



TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

HIILINANOPUTKIDISPERSIOIDEN LAADUN MÄÄRITYS UV/VIS-SPEKTROMETRILLÄ

Markku Lindgren

Opinnäytetyö
Syyskuu 2017
Laboratorioalan koulutusohjelma



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma

LINDGREN, MARKKU:
Hiilinanoputkidispersioiden laadun määrittäminen UV/Vis-spektrometrillä

Opinnäytetyö 46 sivua, joista liitteitä 14 sivua
Syyskuu 2017

Hiilinanoputket ovat sylinterimäisiä, hiiliatomeista muodostuneita nanorakenteita. Hiilinanoputkista muodostetaan dispersioita esimerkiksi komposiittimateriaalien valmistamista varten. Hiilinanoputkidispersio on nanoputkista ja väliaineesta koostuva seos. Tässä työssä käsitellyt hiilinanoputkidispersiot olivat surfaktantilla stabiloituja seoksia, joissa nanoputket olivat suspensiossa vesimatriisissa.

Opinnäytetyön tarkoitus oli tutkia sonikoimalla muodostettujen hiilinanoputkidispersioiden laatua. Muuttujina olivat surfaktantin pitoisuus, sonikaatioenergia ja -teho. Surfactanttina oli Triton X-100. Tavoitteena oli laatia laatuasteikko hiilinanoputkidispersioille.

Hiilinanoputkidispersioiden laadulla tarkoitetaan sitä, kuinka nanoputket ovat dispergoituneet eli hajaantuneet nestemäiseen matriisiin. Laadun mittarina voidaan käyttää nanoputkidispersioiden absorptanssia valitulla aallonpituudella. Mitä suurempi absorptanssi, sitä enemmän dispersio sisältää yksittäisiä nanoputkia dispersioiden tilavuusyksikköä kohden. Dispersioiden sopivuus käyttötarkoitukseensa riippuu muun muassa suspensoituneena olevien nanoputkien pitoisuudesta.

Dispersioiden stabiilisuus vaikuttaa niiden käyttökelpoisuuteen. Dispersioiden havaittiin säilyttävän absorptanssitasonsa pääosin kahden viikon ajan. Joidenkin dispersioiden absorptanssi aleni säilytyksen aikana huomattavasti.

Työn tuloksena saatiin määritellyt laatuasteikot eri parametreilla muodostetuille hiilinanoputkidispersioille. Laatuasteikkoja voidaan käyttää apuvälineenä sovelluskohteiden mukaisten dispersioiden valmistamisessa. Laatuasteikot esitetään normalisoituina absorptanssikuvaajina.

Asiasanat: hiilinanoputki, dispersio, surfaktantti, sonikaatioenergia, UV/Vis-spektrometria, absorptanssi

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Sciences

LINDGREN, MARKKU:

Determination of Carbon Nanotube Dispersion Quality by UV/Vis-spectrometry

Bachelor's thesis 46 pages, appendices 14 pages
September 2017

Carbon nanotubes are cylindrical nanostructures composed of carbon atoms. Due to current production methods, nanotubes are commercially available as agglomerates. The main route for utilizing carbon nanotubes in engineering applications is solution based processing. In this technique, nanotubes are separated with ultrasound and stabilized with a surfactant. The result is a carbon nanotube dispersion, which contains surfactant coated nanotubes dispersed in water.

The aim of this thesis was to examine the quality of carbon nanotube dispersions. The samples had been prepared with ultrasound by varying the sonication energy and power. The surfactant used was Triton X-100. The concentration of the surfactant was also varied from sample to sample.

In this thesis, the quality of carbon nanotube dispersions means the degree of dispersion of the individual nanotubes in the sample. Absorbance of visible light at wavelength $\lambda = 500$ nm was used as the measure of dispersion quality. The degree of dispersion is a good measure of functional appropriateness of the carbon nanotube dispersions as it is proportional to the concentration of individual nanotubes.

The stability of the carbon nanotube dispersions affects their suitability for purpose. Most of the samples examined here maintained their absorbance level for two weeks. In some cases the samples' absorbance decreased considerably during the two week storage period.

As a result of this study, quality scales for a set of carbon nanotube dispersions were created. The scales describe the relationship between sonication energy and absorbance of the dispersions.

Key words: carbon nanotube, dispersion, surfactant, sonication energy, UV/Vis-spectrometry, absorbance

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	TEORIA	7
	2.1 Hiilinanoputket	7
	2.2 Hiilinanoputkidispersiot.....	10
	2.3 Absorbanssi.....	11
	2.4 UV/Vis-spektrometria.....	12
3	NÄYTTEET JA MÄÄRITYSMENETELMÄT	14
	3.1 Hiilinanoputkidispersionäytteet	14
	3.2 UV/Vis-spektrometrin parametrit	17
4	TULOKSET	18
	4.1 Dispersioiden spektrit	18
	4.2 Absorbanssikuvaajat	19
	4.3 Laimennettujen näytteiden stabiilisuus.....	21
5	TULOSTEN TARKASTELU	24
	5.1 Absorbanssin riippuvuus sonikaatioenergiasta ja -tehosta	24
	5.2 Saavutettavissa olevan maksimiabsorbanssin määrittäminen	25
	5.3 Logistisen funktion sovitustapa	27
6	POHDINTA.....	29
	LÄHTEET.....	31
	LIITTEET	33
	Liite 1. Työohje hiilinanoputkidispersioiden absorbanssin määrittämiseen.	33
	Liite 2. Näytetaulukko.	34
	Liite 3. Näytteiden absorbanssispektrit.	35
	Liite 4. Absorbanssimittausdatataulukko.	38
	Liite 5. Laatuasteikot.	39

ERITYISSANASTO

CVD	Kemiallinen hörysaostus, (Chemical Vapour Deposition)
Dispersio	Kahden tai useamman aineen seos
Grafeeni	Yhden atomikerroksen paksuinen hiilimateriaali
Logistinen funktio	Rajoitettua kasvua kuvaava matemaattinen funktio
Matriisi	Analyytin tausta-aines. Näyte koostuu analyytistä ja matriisista.
Sonikaatio	Aineen liikuttamista äänienergian avulla
Surfaktantti	Pintajännitystä vähentävä aine
TTY	Tampereen Teknillinen Yliopisto
UHP-vesi	Ultra High Purity, Millipore-vesi
UV/Vis	Ultravioletti valo/Näkyvä valo

1 JOHDANTO

Hiilinanoputket ovat teoreettisesti 100 kertaa terästä lujempia, painaen vain kuudesosan teräksen painosta. Ne ovat käyttökelpoisia kevytrakenteiden osina esimerkiksi auto- ja ilmailuteollisuudessa. Hiilinanoputket soveltuvat mekaanisten ominaisuuksiensa vuoksi komposiittimateriaalien täyteaineiksi. (Filipponi & Sutherland 2012)

Hiilinanoputkia valmistetaan prosessilla, jonka lopputuotteena on miljoonien toisissaan kiinni olevien nanoputkien kimppu. Yleisin nanoputkien hyödyntämistekniikka on liuoskäsittely (Solution based processing), jossa vesi-surfaktanttiliuokseen lisätyistä nanoputkikimpusta irrotetaan yksittäisiä nanoputkia ultraäänellä. Muodostuneen dispersion laatua voidaan mitata UV/Vis-spektrometrillä. Dispersion suuri absorbanssi tarkoittaa suurta määrää yksittäisiä suspensiossa olevia nanoputkia. (Yu 2007)

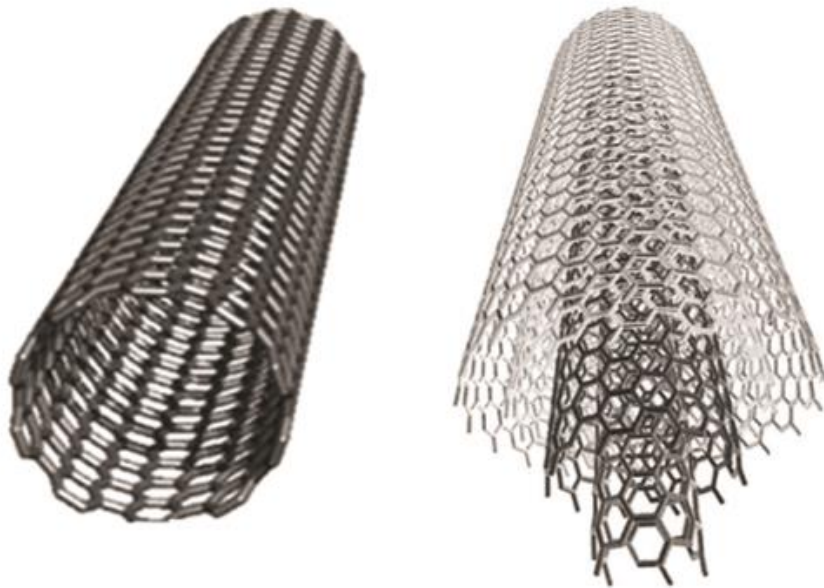
Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli laatia laatuasteikko hiilinanoputkidispersioille. Laatuasteikkoa voidaan käyttää määrittämään optimaaliset olosuhteet sovelluskohteiden mukaisten dispersioiden valmistamisessa. Työn tarkoituksena oli mitata UV/Vis-spektrometrillä erilaisten hiilinanoputkidispersioiden absorbanssit, määrittää kullekin näytesarjalle maksimiabsorbanssi ja sitä vastaava pienin sonikaatioenergia. Surfaktanttina dispersioissa oli Triton X-100.

Opinnäytetyö tehtiin Tampereen ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopin laitoksen toimeksiannosta.

2 TEORIA

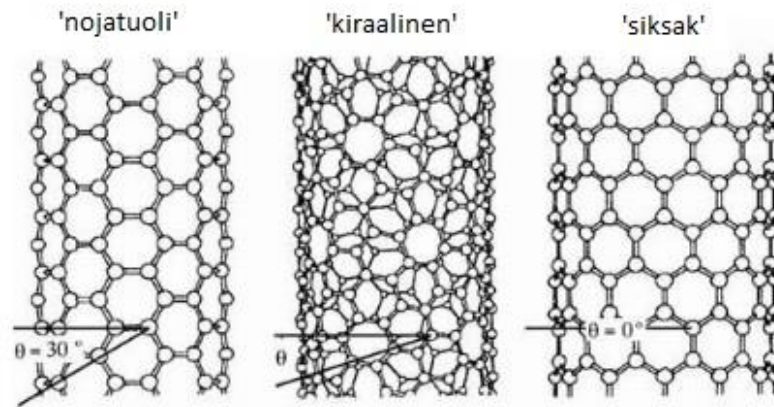
2.1 Hiilinanoputket

Hiilinanoputket ovat sylinterimäisiä hiiliatomeista muodostuneita nanomittakaavan rakenteita. Nanoputket voivat olla yksiseinäisiä tai monesta sisäkkäisestä putkesta koostuvia (kuva 1). Nanoputket voivat olla päistä avoimia tai suljettuja. Yksiseinäisten putkien halkaisija on noin 1,4 nm. Moniseinäisten putkien ulkohalkaisija vaihtelee välillä 30–50 nm. Nanoputkien pituus vaihtelee muutamasta kymmenestä nanometrillä useisiin mikrometreihin. (Filipponi & Sutherland 2012)



KUVA 1. Yksi- ja moniseinäisen hiilinanoputken rakenne. (Choudhary & Gupta 2011, muokattu)

Yksiseinäisen hiilinanoputken voidaan ajatella muodostuvan rullalle kääritystä grafeeni-levystä. Riippuen käärimiskulmasta saadaan erityyppisiä nanoputkia (kuva 2). (Inagaki & Kang 2014)



KUVA 2. Erityyppisiä yksiseinäisiä nanoputkia. (Inagaki & Kang 2014, muokattu)

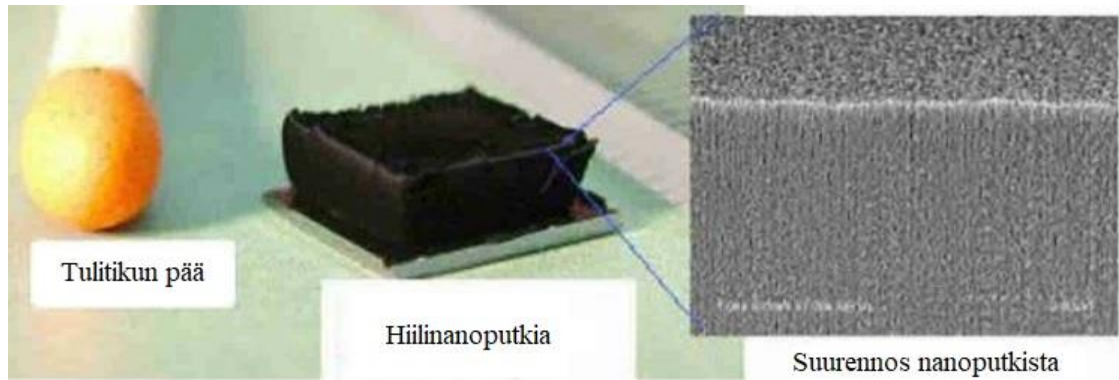
Hiilinanoputkia käytetään niiden poikkeuksellisten ominaisuuksien takia. Nanoputkien lämmönjohtokyky on harvinaislaatuinen hyvä. Nanoputkien mekaaniset ominaisuudet ovat niin erinomaiset, että niitä voidaan käyttää komposiittimateriaalien vahvistamiseen. Nanoputkien sähkönjohtokyky on verrattavissa parhaisiin metalleihin. Taulukossa 1 on esitetty lyhyesti hiilinanoputkien ominaisuudet verrattuna yleisesti käytettyihin metalleihin.

TAULUKKO 1. Hiilinanoputkien ominaisuudet (Fujigaya 2010, muokattu).

	Vetolujuus	Kimmokerroin	Virrantiheys	Lämmönjohtavuus
	<i>GPa</i>	<i>Tpa</i>	<i>A/cm²</i>	<i>W/mK</i>
Yksiseinäiset hiilinanoputket	10–100	0,6–3,4	10 ⁹	3500
Moniseinäiset hiilinanoputket	11–63	0,3–1,3	10 ⁹	3000
Metallit	1,3 (teräs)	0,2 (teräs)	10 ⁶ (kupari)	420 (hopea)

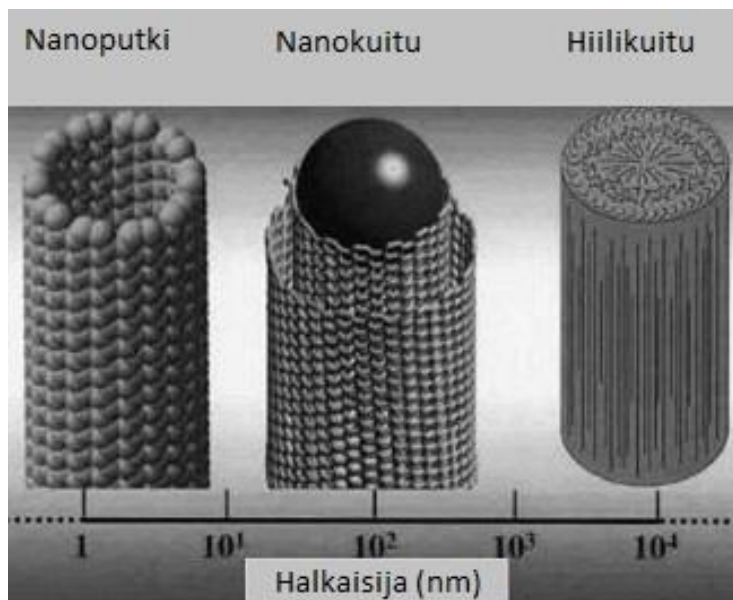
Hiilinanoputkia valmistetaan teollisesti kemiallisella höyrysaostusmenetelmällä (Chemical Vapour Deposition, CVD). Valmistusprosessissa hiilen lähde, esimerkiksi eteenikaasu, johdetaan kuumaan hapettomaan uuniin, jossa kaasu hajoaa plasmaksi. Nanoputket kasvavat katalyyttialustalle atomi atomilta. Valmistusprosessin tuotteena saadaan miljoonia erikokoisia nanoputkia sisältävä nanoputkikimppu, jota pitävät yhdessä nanoputkien väliset van der Waals -voimat (kuva 3). Tuotteeseen voi jäädä epäpuhtauksia, joita ovat esimerkiksi metallikatalyytit ja hiilirakenteet (Huang 2012).

Tehokkain hiilinanoputkien valmistusmenetelmä perustuu leijupetireaktorin käyttämiin (fluidized bed catalytic CVD). Leijupetireaktorin etuina ovat muun muassa nanoputkien riittävä kasvutila, erinomainen diffuusio ja lämmönsiirto, tuotannon määrän skaalauksen helppous sekä jatkuvatoimisuus. (Huang 2012)



KUVA 3. Kemiallisella höyrysaostuksella valmistettuja hiilinanoputkia. Vasemmalla tulitikun pää mittakaavaa havainnollistamassa (Inagaki & Kang 2014, muokattu).

