

Tutkimisen taidot lukion kemian opetussuunnitelman perusteissa, osa 2

Ihmisen ja elinympäristön kemiaa (KE2) ja spektroskopia

NELLY HEISKANEN, Helsingin normaalilyseo

VELI-MATTI VESTERINEN, Kemian opetus- ja oppimislaboratorio, Turun yliopisto

ARI MYLLYVIITA, Helsingin yliopiston Viikin normaalikoulu

Ihmisen ja elinympäristön kemiaa -kurssin sisällöistä useimmat ovat tuttuja jo edellisestä opetussuunnitelmasta. Uusiakin sisältöjäkin on, kuten “kemian merkitys hyvinvoinnin ja terveyden kannalta” sekä “työvälineiden ja reagenssien käyttö sekä liuosten valmistus”. Ehkä kiinnostavin uusi sisältö on kuitenkin “aineen rakenteen analyysimenetelmät, kuten spektroskopia”. Aihetta on käsitelty pintapuolisesti oppikirjoissa jo aikaisemminkin, mutta maininta kemian keskeisenä sisältönä nostaa sen painoarvoa ja edellyttää teeman syvällisempää käsittelyä. Miten tämä sisältö suhteutuu muihin sisältöihin ja miten sisältöaluetta voisi lähestyä tutkimuksellisin menetelmin?

Miksi spektroskopiaa?

Spektroskopia on kromatografian ohella kemian käytetyimpiä analyysimenetelmiä. Spektroskopiaa käytetään erilaisiin kvalitatiivisiin sekä kvantitatiivisiin tutkimuksiin esimerkiksi tuotekehityksen analytiikassa, lääketieteessä, teollisuudessa prosessien

seurannassa sekä ympäristöanalytiikassa. Vaikka perinteisille titri- ja gravimetrisille analyysimenetelmille lienee oma paikkansa kemian opetuksessa, spektroskooppiset menetelmät antavat realistisemmän kuvan nykyaikaisesta kemian tutkimuksesta. Merkityksellisyden lisäksi uskallamme kokemuksen

perusteella väittää, että mikäli aihetta käsitellään tutkimuksellista lähestymistapaa hyödyntäen, se on aiheena myös mielenkiintoinen ja motivoiva.

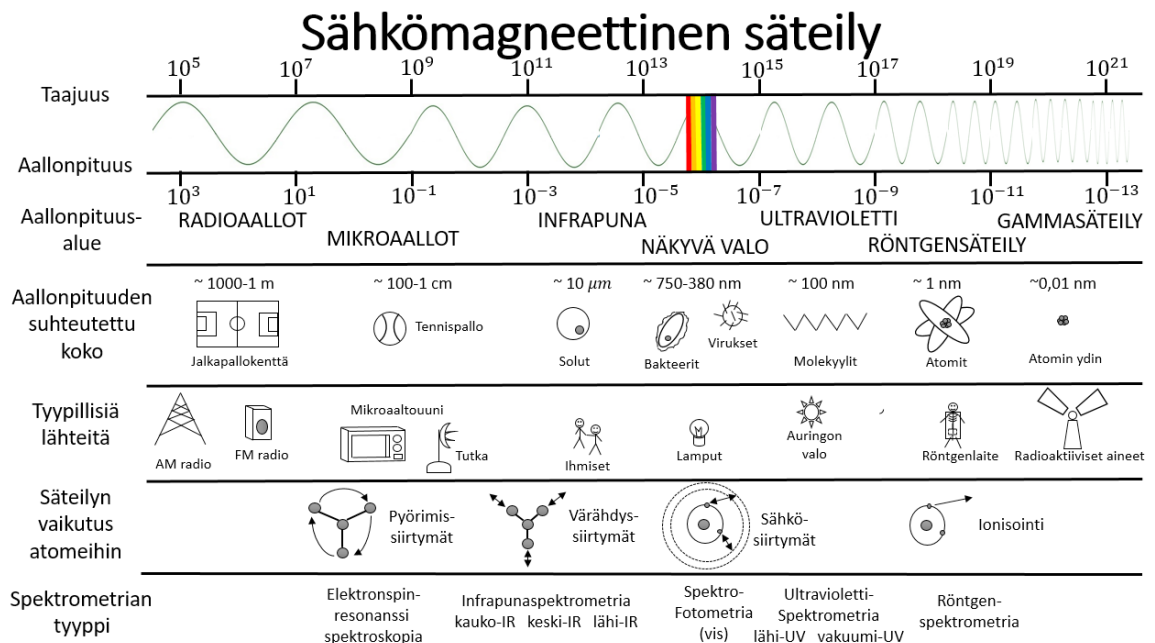
Mitä spektroskopia on?

