

**ELINYMPÄRISTÖÖN LIITTYVÄ ANALYTIikka
YLIOPISTO-OPETUKSESSA**

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Opettajankoulutus
22.10.2014
Lassi Korhonen

TIIVISTELMÄ

Tutkielmassa käydään läpi vesianalyysin vaiheita sekä menetelmiä, ja niitä tarkastellaan yliopisto-opintoihin soveltuvuuden pohjalta. Tämän lisäksi työssä esitellään projektioppimisen menetelmä, jota tarkastellaan opetuksen ja oppimisen lähtökohdista. Tutkielman pohjalta luotiin projektioppimiseen pohjautuva analyyttisen kemian laboratoriotyö, jonka toteutus vastaa Jyväskylän yliopiston LuK-tutkinnossa asetettuihin tieteen opetuksen ja oppimisen tavoitteisiin. Näiden tavoitteiden täyttymistä arvioidaan muissa yliopistoissa toteutettujen projektioppimistutkimusten tulosten pohjalta. Näin saadaan selkeä käsitys siitä, mihin oppimistuloksiin oikein toteutetun projektiopetuksen avulla voidaan päästä. Samalla saadaan myös tietoa siitä, miten projektioppimisen käytöllä voidaan vaikuttaa positiivisesti työelämässä tarvittavien sosiaalisten taitojen kehittymiseen, oman alan tutkimuksen seuraamiseen, työryhmätyöskentelyyn, konsultointiin sekä omien tutkimustulosten arviointiin, raportointiin ja esittämiseen. Näiden taitojen harjoittaminen on aiemmin jäänyt liian vähälle huomiolle, koska opiskelijat eivät ole saaneet tehdä itsenäisiä ratkaisuja annettujen tutkimusongelmien selvittämiseksi yksilötyöskentelyn ja valmiiden työohjeiden vuoksi.¹

ESIPUHE

Tämä Pro gradu -tutkielma on tehty Jyväskylän yliopistossa kemian laitoksella, vuosien 2013 - 2014 välisenä aikana. Työn ohjaajina toimivat kemian laitoksen johtaja professori Jan Lundell ja kemian laitoksen varajohtaja dosentti Rose Matilainen. Tutkielman tarkastajina toimivat Jan Lundell ja yliopistonlehtori Jari Konu.

Haluan kiittää ohjaajiani asiantuntevista neuvoista, opastuksesta ja palautteesta. Haluan kiittää myös vanhempiani monipuolisesta tuesta menneiden opiskeluvuosien aikana ja kavereitani virkistävästä seurasta opiskelukiireiden alla.

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ.....	II
ESIPUHE.....	III
SISÄLLYS	IV
1 JOHDANTO	1
1.1 Veden tutkimus	1
2 VESIANALYTIikka - NÄYTE	6
2.1 Taustaa	6
2.2 Näytteenotto.....	8
2.2.1 Näytteenottosuunnitelma	8
2.2.2 Näytteenottopaikka ja aika.....	9
2.2.3 Näytteenottometodit	11
2.2.4 Näytepullot	13
2.2.5 Näytteenottimet	14
2.2.6 Näytteen kestäväointi ja säilytys	21
3 VESIANALYTIikka - ANALYYSIMENETELMÄT	24
3.1 Analyysimenetelmät	24
3.2 Atomispektroskopia.....	26
3.2.1 Atomiabsorbtiiospektroskopia.....	26
3.2.2 Atomiemissiospektroskopia	33
3.2.3 UV/Vis-spektroskopia	39
3.3 Elektroanalyttiset menetelmät.....	42
3.3.1 Vertailuelektrodit eli referenssielektrodit	44
3.3.2 Työelektrodit eli indikaattorielektrodit	46
3.4 Titrimetria.....	50
3.4.1 Happo-emäs-titraus.....	52
3.4.2 Kompleksometrinen titraus.....	56
3.4.3 Redox-titraus	59
3.4.4 Jodometrinen titraus.....	62
3.4.5 Saostustitraus.....	64
4 ANALYTTISEN KEMIAN OPETTAMINEN YLIOPISTOSSA	67
4.1 Taustaa	67
4.2 Projektioppiminen.....	68
4.2.1 Projektioppimisen määritelmä.....	70
4.2.2 Projektioppimisen suunnittelu	70
4.2.3 Ohjaajan rooli projektioppimisessa	71
4.2.4 Oppijan rooli projektioppimisessa	74
4.2.5 Projektioppimisen ongelmakohdat	75
4.2.6 Projektioppimisen arviointi.....	77