Hiilinanoputket eroavat nanokuiduista ja hiilikuiduista halkaisijan suuruuden ja hiiliatomien järjestyneisyyden puolesta. Nanokuidut ovat kertaluokkaa suurempia ja vähemmän järjestyneitä kuin nanoputket. Hiilikuidut ovat vielä nanokuitujakin suurempia ja rakenteeltaan monimuotoisempia (kuva 4).



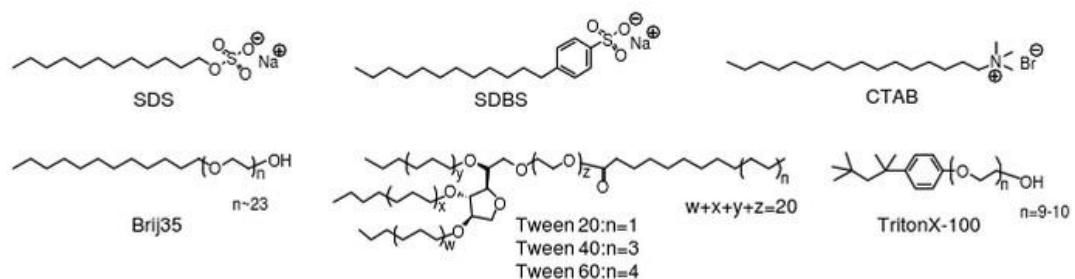
KUVA 4. Nanoputken, nanokuidun ja hiilikuidun erot. (Inagaki & Kang 2014, muokattu).

Hiilinanoputkien käyttökohteita ovat esimerkiksi litiumioniakkujen anodit, komposiittimateriaalit sekä kemialliset ja biologiset sensorit (Filipponi & Sutherland 2012, Inagaki & Kang 2014). Komposiittimateriaaleissa hiilinanoputkia käytetään yleensä polymeerimatriisiin täyteaineina. Tarkoituksena on parantaa materiaalin mekaanisia, termisiä tai sähkönjohtavuuteen liittyviä ominaisuuksia.

2.2 Hiilinanoputkidispersiot

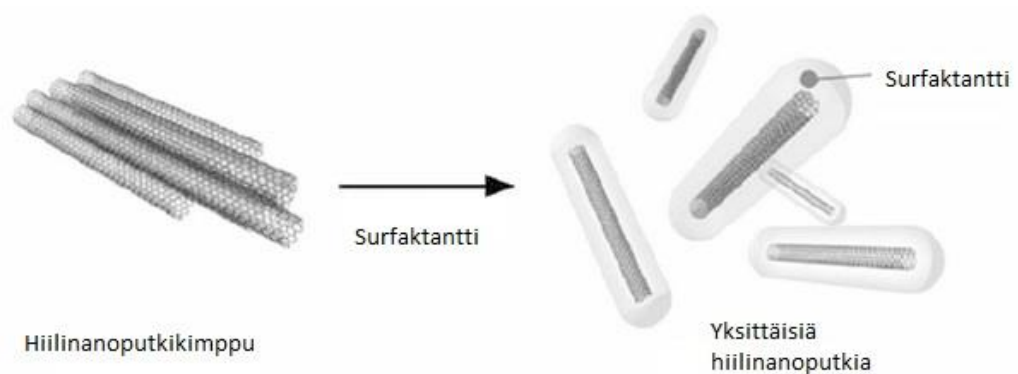
Kolloidinen dispersio on seos, joka koostuu vähintään kahdesta aineesta. Seoksessa pienet, tyypillisesti 1–1000 nm kokoiset partikkelit, ovat suspensiossa väliaineessa. Dispersiot luokitellaan partikkelien ja väliaineen faasien perusteella. Dispersiota, jossa väliaine on nestemäinen ja partikkelit kiinteässä olomuodossa, sanotaan soliksi (Zumdahl 2009).

Hiilinanoputkidispersioissa väliaineena on yleensä nestemäinen vesi, jossa kiinteät nanoputket ja nanoputkikimput ovat suspensoituneina. Nanoputket hakeutuvat pelkässä vesiliuoksessa ajan mittaan nanoputkikimpuiksi sähköstaattisten voimien vaikutuksesta. Tämän estämiseksi dispersion stabilointiin käytetään surfaktantteja (kuva 5), jotka asettuvat nanoputkien ympärille (kuva 6). Surfactantimolekyylit estävät nanoputkien kimpuuntumisen ja dispersion laadun heikkenemisen. Vesipohjaisissa dispersioissa yleisimmin käytettyjä surfaktantteja ovat natriumlauryylisulfaatti (SDS), natriumdodekyylibentseenisulfonaatti (SDBS), setrimoniumbromidi (CTAB) (Fujigaya 2010). Yleisesti käytettyjä surfaktanttiperheitä ovat lisäksi Brij, Tween ja Triton X (Fujigaya 2010).



KUVA 5. Hiilinanoputkidispersioiden valmistamisessa yleisimmin käytetyt surfaktantit (Fujigaya 2010).

Hiilinanoputkidispersio voidaan valmistaa irrottamalla vesi-surfaktanttiliuoksessa nanoputkikimpuista yksittäisiä nanoputkia ultraäänellä. Suspensoituneena olevien nanoputkien määrä lisääntyy käytetyn sonikaatioenergian kasvaessa. Tämä voidaan havaita dispersiön absorbanssin kasvamisena. Absorbanssiarvon suurentuminen ei kuitenkaan ole lineaarista, vaan tietyllä energialla saavutetaan laatutaso, jonka jälkeen absorbanssi ei enää kasva vaikka sonikointiin käytettäisiin lisää energiaa. Maksimaalinen dispersioaste saavutetaan tietyllä energialla ja tätä ilmiötä voidaan monitoroida UV/Vis-spektrometrillä (Yu 2007).



KUVA 6. Dispersiön muodostuminen (Fujigaya 2010, muokattu).

UV/Vis-alueella mitattua absorbanssia pidetään hyvänä laadun mittarina ultraäänellä muodostetuille hiilinanoputkidispersioille. Mitä suurempi suspensiossa olevien nanoputkien pitoisuus on, sitä tummempi dispersio on ja sitä suurempi on sen absorbanssi. (Njunga 2015)

Hiilinanoputkikimput eivät ole aktiivisia UV/Vis-alueella. Ainoastaan yksittäiset nanoputket absorboivat tällä aallonpituusalueella. Tästä johtuen hiilinanoputkidispersioita voidaan kuvailla käyttäen UV/Vis-absorptiospektrometriaa. (Rastogi 2008)

2.3 Absorbanssi

Säteilyn kulkiessa näytteen läpi, sen intensiteetti pienenee. Pieneneminen on kullekin aineelle ominaista ja siihen vaikuttaa näytteeseen tulevan säteilyn aallonpituus, näytteen pitoisuus ja paksuus. (Jaarinen & Niiranen 2005)

Spektrofotometri mittaa näytteeseen tulevan (I_0) ja näytteen läpäisevän (I) säteilyn voimakkuuksien suhdetta valitulla aallonpituudella (λ). Tätä näytteen läpäisseen säteilyn osuutta sanotaan transmittanssiksi (T). (Jaarinen & Niiranen 2005)

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (1)$$

Absorbanssin ja transmittanssin välillä on logaritminen yhteys.

$$A(\lambda) = -\log_{10} T(\lambda) \quad (2)$$

Absorbanssin (A) ja tutkittavan aineen konsentraation (c) välillä on yhteys, jota sanotaan Lambert-Beerin laiksi:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot b \quad (3)$$

, jossa

$\varepsilon(\lambda)$ on molaarinen absorptiokerroin ja

b on valotien pituus

Hiilinanoputkille ei ole määritelty kaikissa tapauksissa molaarista absorptiokerrointa, joten absorbanssimittauksen perusteella ei voida aina määrittää nanoputkien konsentraatiota liuoksessa. Poikkeuksia tähän on olemassa. Esimerkiksi yksiseinäisille hiilinanoputkille on absorptiokerroin pystytty määrittelemään (Kuwahara 2009).

2.4 UV/Vis-spektrometria

Spektrofotometria on tekniikka, jossa hyödynnetään valoa kemiallisten pitoisuuksien määrittämiseen (Harris 2007). Valo on sähkömagneettista säteilyä, jonka voidaan ajatella koostuvan hiukkasista tai aalloista. Valohiukkasia sanotaan fotoneiksi. Kun molekyyli absorboi fotonin, molekyylin energia kasvaa. Molekyylin sanotaan nousevan viritysti-

laan. Näkyvä valo ja ultraviolettisäteily nostavat molekyylin elektroneja korkeaenergisimmille orbitaaleille (Harris 2007). Kun viritystila purkautuu, molekyyli emittoi sähkömagneettista säteilyä. Tässä työssä käytetty UV/Vis-spektrometrinen menetelmä perustuu näkyvän valon ja ultraviolettisäteilyn absorboitumiseen.

Spektrometrillä mitataan näytteeseen tulevan ja sen läpi kulkeneen valon intensiteettien suhde aallonpituuden funktiona. Tutkittavan aineen absorptio saadaan selville, kun näytteen absorptiosta vähennetään taustan osuus. Tausta aiheutuu näyteastian eli kyvetin pinnoista tapahtuvista heijastuksista ja matriisin absorptiosta. (Jaarinen & Niiranen 2005)

Kaksisädelaitteessa säteily hajotetaan yleensä niin sanotulla säteenjakajalla kahteen osaan, jotka vuorotellen, useita kertoja sekunnissa, menevät referenssikyvetin ja näytekyvetin läpi. Ultraviolettialueella on käytettävä kvartsikyvettejä, jotka läpäisevät säteilyä 190 nm:stä alkaen. (Jaarinen & Niiranen 2005)

Ultraviolettivalon ja näkyvän valon emissiota varten tarvitaan kaksi erillistä valolähdettä. UV-säteilyn (190–360 nm) lähteenä käytetään deuteriumlamppua, jonka emissio on voimakkaimmillaan 200 nm:n kohdalla. Näkyvän valon alueella (360–800 nm) käytetään volframi- tai volframihalogeenilamppua. (Jaarinen & Niiranen 2005)

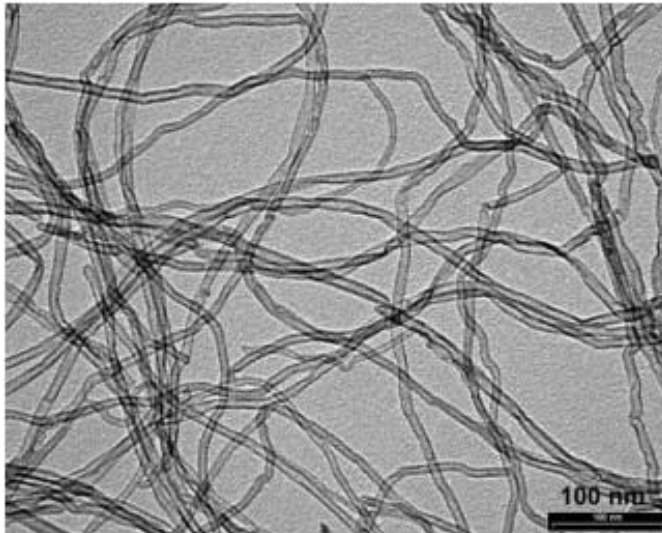
Mittausolosuhteiden tulisi olla sellaiset, että tuloksena saatava absorbanssiarvo on luotettava. Jos näytteen absorbanssi on hyvin pieni, signaali voi kadota taustakohinaan. Suurilla absorbanssin arvoilla hajavalon puolestaan rajoittaa Lambert-Beerin lain mukaista lineaarista aluetta. Hajavalon ja muiden laitteistosta aiheutuvien virheiden vaikutus mitattavaan absorbanssiin on pienin optimaalisella mittausalueella. Tämä alue voi vaihdella paljonkin eri laitteilla, yleensä optimaalinen osuu absorbanssivälille 0,3–1,0. (Jaarinen & Niiranen 2005)

UV/Vis-spektrometriaa voidaan käyttää nanoputkidispersioiden laadun määrittämisessä. Dispergoituneet nanoputket absorboivat aallonpituusalueella 200–1200 nm. Mitatun spektrin voidaan ajatella muodostuneen halkaisijaltaan ja kiraalisuudeltaan erityyppisten nanoputkien absorptiospektrin summana. Moniseinäisten nanoputkien absorptiomaksimi on aallonpituudella 253 nm. (Njuguna 2015)

3 NÄYTTEET JA MÄÄRITYSMENETELMÄT

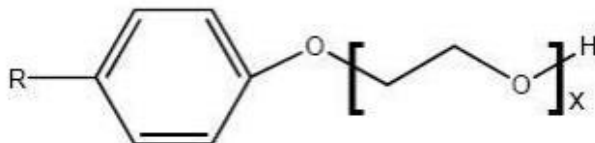
3.1 Hiilinanoputkidispersionäytteet

Näytteet olivat TTY:n materiaaliopin laitoksella valmistettuja dispersioita, jotka sisälsivät ionivaihdettua vettä, hiilinanoputkia sekä surfaktanttia. Hiilinanoputkien pitoisuus näytteissä oli 0,5 massaprosenttia ja ne olivat Nanocyl NC7000 -valmistetta. NC7000-hiilinanoputket ovat hiiliatomeista koostuvia moniseinäisiä sylinterimäisiä nanorakenteita. Niiden keskimääräinen halkaisija on 9,5 nm ja keskimääräinen pituus 1,5 µm. Nanoputket ovat nanometrimittakaavassa spagettimaisina kimppuina (kuva 7). (Nanocyl 2017)



KUVA 7. NC7000 hiilinanoputket (Nanocyl 2017, muokattu).

Surfaktanttina näytteissä käytettiin Triton X-100 (kuva 8), jonka pitoisuus oli näytteestä riippuen 0,5; 1,0; 1,5 tai 2,0 massaprosenttia. Triton X-100 on ei-ioninen surfaktantti, joka on kemiallisesti vakaa useimmissa happamissa ja emäksisissä liuoksissa (Dow 2017).



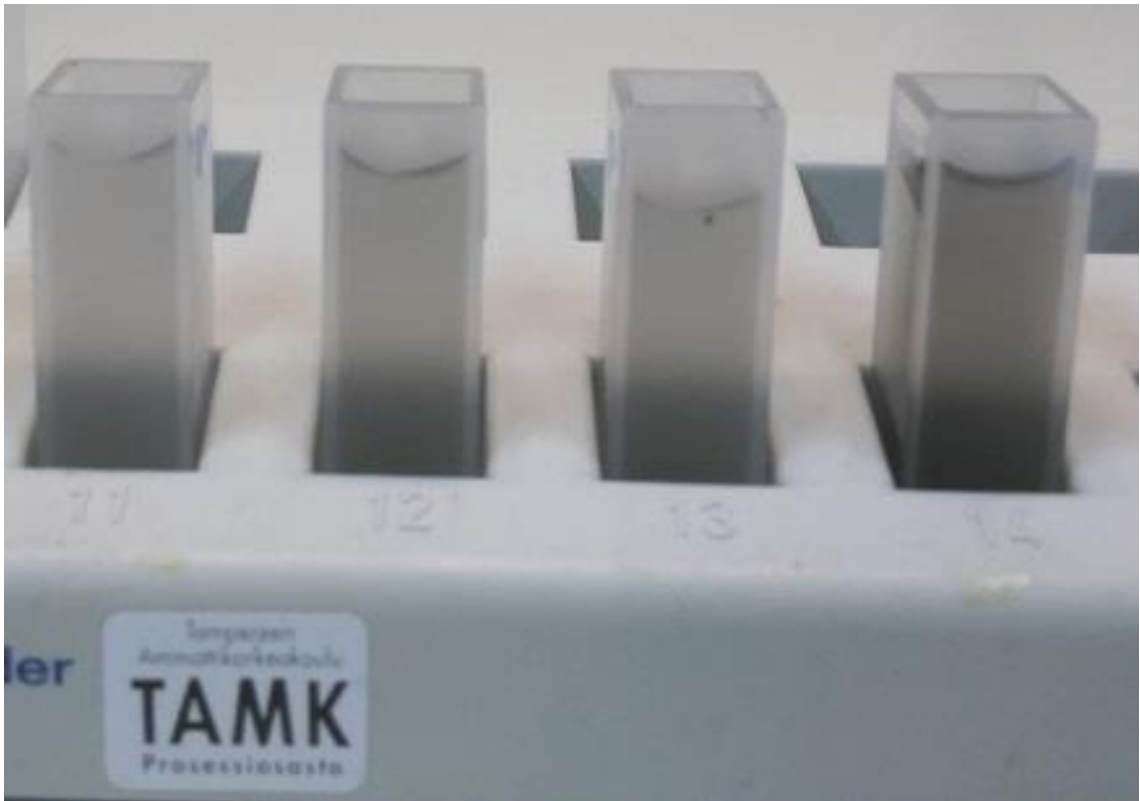
KUVA 8. Triton X-100 molekyyli rakenne. (Dow 2017, muokattu)

Näytteitä oli yhteensä 88 kappaletta. Yksittäisen näytteen määrä oli noin 5–10 ml. Näytteet oli pakattu kertakäyttöisiin muoviasiastioihin. Näytteet olivat visuaalisesti tarkasteltuna mustia raskasliikkeisiä ja tasalaatuisia nesteitä. Joidenkin näyteastioiden sisäseinissä oli mustaa tahnamaista näyteainetta (kuva 9). Pipetointi laimennusta varten tehtiin 200–1000 µl automaattipipetillä käyttäen suoraa menetelmää. Näytteet tarttuivat pipetoitaessa pipetin kärjen ulko- ja sisäpintaan. Näytteiden tahmeuden vuoksi pipetin kärjet kostutettiin ensin näytteellä, jonka jälkeen pipetoitiin haluttu määrä.