Kemian sanastosta ja mittausten menetelmien standardisoinnista vastaava IUPAC määrittelee, että spektroskopia on säteilyn ja aineen rakenneosasten vuorovaikutuksen tutkimista. Koska lukion fysiikassa sähkömagneettisen säteilyn spektri käydään tarkemmin vasta seitsemännessä kurssissa, todennäköistä on, että tältä osin rakennetaan peruskoulussa opitun pohjalle. Jotta opiskelija voi ymmärtää spektroskopiaa, hänen tulisi kuitenkin jollain tasolla ymmärtää sähkömagneettisen säteilyn peruseriaatteet (Kuva 1).

Erilaisia spektrometrisiä analyysitekniikoita on kymmeniä. Tyypillisesti ne luokitellaan käytetyn säteilyn alueen ja sen aiheuttaman vuorovaikutuksen

mukaan. Esimerkiksi eri aallonpituusalueita hyödynnäviä ja niiden mukaan nimettyjä tekniikoita ovat UV-, VIS- ja IR-spektrometria. Samaa aallonpituusaluetta voidaan myös hyödyntää monella tapaa. Esimerkiksi absorptioon perustuva FTIR-spektrometria ja sirontaan perustuva Raman-spektrometria hyödyntävät molemmat infrapunasäteilyä.

Koska lukion opetussuunnitelmassa spektroskopia mainitaan nimenomaan aineen rakenteen analyysimenetelmänä, useimmat oppikirjat keskittyvät menetelmiin, joilla saadaan tietoa orgaanisten molekyylien rakenteesta. Yksityiskohtaisimmin niissä käydään läpi infrapunasäteilyä hyödyntävä IR-spektroskopia ja radioaaltoja hyödyntävä NMR-spektroskopia. Lisäksi esitellään massaspektrometriaa, joka ei IUPACin tiukimman määritelmän mukaan ole spektroskopiaa lainkaan, koska se ei perustu sähkömagneettisen säteilyn absorptioon tai emission mittaamiseen.



Kuva: Neely Heiskanen

Kuva 1. Sähkömagneettinen säteily koostuu aaltoliikkedualismin mukaan sähkömagneettisesta aaltoliikkeestä, jolla on myös hiukkasten ominaisuuksia. Sähkömagneettista vuorovaikutusta välittävä hiukkanen on foton, jonka välittämän energia suuruus riippuu säteilyn taajuudesta yhtälön $E = hv$ mukaisesti. Eli kun aallonpituus pienenee ja säteilyn taajuus kasvaa (kuvassa vasemmalta oikealle), niin myös fotonin energia kasvaa. Säteilyn vuorovaikutustapa molekyylien ja atomien kanssa muuttuu energian kasvaessa. Pienitaajuinen eli pieniä energiakvantteja sisältävä säteily saa aikaan molekyyliissä ainoastaan rotaatio- eli pyörimistilojen muutoksia. Aallonpituuden pienessä IR-alueella molekyyliissä tapahtuu molekyylien pyörimistilojen muutosten lisäksi vibraatio- eli värähtelytilojen muutoksia. Näkyvän valon alueella puhutaan jo elektronisista siirtymistä eli elektronien virittymisistä korkeammille energiatasoille. Riittävän suurienerginen säteily voi lopulta poistaa elektronin elektroniverhosta eli ionisoida atomin.

Oppikirjat opastavat myös tulkitsemaan spektrejä. Jotta spektrien tulkinta sitoutuisi järkevällä tavalla opiskelijan tietorakenteisiin, tulisi opiskelijan kuitenkin ymmärtää kuinka spektrit muodostuvat ja millä tavalla spektrometrejä käytetään. Tämä voi olla käytännössä haastavaa, koska useimmilla lukiolla ei yleensä ole IR- tai NMR-spektrometrejä.

