otetaan ylös. Lisätään 150 ml vettä, 3 g kaliumjodidia ja 5 ml 25 % HCl. Titrataan välittömästi testattavalla natriumtiosulfaatilla. Titrauksen päätepisteen havaitsemiseen voi käyttää joko tärkkelysindikaattoria.

Kaliumjodaattiliuoksen massaosuus lasketaan seuraavalla kaavalla:

$$w = \frac{m \times Cf}{m_{tot}}, \quad (7)$$

jossa

w on kaliumjodaatin massaosuus (mg/g)

m on kaliumjodaatin massa (mg)

Cf on korjauskerroin: kaliumjodaatin puhtausprosentti jaettuna 100:lla

m_{tot} on koko liuoksen massa (g)

Natriumtiosulfaattiliuoksen tiitteri lasketaan seuraavalla kaavalla:

$$t = \frac{m \times w}{f \times V}, \quad (8)$$

jossa

m on kaliumjodaattiliuoksen massa (g)

w on kaliumjodaatin massaosuus (mg/g)

f on stoikiometrinen kerroin (3,5667 mg/ml)

V on natriumtiosulfaatin kulutus

(Merck KGaA., 2020).