KUVA 9. Näytteet ennen laimennusta.

Laimennussuhde 1:600 (v/v) valittiin TTY:ssä tehdyn aikaisemman tutkimuksen perusteella. Laimennus tehtiin pipetoimalla 415 µl näytettä 250 ml mittapulloon ja täyttämällä mittapullo merkkiin UHP-vedellä. Surfaktantti aiheutti joissakin dispersioissa varsin voimakasta vaahtoamista vaikeuttaen laimentamista. Sekoittamisen jälkeen laimennoksen annettiin asettua 30 minuuttia, jonka jälkeen mittapullostä pipetoitiin noin 25 ml laimennettua näytettä säilöpulloon. Säilöpulloista pipetoitiin näytteitä kyvetteihin absorbanssimittauksia varten (kuva 10). Laimennettuja ja laimentamattomia näytteitä säilytettiin laboratoriotilassa huoneenlämmössä ja valolta suojattuna. Työohje on esitetty liitteessä 1.



KUVA 10. Laimennettuja näytteitä kyveteissä.

Näytteet oli järjestetty 4–5 näytteen sarjoiksi. Kunkin näytesarjan sisällä surfaktantin pitoisuus sekä sonikaatioteho olivat vakioita ja sonikaatioenergia vaihteli. Kaikissa näytteissä hiilinanoputkipitoisuus oli vakio, 0,5 massaprosenttia. Sonikaatioenergia oli 10, 20, 40, 80 tai 160 kJ. Sonikaatioenergiat oli valittu toimeksiantajan tekemän aikaisemman tutkimuksen perusteella siten, että näytesarjojen maksimiabsorbanssit saavutetaan. Yhteenveto näytteistä on esitetty liitteessä 2.

Teholle toimeksiantaja ei antanut tarkkaa arvoa watteina. 100 % teho viittaa dispersioiden valmistamisessa käytetyn ultraäänilaitteen titaanisauvan värähtelyamplitudiin, joka ollessaan 100 % on noin 120 mikrometriä. Amplitudin yhteys tehoon riippuu väliaineesta (esim. ilmassa teho on 5W ja vedessä >100W). Lisäksi teho vaihtelee jonkin verran väliaineen ominaisuuksien muuttuessa sonikoinnin aikana. (Keinänen 2017)

Näytteet 1–20 olivat toimeksiantajan ilmoituksen mukaan viallisia dispersioiden valmistuksen yhteydessä tapahtuneen lämpötilan nousun takia, joten ne jätettiin mittaamatta. Näytteille 21–59 tehtiin sekä absorbanssimittaus että laatuasteikon muodostaminen. Toimeksiantajan toivomuksesta näytteiden 60–88 absorbanssispektrit mitattiin, mutta tuloksia ei jatkokäsitelty. Taulukossa 2 on esitetty koostetusti näytteiden käsittely.

TAULUKKO 2. Näytteiden käsittely.

Näytteet	Mitattiin	Analysoitiin	Lisätietoja
1–20	ei	ei	valmistusvirhe
21–59	kyllä	kyllä	
60–88	kyllä	ei	jätettiin analysoimatta toimeksiantajan pyynnöstä

3.2 UV/Vis-spektrometrin parametrit

Mittauksessa käytettiin PerkinElmer Lambda 25 -spektrometriä. Mittausparametrit on esitetty taulukossa 3. Laite on kaksisädespektrometri ja sen referenssikyvettissä käytettiin kaikissa mittauksissa UHP-vettä. Mittaus tehtiin Scan-ohjelmalla, jolla mitattiin näytteiden absorbanssit aallonpituusalueella 700–190 nm yhden nanometrin välein. Laatuasteikon laatimisessa käytettiin ainoastaan aallonpituudella $\lambda = 500$ nm mitattuja absorbanssiarvoja. Koko spektri mitattiin toimeksiantajan pyynnöstä. Myös aallonpituus $\lambda = 500$ nm oli toimeksiantajan valitsema. Kyvetteinä käytettiin 10 mm kvartsikyvettejä, jotka puhdistettiin UHP-vedellä ja 95 % etanolilla.

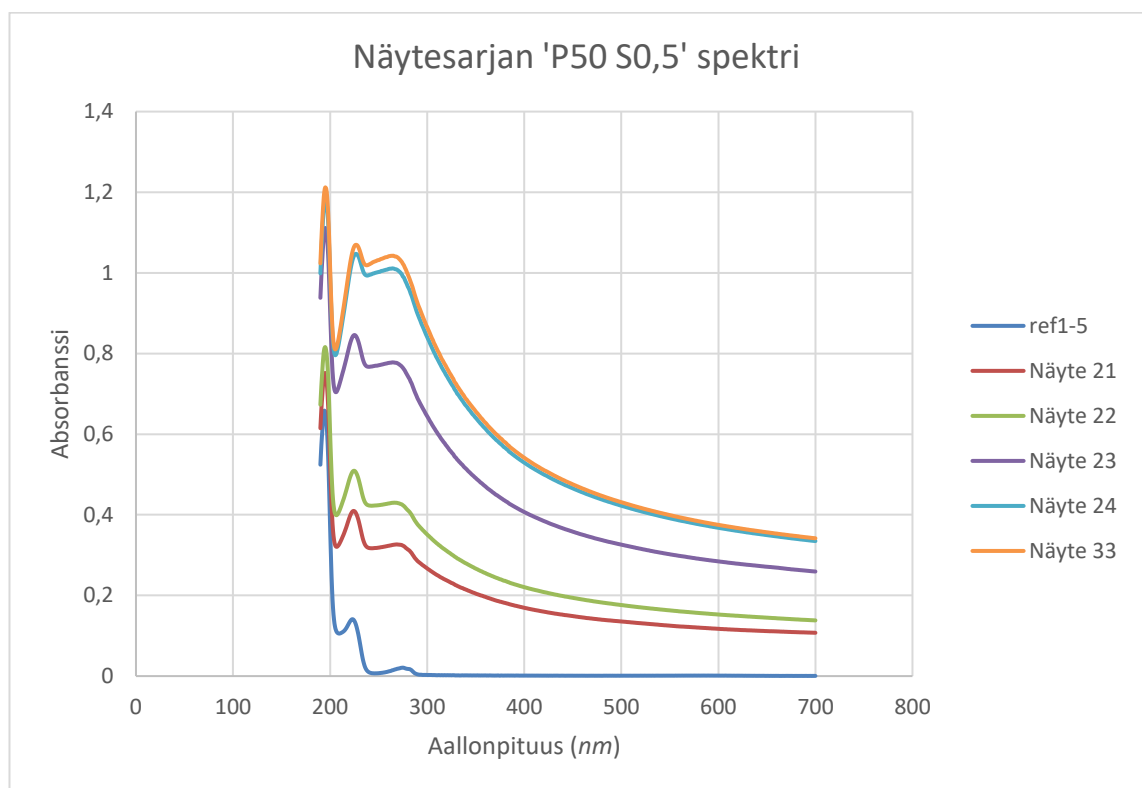
TAULUKKO 3. UV/Vis-spektrometrin mittausparametrit.

Mittausalueen alku	700 nm
Mittausalueen loppu	190 nm
Mittausväli	1 nm
Mittausnopeus	480 nm/min
UV-lamppu	päällä
Näkyvän valon lamppu	päällä
Lampunvaihto-aallonpituus	326 nm

4 TULOKSET

4.1 Dispersioiden spektrit

Dispersioiden spektrit mitattiin 1 nm aallonpituusvälein. Mittausohjelmistosta otettiin tulokset talteen sekä graafisessa että numeerisessa muodossa. Kuviossa 1 on esitetty yhden näytesarjan absorbanssispektrit graafisesti. Saman näytesarjan absorbanssiarvot aallonpituudella $\lambda = 500$ nm on esitetty numeerisesti taulukossa 4. Kaikkien näytesarjojen graafiset absorbanssispektrit on esitetty liitteessä 3. Aallonpituudella $\lambda = 500$ nm mitatut absorbanssiarvot ovat liitteessä 4.



KUVIO 1. Näytesarjan 'P50 S0,5' spektri. Teho 50 %, surfaktanttipitoisuus 0,5 massa-%.

Näytesarjassa 'P50 S0,5' käytetty vesi-surfaktanttiliuos (ref1–5) ei absorboi 500 nm aallonpituudella. Muutkaan nanoputkia sisältämättömät vesi-surfaktanttiliuokset eivät absorboi aallonpituudella 500 nm (taulukko 5). Hiilinanoputkidispersiot (näytteet 21–33) absorboivat sekä näkyvän valon että ultraviolettisäteilyn alueella. Absorptio oli pääsääntöisesti sitä suurempi, mitä suurempaa sonikaatioenergiaa oli käytetty dispersion muodostamiseen (taulukko 4).

TAULUKKO 4. Näytesarjan 'P50 S0,5' ominaisuudet.

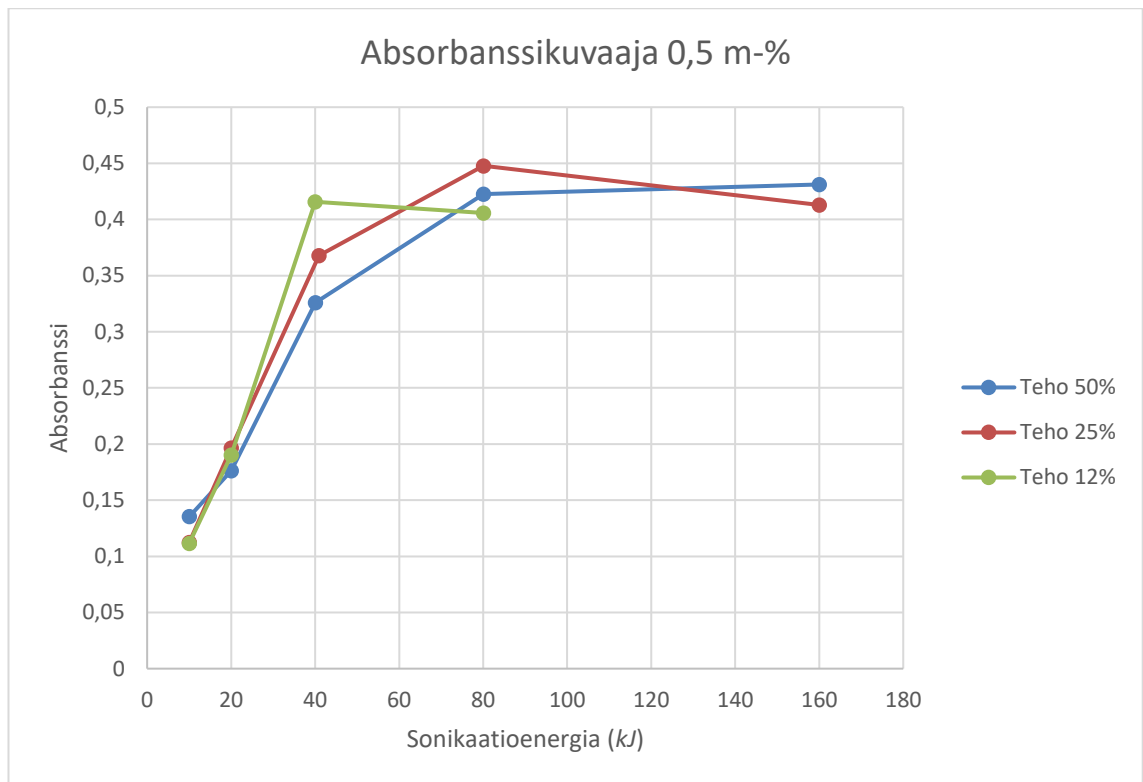
Näyte	Triton X-100 pitoisuus	Hiilinanoputki- pitoisuus	Sonikaatio- energia	Teho	Absorbanssi
	<i>massa-%</i>	<i>massa-%</i>	<i>kJ</i>	<i>%</i>	<i>$\lambda = 500 \text{ nm}$</i>
ref1–5	0,5	0	0		0.000
21	0,5	0,5	10	50	0.135
22	0,5	0,5	20	50	0.176
23	0,5	0,5	40	50	0.326
24	0,5	0,5	80	50	0.423
33	0,5	0,5	160	50	0.431

TAULUKKO 5. Vesi-surfaktanttiliuosten absorbanssi aallonpituudella $\lambda = 500 \text{ nm}$.

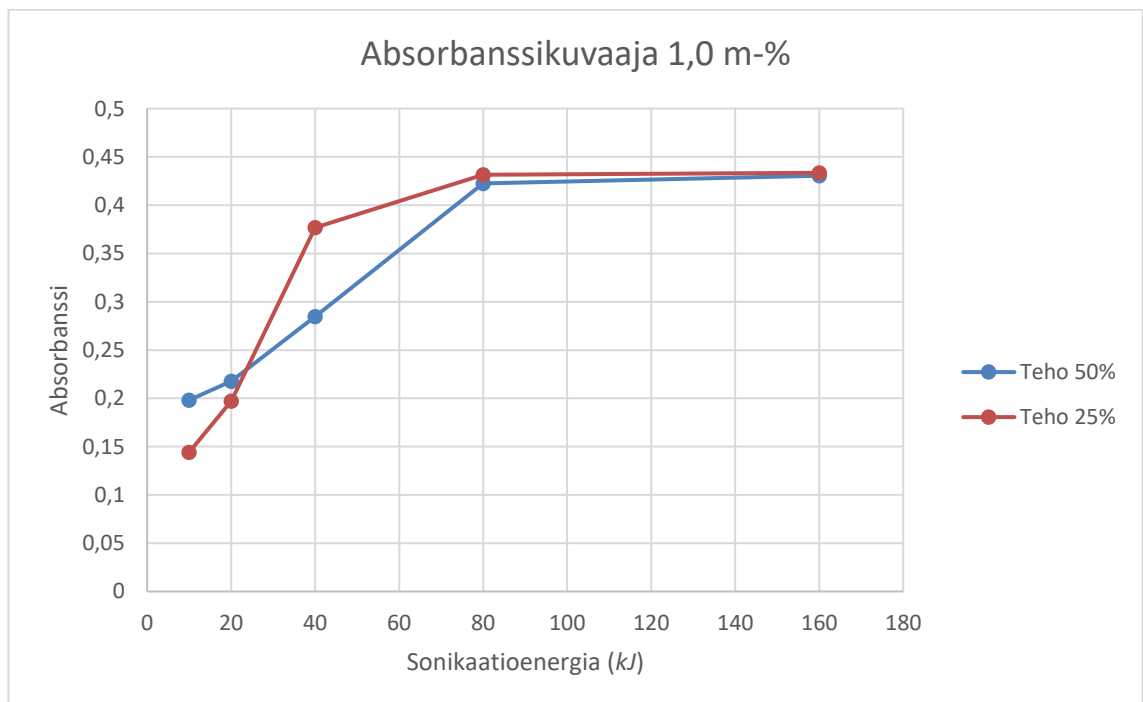
Surfaktanttipitoisuus	Absorbanssi
<i>massa-%</i>	<i>$\lambda = 500 \text{ nm}$</i>
0,5	0,000377
1,0	0,000335
1,5	0,009476
2,0	0,000263

4.2 Absorbanssikuvaajat

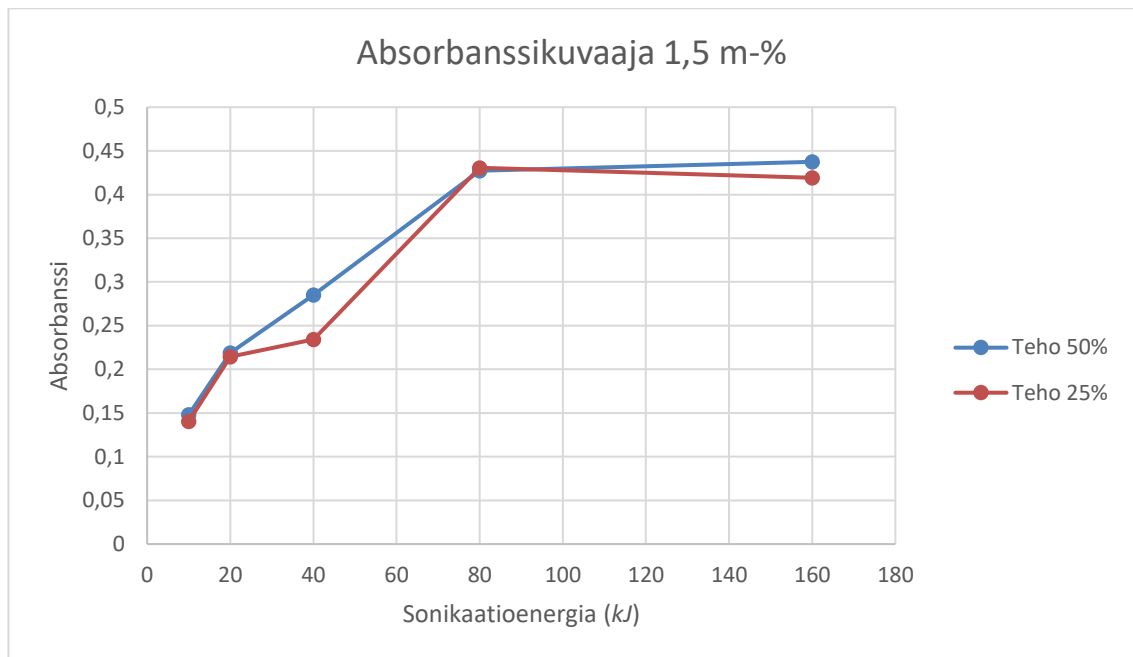
Absorbanssikuvaajat muodostettiin valikoimalla mitatuista dispersioiden spektreistä absorbanssit aallonpituudella $\lambda = 500 \text{ nm}$. Absorbanssikuvaajien muodostamiseen käytetty data on esitetty liitteessä 4. Kuvioissa 2–5 on esitetty laimennetuista näytteistä mitatut absorbanssit sonikaatioenergian funktiona. Kussakin kuviossa surfaktanttipitoisuus on vakio. Kuvioista nähdään, että absorbanssi kasvaa aluksi sonikaatioenergian kasvaessa nopeasti, jonka jälkeen absorbanssiarvo tasaantuu tietylle maksimitasolle. Absorbanssikuvaajat näyttävät noudattavan osapuilleen logistista kasvukäyrää.