LUMA-luokissa vierailulle tulevien ryhmien opettajat toivovatkin usein, että lukiolaiset pääsisivät tekemään spektrometrisia mittauksia. Lukiolaisryhmiä ohjatessa olemme kuitenkin huomanneet, että vaikkapa IR-spektrometriaa ymmärtääkseen täytyy opiskelijan ensin ymmärtää spektroskopian peruseriaatteen. Siksi olemme suunnitelleet aktiviteetteja, joissa aihetta lähestytään perusteista lähtien ja kokeellisuuden kautta.

Liikkeelle näkyvästä valosta

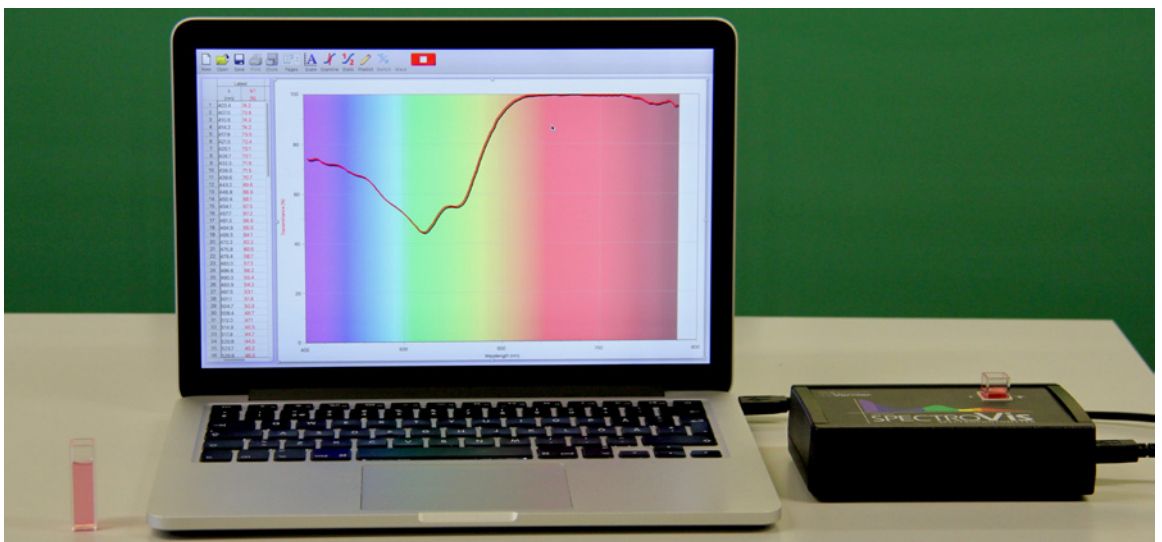
Lukio opetuksessa spektroskopian opiskelu kannattaa mielestämme aloittaa näkyvän valon spektroskopiasta eli spektrofotometriasta. Näkyvän valon voimme aistia omilla silmillämme ja se on opiskelijoille arkipäiväinen säteilyn muoto. Spektrofotometriaa käytetään nykyaikaisessa tutkimuksessa etenkin kvantitatiiviseen analyysiin eli pitoisuuksien määrittämiseen. Se on myös spektroskopian osa-alue, joka on helppo sitoa lukion kemian muihin sisältöihin. Spektrofotometriset mittaukset ovat mainio tilaisuus harjoitella lukion opetussuunnitelmassa mainittuja sisältöjä, kuten liuosten valmistamista, laimentamista ja ainemäärän laskemista. Koska toisen kurssin keskeisenä tavoitteena

mainitaan vielä taito tutkia kokeellisesti “ainemäärään ja pitoisuuteen liittyviä ilmiöitä”, spektrofotometrinen menetelmien käyttö kvantitatiivisiin analyyseihin vaikuttaa varsin hyvin perustellulta.

Värien tutkiminen on yksi konkreettisimmista tavoista aloittaa spektroskopian käsittely. Olemme käyttäneet mittauksiin esimerkiksi elintarvikkevärejä ja värikkäiden suolojen kuten kuparisulfaatin vesiliuoksia. Useimmissa spektrofotometrin käyttöön tarkoitetuissa ohjelmissa (esim. LoggerPro) näkyvän valon spektrin tarkastelu on havainnollista, koska ohjelma värittää kuvaajan valmiiksi kyseisen aallonpituusalueen värin mukaan (**Kuva 2**). Kuvaajasta on siten helppo nähdä absorptio aallonpituusalueittain. Ymmärryksen tukemiseksi spektrofotometri kannattaa ensi alkuun säätää mittaamaan transmittanssia eli läpäisysuhdetta, joka on absorbanssia helpompi ymmärtää. Spektrin tulkinta kannattaa kokemuksemme mukaan aloittaa keskustelemalla miten subtraktiivinen eli valoisuutta vähentävä värinmuodostus toimii. Erivärisiä liuoksia mittaamalla opiskelijat oppivat näkemään yhteyden värin ja spektrin välillä.

Kohti kvantitatiivisuutta

Vaikka näytteen väri ja sen näkyvän valon spektri on kullekin aineelle tunnusomainen, näkyvän valon alueen spektrofotometria sopii lähinnä vain puhtaiden ja värikkäiden aineiden tunnistamiseen. Värien tutkimisen jälkeen onkin järkevää lähteä miettimään, mitä muuta spektrin avulla voitaisiin määrittää.



Kuva: Veli-Matti Vesterinen

Kuva 2. Transmittanssin mittaamista spektrofotometrillä. Näkyvän valon alueella tapahtuvat elektroniset siirtymät on helppo havainnoida paljaalla silmällä – ne näkyvät värinä. Kuvan vaaleanpunainen liuos absorboi pääosin vihreää ja sinistä valoa.

On melko intuitiivista todeta, että mitä enemmän värikästä ainetta liuos sisältää, sitä tummempaa se on. Eli konsentraation noustessa aine absorboi enemmän säteilyä ja konsentraation laskiessa se puolestaan absorboi sitä vähemmän. Olemme havainnollistaneet tätä laimentamalla määräsuhteessa alkuperäistä näytettä ja mittaa-

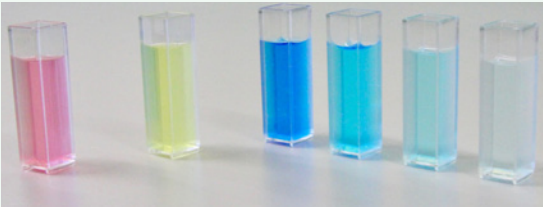
malla laimennoksia spektrofotometrillä. Oppilaat huomaavat pian, että transmittanssi pienenee, mutta ei laimennoksen suhteessa.

Absorbanssin ja transmittanssin logaritmisien yhteyden selittämiseksi olemme ohjanneet opiskelijat pohtimaan tilannetta, jossa valonsäde läpäisisi kaksi kyvetiä yhden sijaan. Jos ensimmäisessä kyvetissä

Tutkimuksellisia aktiviteetteja

Miten värit syntyvät?

Tutustutaan absorptioon mittaamalla väriliuoksia spektrofotometrillä.



Kuva: Veli-Matti Vestinen

Lego-spektrofotometri

Mielenkiintoisen lisän opetukseen saa määrittämällä absorbanssin itse rakennetulla spektrofotometrillä (Kuva 3). Jos koululta löytyy virtalähde, johtoja ja jännitemittari, tarvittavat ledit, Lego-palat ja kyvetin saa muutamalla eurolla.

Energijuoman kofeiinipitoisuus

Energijuoman kofeiinipitoisuus voidaan määrittää UV-VIS-spektrometrillä. Työ on mahdollista toteuttaa esimerkiksi alueellisten LUMA-keskusten tiedeluokissa.