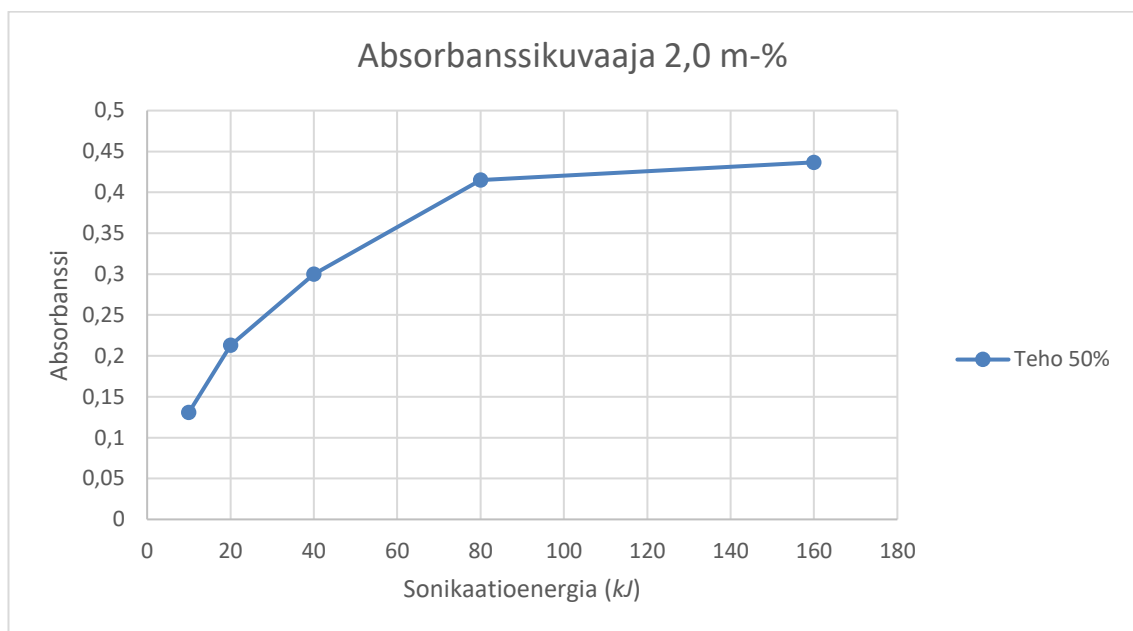
KUVIO 2. Absorbanssi sonikaatioenergian funktiona. Surfaktanttipitoisuus 0,5 m-%.



KUVIO 3. Absorbanssi sonikaatioenergian funktiona. Surfaktanttipitoisuus 1,0 m-%.



KUVIO 4. Absorbanssi sonikaatioenergian funktiona. Surfaktanttitoisuus 1,5 m-%.

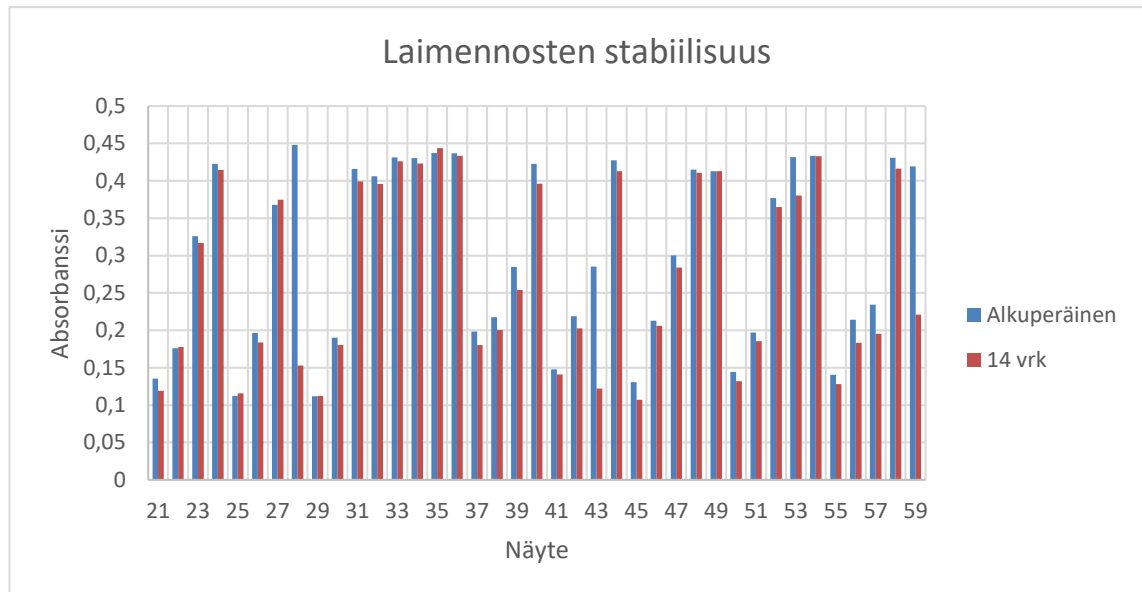


KUVIO 5. Absorbanssi sonikaatioenergian funktiona. Surfaktanttitoisuus 2,0 m-%.

4.3 Laimennettujen näytteiden stabiilisuus

Stabiilisuusmittaus tehtiin laimennetuille näytteille noin kahden viikon päästä alkuperäisestä mittauksesta. Mittaus tehtiin samalla tavalla kuin alkuperäinen absorbanssimittaus. Tarkoituksena oli selvittää, kuinka hyvin laimennetun näytteen laatu säilyy varastoinnin

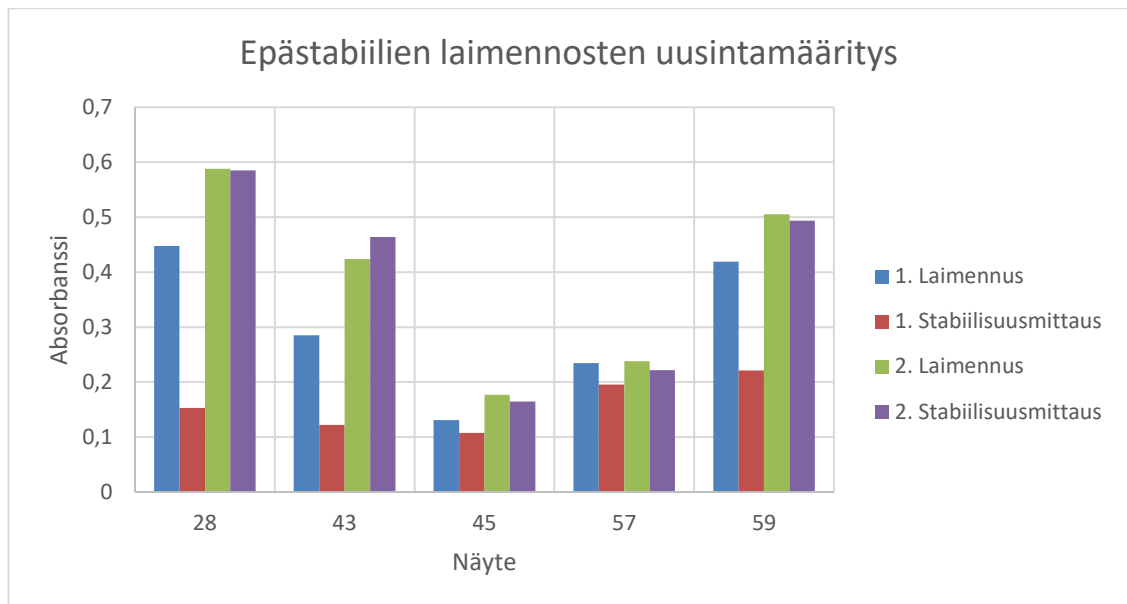
aikana. Laimennokset säilytettiin 50 ml lasipulloissa valolta suojattuna laboratoriotiloissa. Lähes kaikkien laimennosten absorbanssi aleni hieman säilytyksen aikana (kuvio 6).



KUVIO 6. Laimennosten stabiilisuus.

Viittä suhteellisesti epästabiileinta laimennosta vastaavista näytteistä (näytteet 28, 43, 45, 57 ja 59) tehtiin uudet laimennokset ja niiden absorbanssit mitattiin. Uusista laimennoksista tehdyt absorbanssimittaukset antoivat alkuperäistä laimennosta korkeampia arvoja, mikä voi merkitä laimentamattomien näytteiden väkevöitymistä säilytyksen aikana. Uusista laimennoksista tehdyt stabiilisuusmittaukset osoittivat laimennosten laadun säilyneen stabiilina. Absorbanssiarvot olivat muuttuneet, yleensä laskeneet, vain hieman. (kuvio 7)

Ensimmäisissä laimennoksissa esiintyneelle epästabiilisuudelle ei löytynyt selittävää tekijää. Suurin osa laimennoksista säilytti absorbanssiarvonsa kahden viikon säilytyksen aikana, mutta muutamassa laimennetussa näytteessä tapahtui silminnähtävää nanoputkien kimppuuntumista, joka saattoi johtaa absorbanssiarvon huomattavaan pienenemiseen.

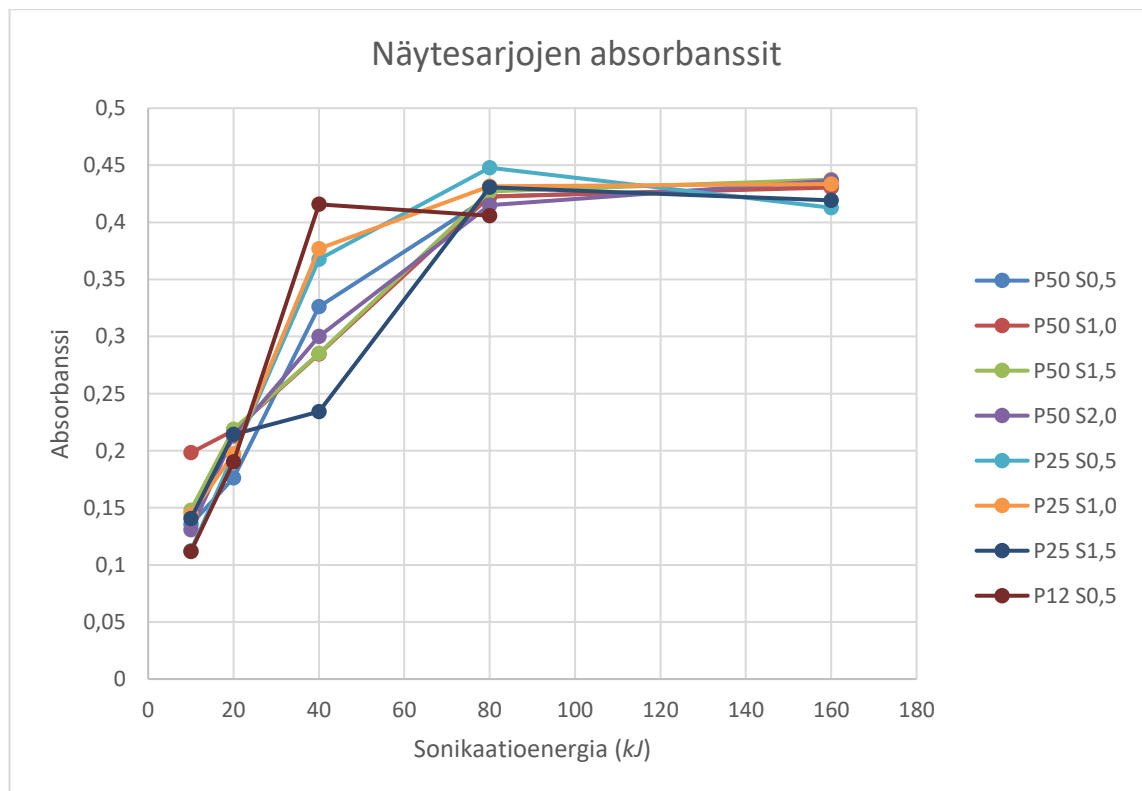


KUVIO 7. Epästabiilien laimennosten uusintamääritys, joka tehtiin ensimmäisen laimennuksen stabiilisuusmittauksessa eniten absorbanssiaan menettäneille näytteille.

5 TULOSTEN TARKASTELU

5.1 Absorbanssin riippuvuus sonikaatioenergiasta ja -tehosta

Näytesarjojen maksimiabsorbanssitaso (kuviosta 8 katsomalla noin 0,40–0,45) saavutettiin 80 kJ sonikaatioenergialla. Poikkeuksena näytesarja, jossa käytettiin 12 % tehoa. Tässä näytesarjassa saavutettiin maksimitaso jo 40 kJ energialla. Energian lisäys 80 kJ:sta 160 kJ:n ei muuta absorbanssia merkittävästi.



KUVIO 8. Näytesarjojen absorbanssit.

Kuvaajien perusteella voidaan päätellä, että mikäli halutaan valmistaa nanoputkista absorbanssiltaan maksimaalisia dispersioita, surfaktantin pitoisuudella (0,5–2,0 massaprosenttia) tai käytetyllä teholla (12–50 %) ei ole suurta merkitystä. Kaikilla tutkituilla surfaktantin pitoisuuksilla päästiin maksimaaliseen absorbanssiin 80 kJ energialla.

40 kJ sonikaatioenergian kohdalla oli suuri hajonta eri näytesarjojen absorbansseissa. Suurin absorbanssi 40 kJ:n kohdalla saavutettiin pienimmällä 12 % teholla. Pienimmät absorbanssit saavutettiin 1,5 massaprosentin surfaktanttipitoisuudella. Pieni surfaktanttipitoisuus (0,5 ja 1,0 m-%) ja pieni teho (12 % ja 25 %) näyttäisi edistävän dispersion

muodostumista. Surfaktantin pitoisuudella ja käytetyllä teholla on siis havaittava merkitys, mikäli halutaan valmistaa muita kuin maksimaalisen laadun dispersioita.

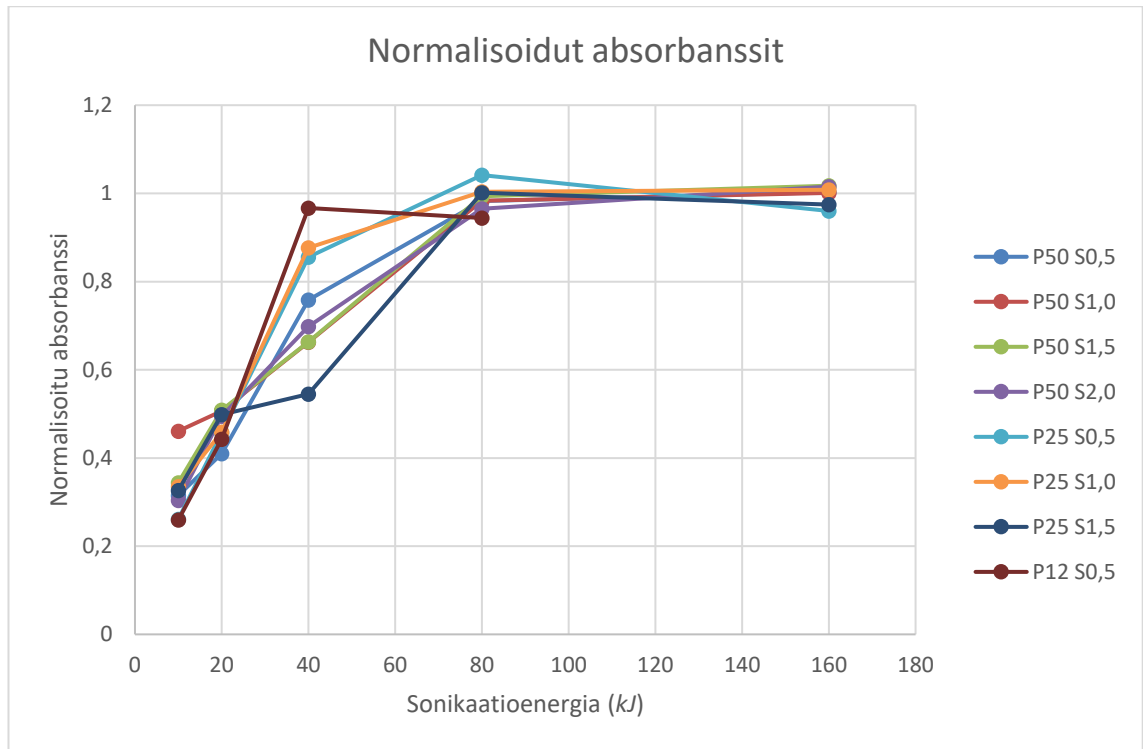
80 kJ:a suuremman sonikaatioenergian käyttäminen ei lisännyt dispersion absorbanssia, joten pienimmäksi sonikaatioenergiaksi voidaan määrittää 80 kJ. Poikkeuksen muodostaa pienin käytetty teho 12 %. Tutkittavana oli vain yksi näytesarja, jossa oli käytetty 12 % tehoa, joten kovin pitkälle meneviä päätelmiä ei tästä poikkeamasta voi tehdä, mutta näyttäisi siltä, että 40 kJ:n sonikaatioenergia on tässä tapauksessa riittävä maksimaalisen dispersion muodostamiseksi. Pienempien tehojen käyttäminen dispersioiden muodostamisessa voisi olla kiinnostava jatkotutkimuksen aihe.

5.2 Saavutettavissa olevan maksimiabsorbanssin määrittäminen

Määritettiin näytesarjojen maksimiabsorbanssien keskiarvo (taulukko 6), jonka perusteella muodostettiin normalisoitu asteikko (kuviokuva 9), jossa 100 % laatua vastaa absorbanssiarvo 0,43. Normalisoitu asteikko muodostettiin tulosten vertailukelpoisuuden parantamiseksi. Normalisoitu asteikko on myös absorbanssiasteikkoa havainnollisempi dispersion laadun luonnehdinnassa.

TAULUKKO 6. Näytesarjojen maksimiabsorbanssit.

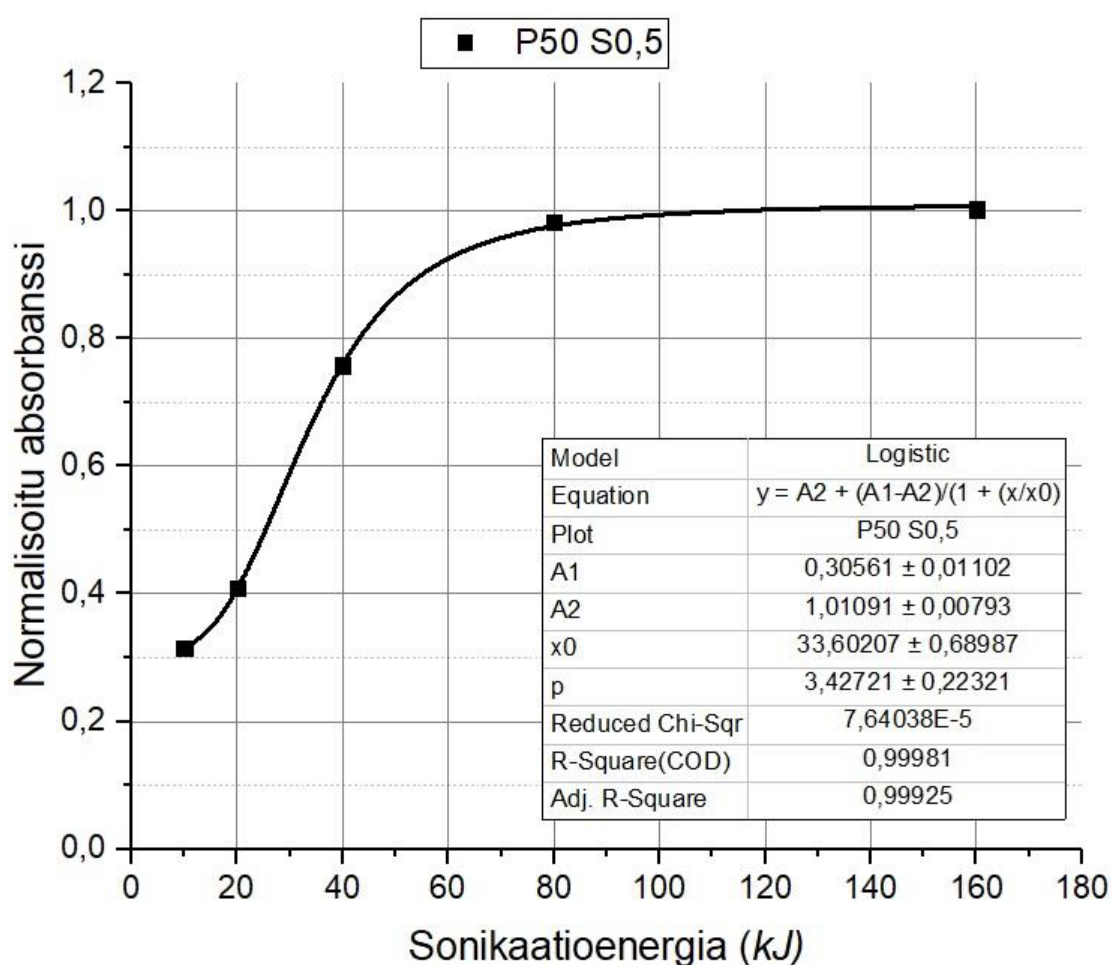
Näytesarja	Maksimiabsorbanssi	Teho	Surfaktanttipitoisuus	Energia
		%	massa-%	<i>kJ</i>
P50 S0,5	0.431181	50	0,5	160
P25 S0,5	0.447821	25	0,5	80
P12 S0,5	0.415746	12	0,5	40
P50 S1,0	0.430479	50	1,0	160
P25 S1,0	0.433516	25	1,0	160
P50 S1,5	0.437478	50	1,5	160
P25 S1,5	0.43065	25	1,5	80
P50 S2,0	0.436668	50	2,0	160
keskiarvo	0.433			
keskihajonta	0.009			



KUVIO 9. Normalisoidut absorbanssit. (1 vastaa arvoa 0,43 absorbanssiasteikolla).

5.3 Logistisen funktion sovitus mittausdataan

Absorbanssikuvaajista havaittiin, että näytesarjat noudattivat osapuilleen logistista mallia siten, että kiihtyvän kasvuvaiheen jälkeen absorbanssiarvo tasaantuu maksimitasolle. Tämän takia normalisoituun mittausdataan sovitettiin logistiset funktiot (Liite 5). Saatua kuvaajia voidaan käyttää dispersioiden laadun määrittämiseen. Kuvaajien perusteella voidaan määrittää sovelluskohteen vaatiman dispersion valmistamisessa tarvittava sonikaatioenergia. Energia voidaan määrittää graafisesti tai numeerisesti kuvaajan yhtälön perusteella. Kuviossa 10 on esitetty esimerkkinä näytesarjan 'P50 S0,5' perusteella muodostettu logistinen kuvaaja.



KUVIO 10. Logistisen funktion sovitus normalisoituun mittausdataan. Teho 50 %, surfaktanttipitoisuus 0,5 massa-%.

Logistisen funktion yhteensopivuutta mittausdataan kuvaa selitysaste (R-Square(COD)). Selitysasteen arvo on hyvällä tasolla (yli 0,95) kaikkien muiden näytesarjojen kohdalla, paitsi näytesarjassa 'P12 S0,5' (taulukko 7). Näytesarjassa 'P12 S0,5' on saattanut tapahtua pipetointi- tai laimennusvirhe.

TAULUKKO 7. Logistisen funktion selityksaste.

Näytesarja	Selityksaste
P50 S0,5	1,0
P50 S1,0	1,0
P50 S1,5	0,98
P50 S2,0	0,99
P25 S0,5	0,99
P25 S1,0	1,0
P25 S1,5	0,96
P12 S0,5	0,62

6 POHDINTA

Aallonpituudella $\lambda = 500$ nm saatiin pienimmiksi absorbanssiarvoiksi noin 0,11. Tämä on pienempi kuin kirjallisuudessa mainitun lineaarisen alueen alaraja 0,3. Alaraja on kuitenkin laitetyyppikohtainen. Laittevalmistajan mukaan mittauksissa käytetty laitemalli on lineaarinen välillä 0,0–3,0 (PerkinElmer 2017).

Toimeksiantajan määrittelemä laimennussuhde 1:600 toimi tässä työssä kohtalaisen hyvin. Absorbanssiarvot aallonpituudella $\lambda = 500$ nm asettuivat välille 0,1–0,5. Hieman vähäisempi laimennus voisi toimia vielä paremmin, koska näin toimimalla saavutettaisiin hieman suurempia absorbanssiarvoja. Tämä pienentäisi hieman muun muassa kohinasta johtuvaa mittausvirhettä. Toisaalta tässä työssä käytetyllä laimennuksella myös spektrin ultravioletialueelta saatiin osittain käyttökelpoista dataa, koska UV-alueen absorbanssiarvot olivat usein alle 1,0. Tämän työn toimeksiantoonhan kuului absorbanssispektrin mittaaminen aallonpituusalueella 700–190 nm.

Näytteistä tehtyjen laimennosten stabiilisuus oli kohtalaisen hyvällä tasolla. Lähes kaikkien laimennosten absorbanssi aleni hieman kahden viikon säilytyksen aikana. Muutamien laimennosten huomattavalle epästabiilisuudelle ei löytynyt selittävää tekijää, eikä epästabiilisuutta saatu toistettua uusintamäärityksellä. Laimennoksia ei voida kuitenkaan tämän työn perusteella suositella säilytettäväksi pitkiä aikoja.

Näyteastioiden kaasutiiviyteen pitää jatkossa kiinnittää huomiota, mikäli näytteitä säilytetään useita vuorokausia ennen absorbanssimittausta. Uusintalaimennoksista tehdyissä absorbanssimittauksissa saatiin korkeampia arvoja kuin noin kuukautta aikaisemmin tehdyissä mittauksissa. Tämä saattaa johtua veden haihtumisesta, mikäli näyteastia ei ole tiivis.

Näytteiden valmistamisen ja absorbanssin mittaamisen välinen aika vaihteli viidestä vuorokaudesta yli 20 vuorokauteen. Mikäli dispersiot eivät ole stabiileja tai esimerkiksi dispersion vesipitoisuus muuttuu säilytyksen aikana, tästä aikavaihtelusta saattaa aiheutua virhettä absorbanssimittauksiin.

Pääsääntöisesti laimennettujen näytteiden maksimiabsorbanssiksi saatiin arvo 0,43 ja sitä vastaavaksi pienimmäksi sonikaatioenergiaksi määritettiin noin 80 kJ. Surfactanttipitoisuuksista pienet pitoisuudet (0,5 ja 1,0 massaprosenttia) edistivät korkealaatuisen disper-sion muodostumista pienemmällä sonikaatioenergialla.

Vertailu aikaisempaan tutkimukseen (taulukko 8) osoittaa tämän työn tulosten olevan sa-mansuuntaisia aikaisemmin saatujen tulosten kanssa. Optimaalinen surfactanttipitoisuus ja sonikaatioenergia ovat lähes samat, vaikka tutkimuksissa on käytetty eri surfactanteja. Maksimiabsorbanssien ero johtunee mitattujen laimennosten valmistamisessa sekä mit-tausaallonpituudessa esiintyneistä eroista. Aikaisemmassa tutkimuksessa (Yu 2007) ei mainita käytettyä laimennuskerrointa.

TAULUKKO 8. Tulosten vertailu aikaisempaan tutkimukseen.

	Lindgren 2017	Yu 2007
Nanoputkipitoisuus (massa-%)	0,5	0,5
Surfactantti	Triton X-100	SDS
Optimaalinen surfactanttipitoisuus (massa-%)	0,5	0,75
UV/Vis mittausaallonpituus (nm)	500	260
Laimennuskerroin	1:600	
Maksimiabsorbanssi	0,43	0,7
Optimaalinen sonikaatioenergia (kJ)	80	80

Tässä työssä määritettiin toimeksiantajan valmistamien ja valitsemien hiilinanoputkidis-persioiden absorbanssiarvoja. Jatkossa voisi olla hyödyllistä laajentaa tutkittavien disper-sioiden valikoimaa. Esimerkiksi tähän työhön verrattuna pienempien sonikaatiotehojen käyttäminen dispersioiden valmistamisessa saattaa tuottaa mielenkiintoisia tuloksia. Tässä työssä pienimmällä sonikaatioteholla saavutettiin maksimiabsorbanssi vähäisim-mällä energiankulutuksella.

LÄHTEET

Choudhary, V. & Gupta, A. 2011. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. Teoksessa Yellampalli, S. (ed.). Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites. <https://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites> Luettu 9.5.2017.

Dow. 2017. Triton X-100 Technical Data Sheet. Midland, Michigan. http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/triton/triton_x-100/tds/triton_x-100.pdf . Luettu 25.4.2017.

Filipponi, L. & Sutherland, D. 2012. NANOTECHNOLOGIES: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities. Luxembourg. Publications Office of the European Union. https://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/nano-hands-on-activities_en.pdf. Luettu 6.5.2017.

Fujigaya, T. & Nakashima, N. 2010. Chemistry of Soluble Carbon Nanotubes: Fundamentals and Applications. Teoksessa Akasaka, T., Wudl, F. & Nagase, S. (ed.). Chemistry of Nanocarbons. Hoboken, New Jersey. John Wiley & Sons.

Harris, D. C. 2007. Quantitative Chemical Analysis. 7. painos. New York: W. H. Freeman and Company.

Huang, J., Zhang, Q., Zhao, M. & Wei, F. 2012. A review of the large-scale production of carbon nanotubes: The practice of nanoscale process engineering. Chinese Science Bulletin 57 (2), 157–166.

Inagaki, M. & Kang, F. 2014. Materials Science and Engineering of Carbon. 2. painos. Lontoo. Butterworth-Heinemann.

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. uudistettu painos. Helsinki. Edita.

Keinänen, P. Tohtorikoulutettava. 2017. UV-Vis-artikkeli. Sähköpostiviesti. pasi.keinanen@tut.fi. Luettu 11.4.2017.

Kuwahara, S., Sugai, T. & Shinohara, H. 2009. Determining exact molar absorbance coefficients of single-wall carbon nanotubes. Physical chemistry chemical physics, 11 (7), 1091–1097.

Nanocyl SA. 2017. NANOCYL NC7000 Technical Data Sheet. <http://www.nanocyl.com/wp-content/uploads/2016/07/DM-TI-02-TDS-NC7000-V08.pdf>. Luettu 23.4.2017.

Njuguna, J., Arda Vanli, O. & Liang, R. 2015. A Review of Spectral Methods for Dispersion Characterization of Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions. Journal of Spectroscopy 2015, 1–11.

PerkinElmer. 2017. Technical Support Request from LAS web site for UV/Visible (UV/VIS). Sähköpostiviesti. uvpfltechsupport@perkinelmer.com. Luettu 24.4.2017.

Rastogi, R., Kaushal, R., Tripathi, S.K., Sharma, A.L., Kaur, I. & Bharadwaj, L.M., 2008. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328 (2), 421–428.

Yu, J., Grossiord, N., Koning, C.E. & Loos, J. 2007. Controlling the Dispersion of Multi-Wall Carbon Nanotubes in Aqueous Surfactant Solution. *Carbon* 45 (3), 618–623.

Zumdahl, S. 2009. *Chemical Principles*. 6. Kansainvälinen painos. Belmont, Kalifornia. Brooks/Cole.

LIITTEET

Liite 1. Työohje hiilinanoputkidispersioiden absorbanssin määrittämiseen.

1. Tee näytteestä 1:600 laimennus.
 - a. Pipetoi 415 µl näytettä 250 ml mittapulloon.
 - b. Täytä mittapullo merkkiin UHP-vedellä. Sekoita.
2. Anna laimennoksen asettua 30 min huoneenlämmössä.
3. Pipetoi tasalaatuista laimennosta tarvittava määrä (esim 25 ml) säilöpulloon.
4. Valitse kyvetti käytettävän mittausaallonpituuden mukaan. Pipetoi laimennosta säilöpullosta kyvettiin.
5. Mittaa absorbanssi UV/Vis-spektrometrillä aallonpituudella $\lambda = 500$ nm. Nollanäytteenä UHP-vesi.
6. Varastoi säilöpullot huoneenlämmössä, valolta suojattuna.