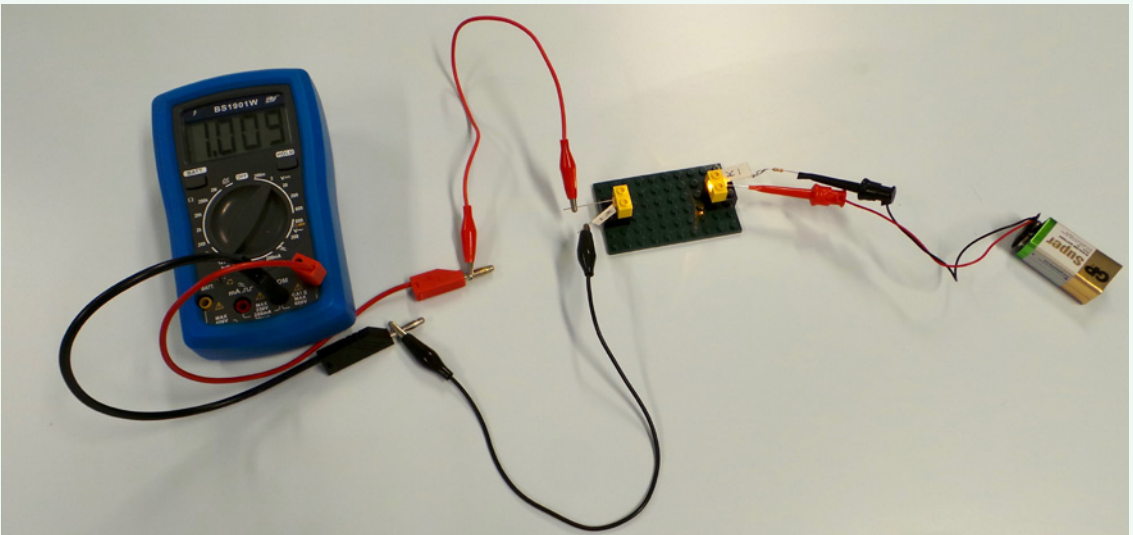
Kasvihuonekaasut

Tutkimuksellisessa tiedonhakutehtävässä tutustutaan ilmastonmuutoksen mekanismiin tutkimalla ilmakehän kaasujen IR-spektrejä.

Tuntemattoman molekyylin määrittäminen

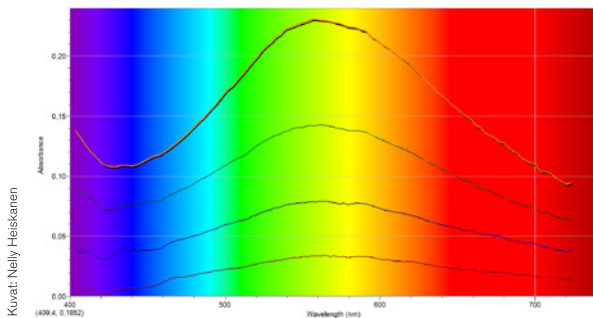
Tuntemattoman yhdisteen jäljille päästään määrittämällä empiirinen kaava polttoanalyysilaskulla, molekyylikaava massaspektrometrillä ja funktionaaliset ryhmät IR-spektrometrillä.

Aktiviteettien yksityiskohtaisempi kuvaus: <http://luma.utu.fi/kemia>

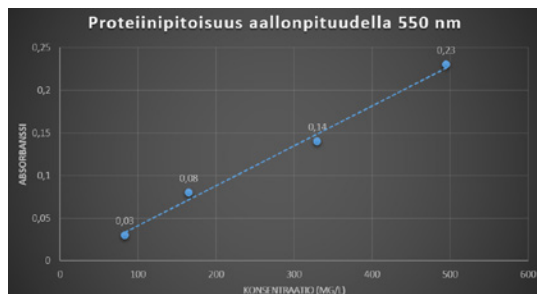


Kuva: Nelly Heiskanen

Kuva 3. Spektrofotometrin voi tehdä myös itse. Rakentamiseen tarvittavat virtalähteen, eri värisiä led-lamppuja valonlähteeksi ja detektoriksi, kyvetin, muutamia lego-paloja alustaksi sekä jännitemittarin. Ohjeen yksityiskohtaisempi kuvaus: <http://luma.utu.fi/kemia>



Kuvat: Nelly Heiskanen



Kuva 4. Absorbanssin ja konsentraation suhde on lineaarinen. Tunnetun aineen pitoisuus voidaan määrittää mittaamalla sen ja vertailuliuosten absorbanssit. Konsentraation saa luettua suoraan kuvaajalta.