Toista absorbanssimittaus 14 vuorokauden kuluttua.

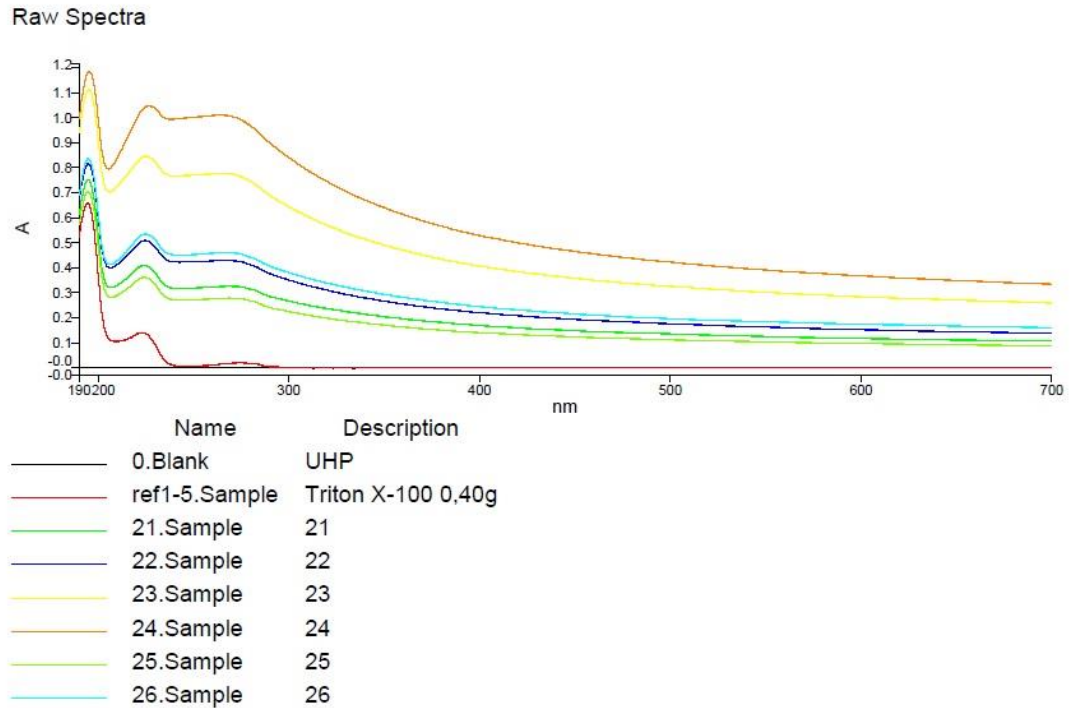
Liite 2. Näytetaulukko.

TAULUKKO 9. Näytteiden koostumus ja valmistusparametrit.

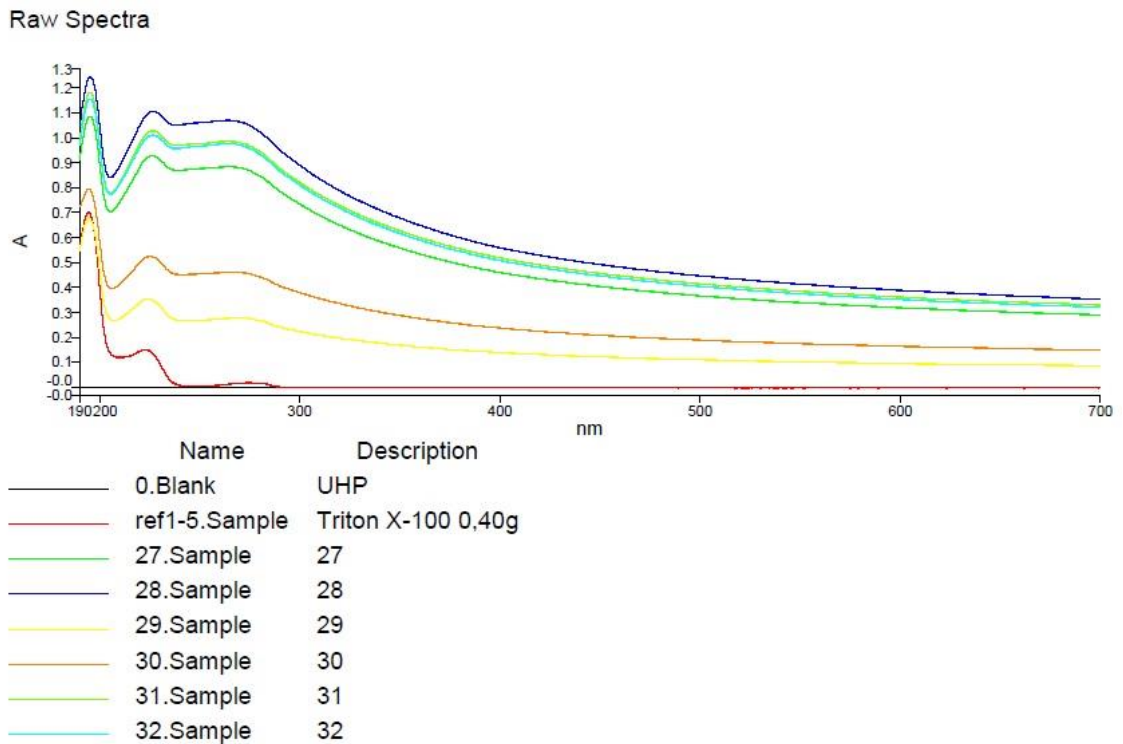
Näyte	Näytesarja	Triton X-100	NC7000	H ₂ O	E	P	Näytteen valmistus
		<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>kJ</i>	<i>%</i>	<i>pvm</i>
21	P50 S0,5	0.40	0.40	79.2	10.070	50	5.1.2017
22	P50 S0,5	0.40	0.40	79.2	20.038	50	5.1.2017
23	P50 S0,5	0.40	0.40	79.2	40.044	50	5.1.2017
24	P50 S0,5	0.40	0.40	79.2	80.068	50	5.1.2017
25	P25 S0,5	0.40	0.40	79.2	10.017	25	5.1.2017
26	P25 S0,5	0.40	0.40	79.2	20.034	25	5.1.2017
27	P25 S0,5	0.40	0.40	79.2	40.874	25	5.1.2017
28	P25 S0,5	0.40	0.40	79.2	80.044	25	5.1.2017
29	P12 S0,5	0.40	0.40	79.2	10.017	12	9.1.2017
30	P12 S0,5	0.40	0.40	79.2	20.027	12	9.1.2017
31	P12 S0,5	0.40	0.40	79.2	40.029	12	9.1.2017
32	P12 S0,5	0.40	0.40	79.2	80.041	12	9.1.2017
33	P50 S0,5	0.40	0.40	79.2	160.000	50	20.1.2017
34	P50 S1,0	0.80	0.40	78.8	160.000	50	20.1.2017
35	P50 S1,5	1.20	0.40	78.4	160.000	50	20.1.2017
36	P50 S2,0	1.60	0.40	78.0	160.000	50	20.1.2017
37	P50 S1,0	0.80	0.40	78.8	10.000	50	25.1.2017
38	P50 S1,0	0.80	0.40	78.8	20.000	50	25.1.2017
39	P50 S1,0	0.80	0.40	78.8	40.000	50	25.1.2017
40	P50 S1,0	0.80	0.40	78.8	80.000	50	25.1.2017
41	P50 S1,5	1.20	0.40	78.4	10.000	50	25.1.2017
42	P50 S1,5	1.20	0.40	78.4	20.000	50	25.1.2017
43	P50 S1,5	1.20	0.40	78.4	40.000	50	25.1.2017
44	P50 S1,5	1.20	0.40	78.4	80.000	50	25.1.2017
45	P50 S2,0	1.60	0.40	78.0	10.000	50	26.1.2017
46	P50 S2,0	1.60	0.40	78.0	20.000	50	26.1.2017
47	P50 S2,0	1.60	0.40	78.0	40.000	50	26.1.2017
48	P50 S2,0	1.60	0.40	78.0	80.000	50	26.1.2017
49	P25 S0,5	0.40	0.40	79.2	160.000	25	26.1.2017
50	P25 S1,0	0.80	0.40	78.8	10.000	25	26.1.2017
51	P25 S1,0	0.80	0.40	78.8	20.000	25	26.1.2017
52	P25 S1,0	0.80	0.40	78.8	40.000	25	26.1.2017
53	P25 S1,0	0.80	0.40	78.8	80.000	25	26.1.2017
54	P25 S1,0	0.80	0.40	78.8	160.000	25	26.1.2017
55	P25 S1,5	1.20	0.40	78.4	10.000	25	26.1.2017
56	P25 S1,5	1.20	0.40	78.4	20.000	25	26.1.2017
57	P25 S1,5	1.20	0.40	78.4	40.000	25	26.1.2017
58	P25 S1,5	1.20	0.40	78.4	80.000	25	26.1.2017
59	P25 S1,5	1.20	0.40	78.4	160.000	25	26.1.2017

Liite 3. Näytteiden absorbanssispektrit.

1 (3)



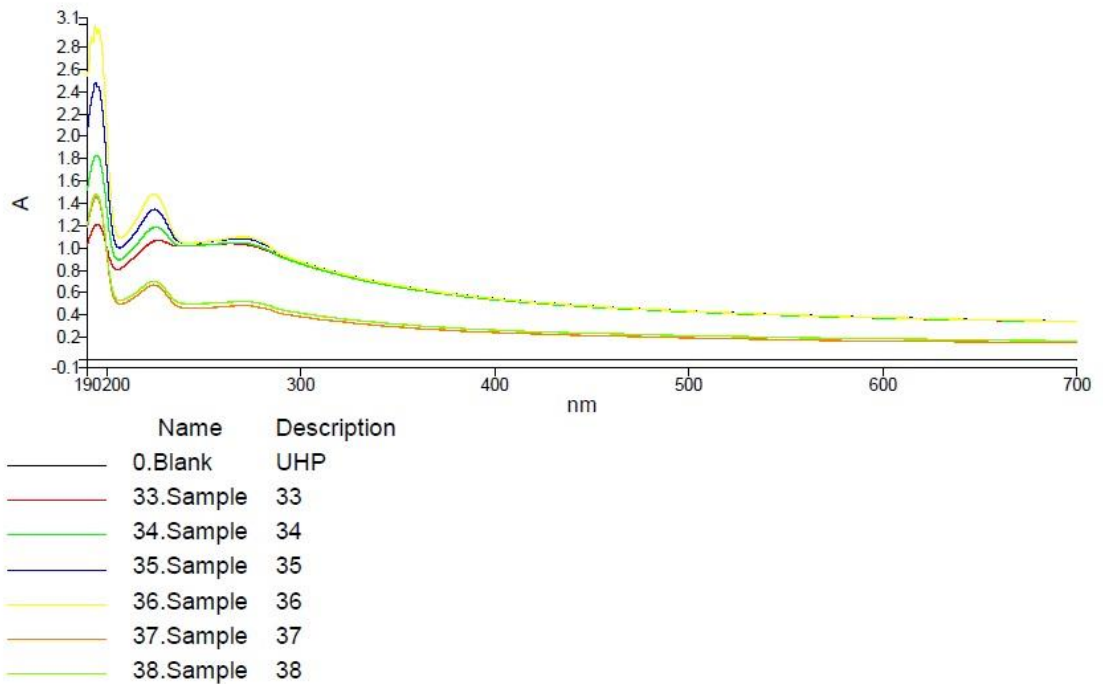
KUVIO 11. Absorbanssispektrien kuvaajat. Näytteet ref1–5, 21–26.



KUVIO 12. Absorbanssispektrien kuvaajat. Näytteet ref1–5, 27–32.

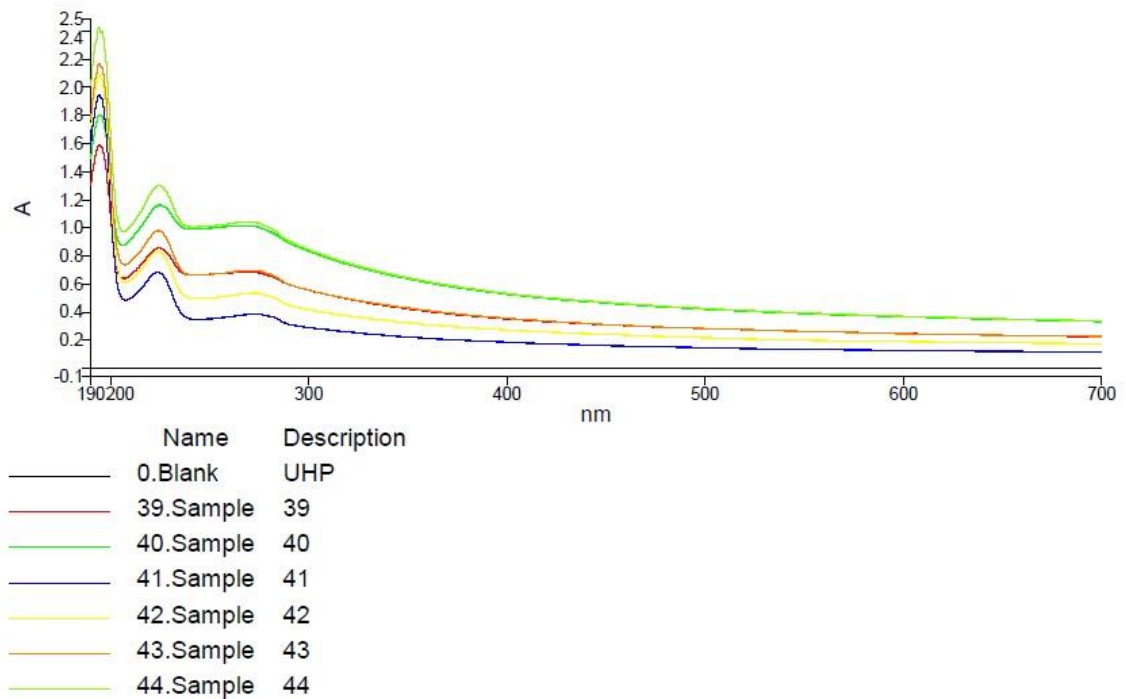
(jatkuu)

Raw Spectra



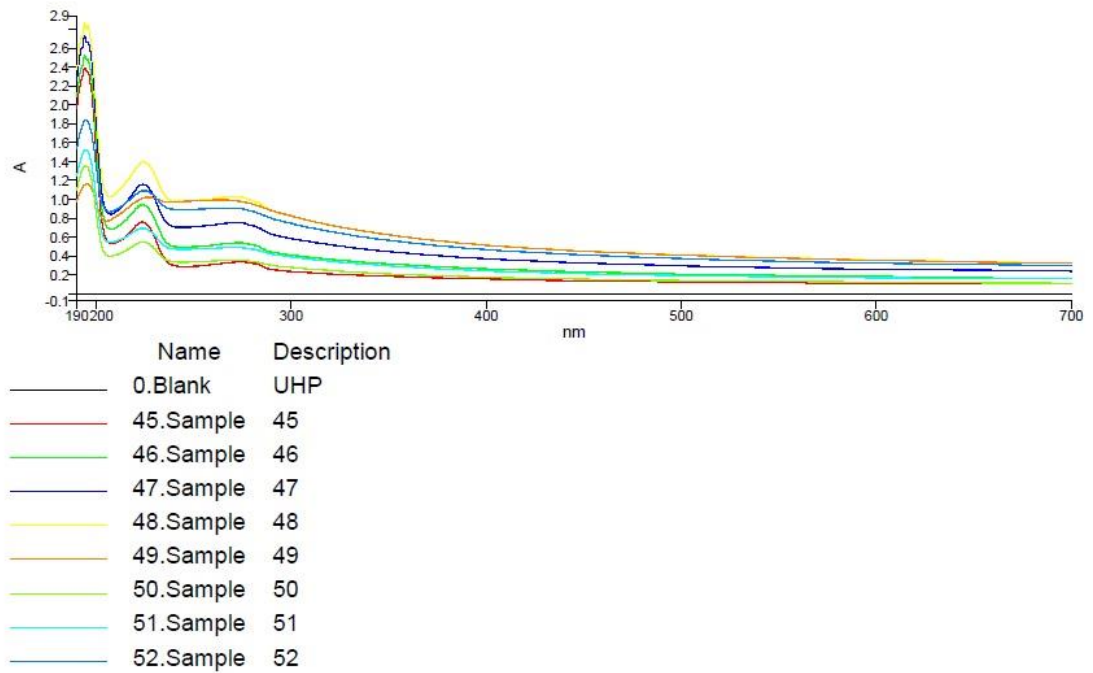
KUVIO 13. Absorbanssispektrien kuvaajat. Näytteet 33–38.

Raw Spectra



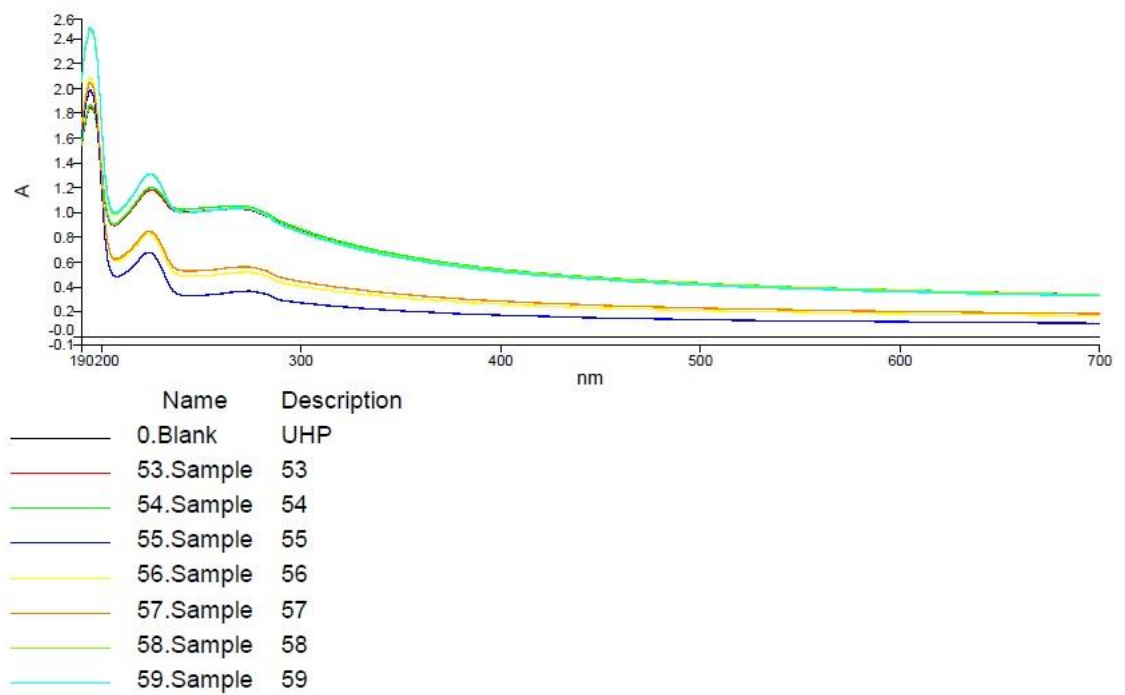
KUVIO 14. Absorbanssispektrien kuvaajat. Näytteet 39–44.

Raw Spectra



KUVIO 15. Absorbanssispektrien kuvaajat. Näytteet 45–52.

Raw Spectra

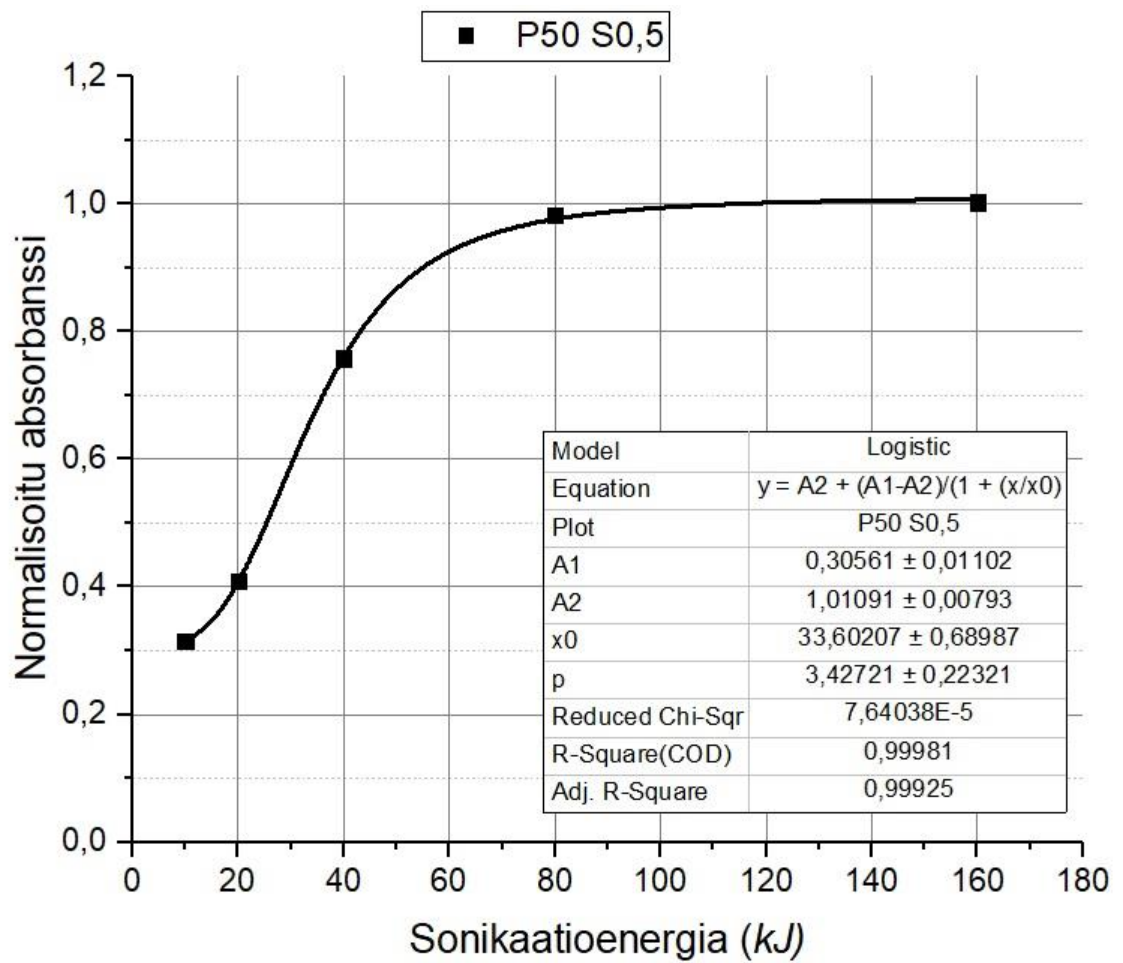


KUVIO 16. Absorbanssispektrien kuvaajat. Näytteet 53–59.

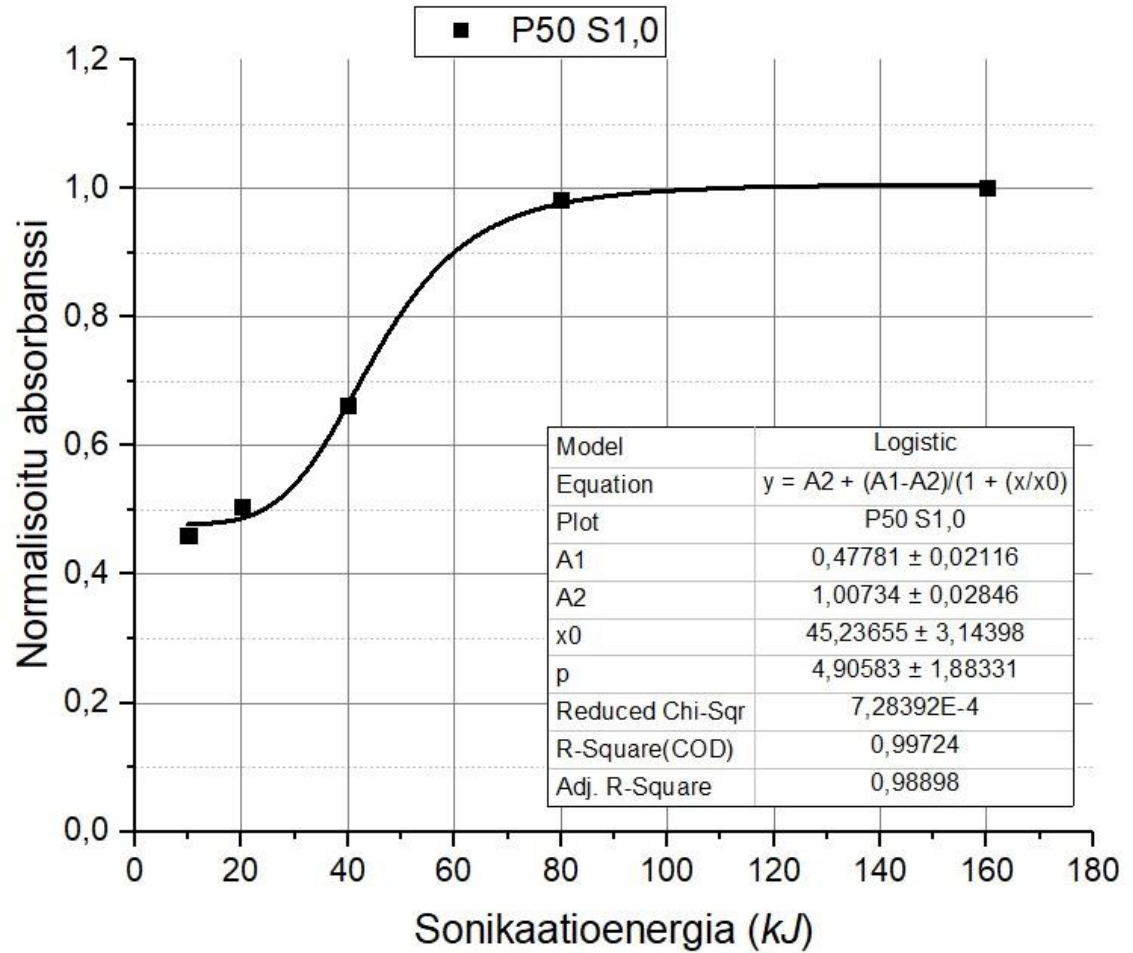
Liite 4. Absorbanssimittausdatataulukko.

TAULUKKO 10. Analyysissä käytetty absorbanssimittausdata.

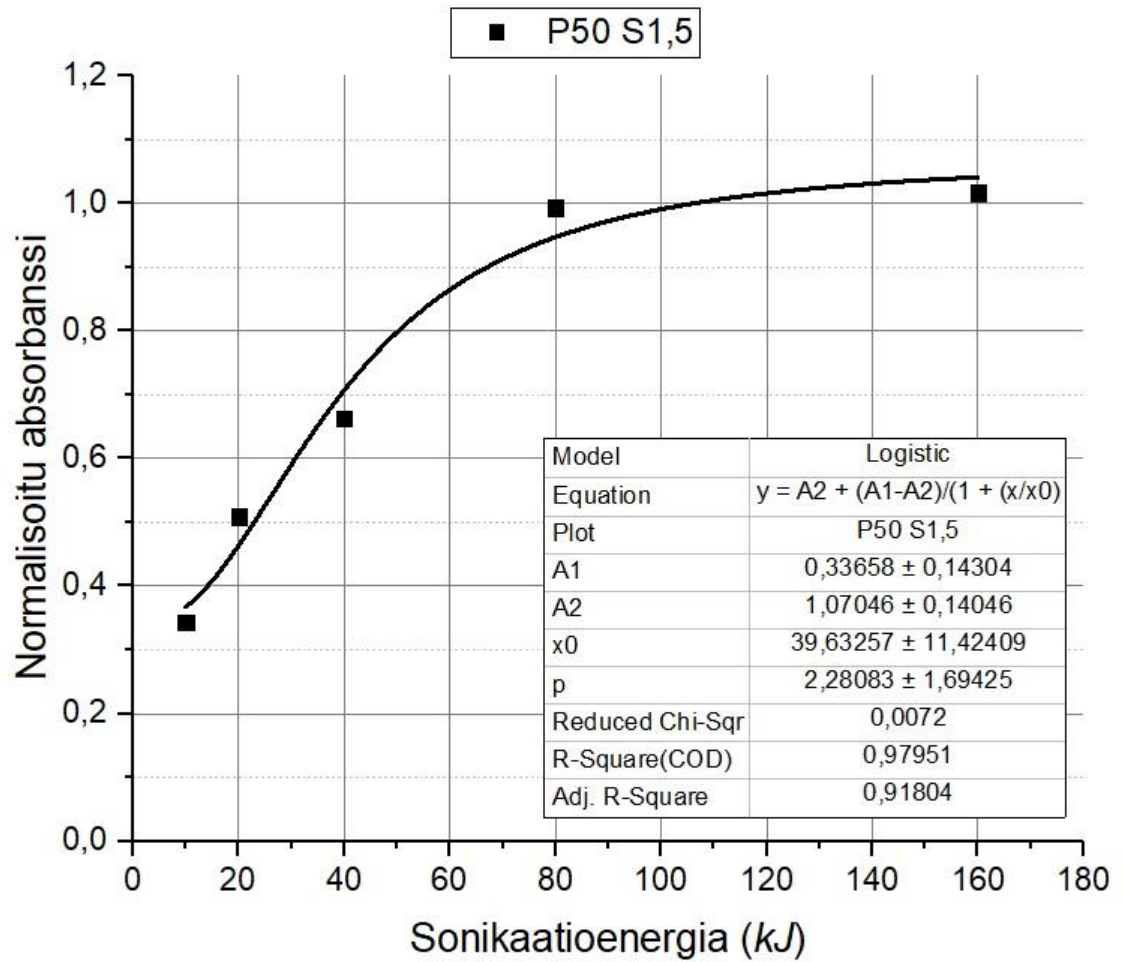
Näyte	Triton X-100	NC700 0	H2 O	E	P	Näytteen valmistus	Absor- banssi	Mittaus
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>kJ</i>	<i>%</i>	<i>pvm</i>	$\lambda =$ <i>500nm</i>	<i>pvm</i>
21	0.40	0.40	79.2	10.070	50	5.1.2017	0.135458	26.1.2017
22	0.40	0.40	79.2	20.038	50	5.1.2017	0.176257	26.1.2017
23	0.40	0.40	79.2	40.044	50	5.1.2017	0.326029	26.1.2017
24	0.40	0.40	79.2	80.068	50	5.1.2017	0.422644	26.1.2017
25	0.40	0.40	79.2	10.017	25	5.1.2017	0.112358	26.1.2017
26	0.40	0.40	79.2	20.034	25	5.1.2017	0.196615	26.1.2017
27	0.40	0.40	79.2	40.874	25	5.1.2017	0.367762	26.1.2017
28	0.40	0.40	79.2	80.044	25	5.1.2017	0.447821	26.1.2017
29	0.40	0.40	79.2	10.017	12	9.1.2017	0.111617	26.1.2017
30	0.40	0.40	79.2	20.027	12	9.1.2017	0.190196	26.1.2017
31	0.40	0.40	79.2	40.029	12	9.1.2017	0.415746	26.1.2017
32	0.40	0.40	79.2	80.041	12	9.1.2017	0.405872	26.1.2017
33	0.40	0.40	79.2	160.000	50	20.1.2017	0.431181	30.1.2017
34	0.80	0.40	78.8	160.000	50	20.1.2017	0.430479	30.1.2017
35	1.20	0.40	78.4	160.000	50	20.1.2017	0.437478	30.1.2017
36	1.60	0.40	78.0	160.000	50	20.1.2017	0.436668	30.1.2017
37	0.80	0.40	78.8	10.000	50	25.1.2017	0.198211	30.1.2017
38	0.80	0.40	78.8	20.000	50	25.1.2017	0.217705	30.1.2017
39	0.80	0.40	78.8	40.000	50	25.1.2017	0.284739	30.1.2017
40	0.80	0.40	78.8	80.000	50	25.1.2017	0.422718	30.1.2017
41	1.20	0.40	78.4	10.000	50	25.1.2017	0.147943	30.1.2017
42	1.20	0.40	78.4	20.000	50	25.1.2017	0.218835	30.1.2017
43	1.20	0.40	78.4	40.000	50	25.1.2017	0.285148	30.1.2017
44	1.20	0.40	78.4	80.000	50	25.1.2017	0.427223	30.1.2017
45	1.60	0.40	78.0	10.000	50	26.1.2017	0.130745	1.2.2017
46	1.60	0.40	78.0	20.000	50	26.1.2017	0.212857	1.2.2017
47	1.60	0.40	78.0	40.000	50	26.1.2017	0.300068	1.2.2017
48	1.60	0.40	78.0	80.000	50	26.1.2017	0.415138	1.2.2017
49	0.40	0.40	79.2	160.000	25	26.1.2017	0.412836	1.2.2017
50	0.80	0.40	78.8	10.000	25	26.1.2017	0.144211	1.2.2017
51	0.80	0.40	78.8	20.000	25	26.1.2017	0.197237	1.2.2017
52	0.80	0.40	78.8	40.000	25	26.1.2017	0.376978	1.2.2017
53	0.80	0.40	78.8	80.000	25	26.1.2017	0.431672	6.2.2017
54	0.80	0.40	78.8	160.000	25	26.1.2017	0.433516	6.2.2017
55	1.20	0.40	78.4	10.000	25	26.1.2017	0.140422	6.2.2017
56	1.20	0.40	78.4	20.000	25	26.1.2017	0.214353	6.2.2017
57	1.20	0.40	78.4	40.000	25	26.1.2017	0.234257	6.2.2017
58	1.20	0.40	78.4	80.000	25	26.1.2017	0.43065	6.2.2017
59	1.20	0.40	78.4	160.000	25	26.1.2017	0.419189	6.2.2017