oleva näyte absorboi valon intensiteetistä puolet, toinen absorboi jäljelle jääneistä fotoneista puolet ja jäljelle jää neljäsosa valon intensiteetistä. Jos yhden kyvetin transmittanssi on kymmenen prosenttia, kahden kyvetin transmittanssi on samalla päätteilyllä vain prosentti. Läpi pääsevän valon voimakkuus pienenee siis eksponentiaalisesti absorboivan aineen määrän kasvaessa. Tästä syystä absorption määrää kannattaa kuvata absorbanssilla, joka kertoo logaritmisuhteen näytteen läpäisseen säteilytehon ja lähetetyn eli alkuperäisen valon säteilytehon välillä.

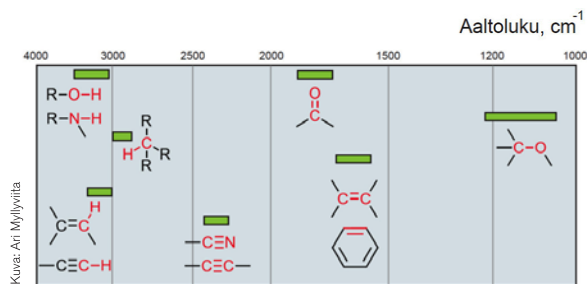
Kun opiskelijat tarkastelevat eri laimennosten absorbanssia, he huomaavat yleensä nopeasti, että absorbanssi on suoraan verrannollinen väriaineen pitoisuuteen. Beerin ja Lambertin laki voidaan tässä vaiheessa esittää yhtälöllä $A = \epsilon bc$, jossa ϵ on aineen molaarinen absorptiokerroin, b säteilyn liuoksessa kulkema matka ja c aineen konsentraatio. Olettamalla ϵ ja b vakioiksi, voidaan standardiliuoksista mitattuihin absorbansseihin sovittaa suora. Tämän suoran yhtälöstä ja näytteen absorbanssista voidaan sitten helposti laskea tuntemattoman näytteen pitoisuus.

Laajennetaan aallonpituusalueita

Kun spektroskopian peruseriaatteet on opittu näkyvän valon spektrin kautta, voidaan siirtyä muille aallonpituusalueille. UV-spektrometrin avulla voidaan määrittää monien värittömien eli näkyvää valoa absorboimattomien aineiden pitoisuuksia. UV-alueen spektristä olemme oppilastyönä mitanneet esimerkiksi kofeiinin määrää energiajuomissa.

IR-spektroskopia puolestaan kertoo tutkittavan aineen molekyylien värähtely- ja pyörimistilojen muutoksista, joiden kautta voidaan analysoida yhdisteen rakennetta jo hiukan yksityiskohtaisemmin. IR-spektrien tulkinta perustuu sille, että orgaanisten yhdisteiden sidoksilla on värähtelytiloja juuri niille tyypillisellä aallonpituusalueella. Tietyn alueen absorptiopiikeistä voidaan tunnistaa analysoitavan yhdisteen sidostyyppisiä sekä funktionaalisia ryhmiä. Yleensä IR-spektreissä absorption määrä kuvataan transmittanssina ja aallonpituus aaltolukuina. Aaltoluku on aallonpituuden käänteisarvo, ja sen yksikkö on $1/\text{cm}$ eli cm^{-1} (**Kuva 5**). Useimmat orgaanisten yhdisteiden funktionaalisten ryhmien absorptiopiikit osuvat välille $4000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Puhtaalla aineella on sille tyypillinen IR-spektri ja yhdiste voidaan usein tunnistaa vertaamalla mitattua spektriä spektrikirjastosta löytyvään standardispektriin. Jos oppilailla ei ole mahdollisuutta tehdä omia mittauksia, verkon spektrikirjastoja voi hyödyntää myös spektrin tulkinnan harjoittelussa.

IR-spektrejä käytetään jonkin verran myös määrällisiin analyyseihin. Mielestämme erityisen mielenkiintoinen ja ajankohtainen IR-spektrometrian soveltamiskohde on ilmakehän ja sen kasvihuonekaasujen tutkiminen. ■



Kuva: Ari Myllyvirtä

Kuva 5. Sidoksia ja niille tyypillisiä absorptiopiikkien aaltolukualueita.