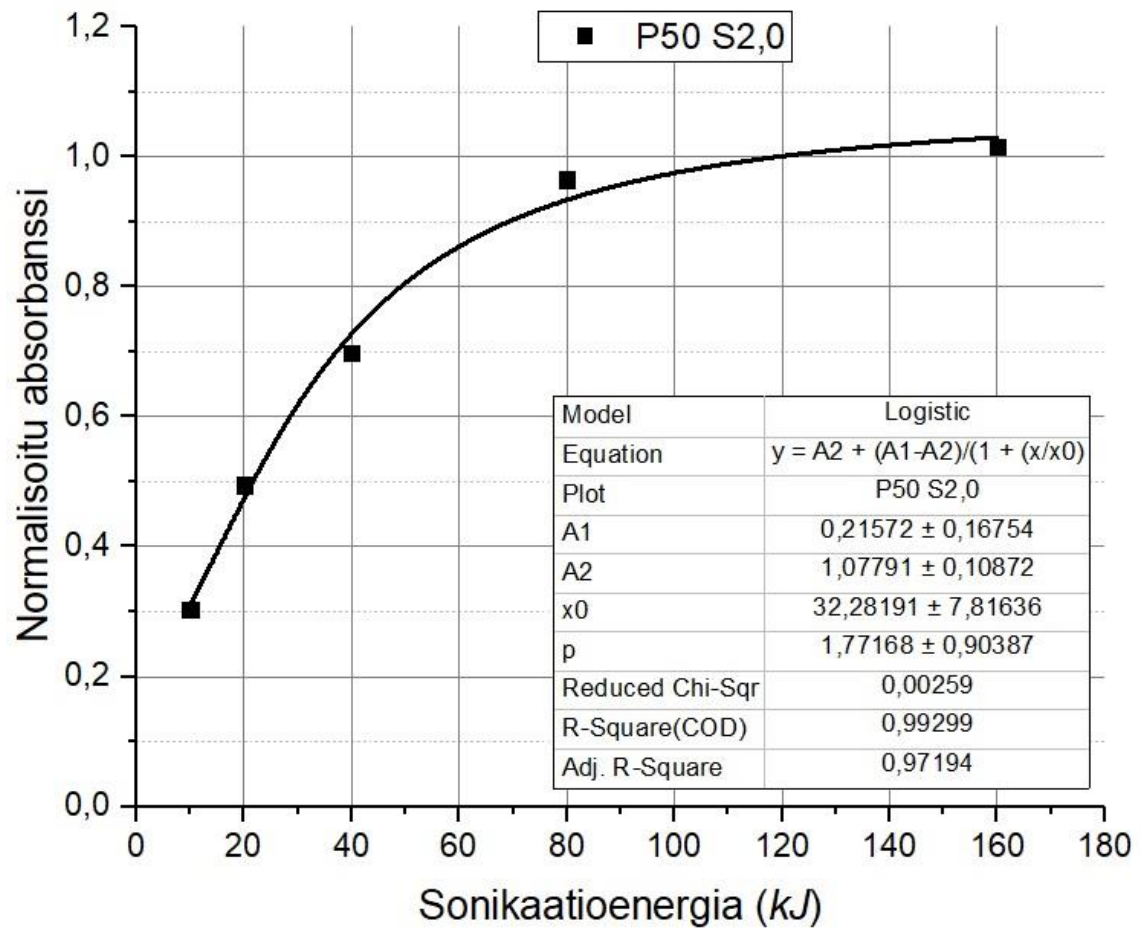
KUVIO 17. Logistisen funktion sovitust dataan. Näytesarja 'P50 S0,5'.



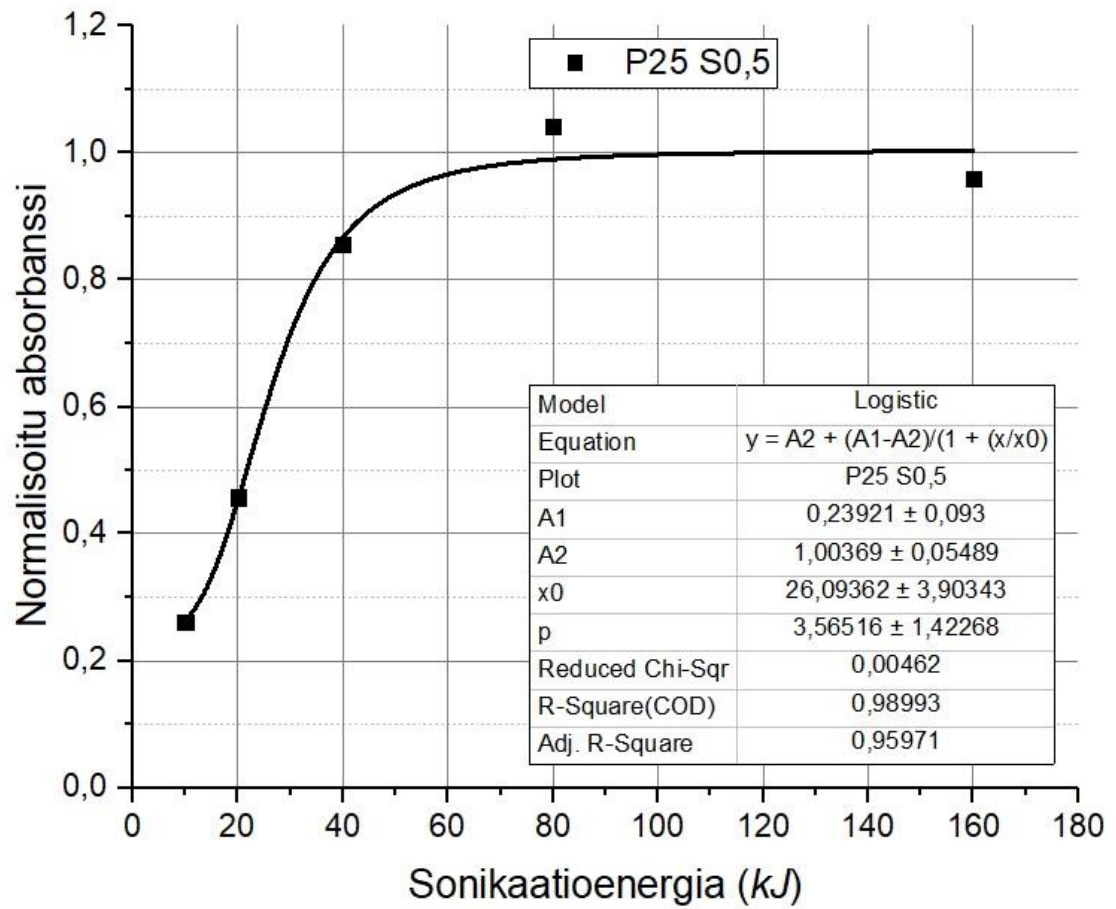
KUVIO 18. Logistisen funktion sovitus dataan. Näytesarja 'P50 S1,0'.



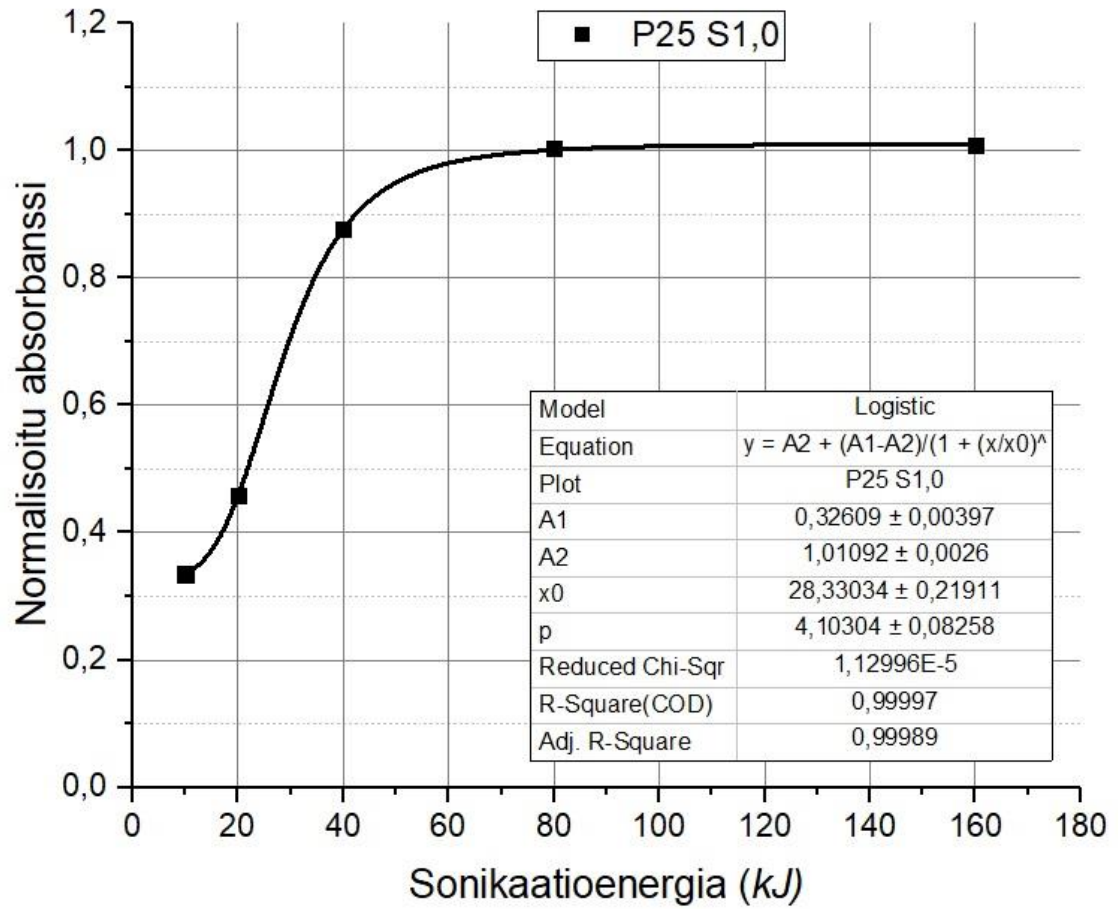
KUVIO 19. Logistisen funktion sovitus dataan. Näytesarja 'P50 S1,5'.



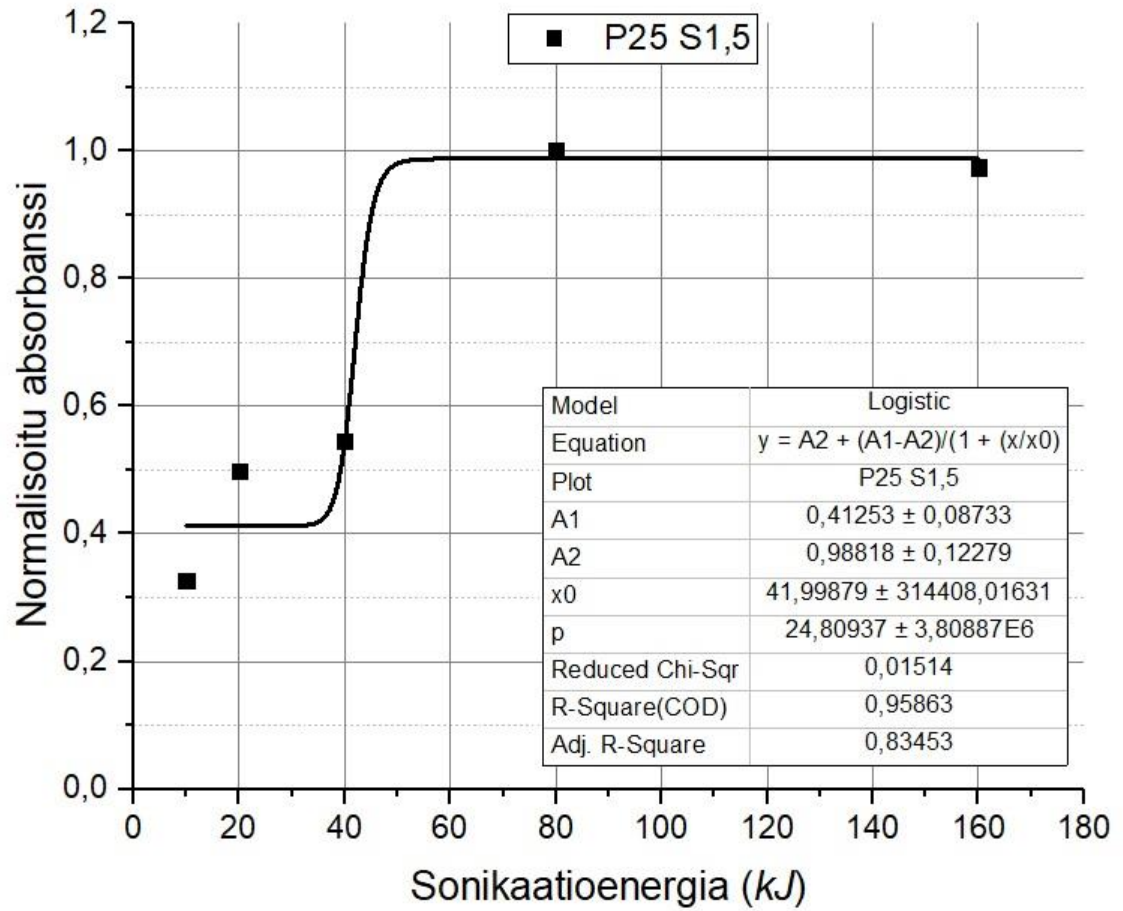
KUVIO 20. Logistisen funktion sovitus dataan. Näytesarja 'P50 S2,0'.



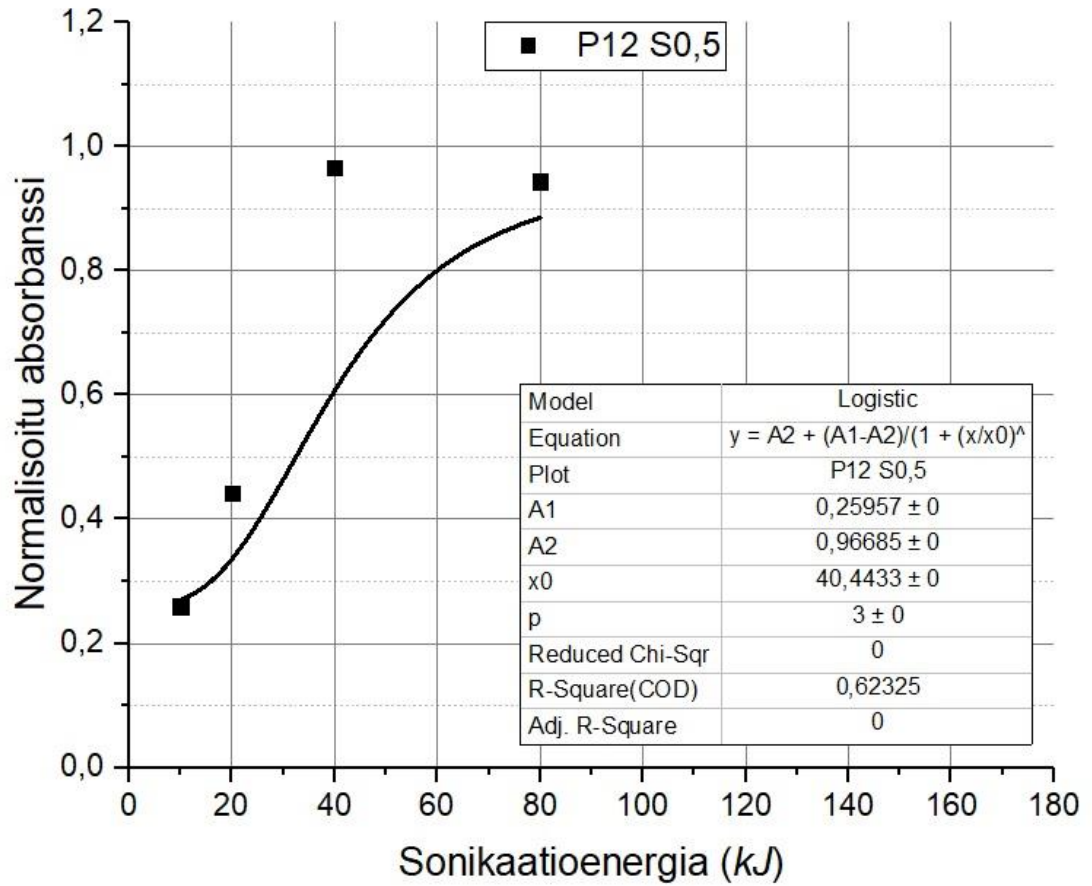
KUVIO 21. Logistisen funktion sovitus dataan. Näytesarja 'P25 S0,5'.



KUVIO 22. Logistisen funktion sovitus dataan. Näytesarja 'P25 S1,0'.



KUVIO 23. Logistisen funktion sovitust dataan. Näytesarja 'P25 S1,5'.



KUVIO 24. Logistisen funktion sovitus dataan. Näytesarja 'P12 S0,5'.