5	TUTKIMUKSEN TOTEUTUS	80
5.1	Tutkimuksen tausta	80
5.2	Tutkimuksen tavoitteet.....	81
6	PROJEKTIOPETUKSELLINEN VESIANALYTIikka YLIOPISTO-OPETUKSESSA	83
6.1	Taustaa	83
6.2	Analyyttisen kemian oppimistavoitteet LuK-tutkinnossa	84
6.2.1	Kemian LuK-tutkinnon tieteelliset osaamistavoitteet	85
6.2.2	Kemian LuK-tutkinnon sisällölliset osaamistavoitteet	86
6.2.3	Analyyttisen kemian työt KEMA210 -kurssin osaamistavoitteet ..	89
6.3	Laboratoriotyökurssin opetusmenetelmän valinta	89
6.4	Projektioppimiseen pohjautuva laboratoriotyö	91
6.4.1	Projektin suoritus	93
6.4.2	Projektiryhmän toiminta.....	94
6.4.3	Projektin ohjaajan toiminta.....	95
6.4.4	Laboratoriotyön tutkimustehtävä	95
6.4.5	Kurssin suorittaminen, arvostelu ja arviointi	96
7	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	99
7.1	Opinnäyte- ja laboratoriotyön sisällölliset valinnat	99
7.2	Tutkimuksen jatkaminen	100
7.2.1	Tutkimusmenetelmät	101
7.2.2	Tutkimuksen luotettavuus	102
	LÄHTEET	104
	LIITTEET	111

1 JOHDANTO

1.1 Veden tutkimus

Suomalainen käyttää kotitalousvettä 90 - 270 litraa päivässä ja jokaisen suomalaisen päiväkohtainen kulutus on keskimäärin 155 litraa puhdasta vettä.² Jotta näin suuria määriä puhdasta juomakelpoista vettä riittäisi jokaiselle kulutettavaksi, täytyy vettä pystyä tutkimaan ja veden laatua tarkkailemaan. Tämän lisäksi veden laadulle, sen käyttötarkoituksesta riippuen, täytyy olla luokitusrajat. Veden luokitusrajat määräytyvät sen mukaan, mihin vettä käytetään. Rajat vaihtelevat suuresti eri aineille vertailtaessa esimerkiksi tehtaan päästövesien maksimirajoja ja talousveden maksimirajoja. Käyttötavasta riippumatta Suomessa on säädetty kaikille vesille kelpoisuusrajat eli veden laatuvaatimukset, olipa kyse sitten uimavedestä tai puutarhan kasteluvedestä.³ Tällainen edistyksellinen, tulevaisuuteen tähtäävä vesien ja vesistöjen valvominen on suomen lakien alaista ja tarpeellista, esimerkiksi luonnonsuojelun ja koko ajan vähentyvän puhtaan pohjaveden vuoksi.

Vedestä kemiallisia aineita tutkittaessa on tärkeä tietää, miksi juuri kyseistä ainetta halutaan tutkia. Tutkittavilla aineilla saattaa olla veteen niin esteettisiä kuin mikrobiologisia vaikutuksia.⁴ Esimerkiksi kaliumpermanganaatti (KMnO_4) lisää vedessä tapahtuvaa bakteerikasvua. Yleisimmät vedestä tutkittavat bakteerit ovat koli- ja streptokokkibakteerit. Alumiinin (Al), kuparin (Cu),

mangaanin (Mn) ja raudan (Fe) on havaittu vaikuttavan veden ulkonäköön. Alumiini aiheuttaa veteen samentumaa, kupari turkoosin värin, mangaani mustan ja rauta ruskean. Tämän lisäksi typpiyhdisteet (sisältävät esimerkiksi NO_3^- tai NO_2^- -ioneja), sinkki (Zn), mangaani, rauta ja kupari aiheuttavat maku- ja hajuhaittoja etenkin lämpimässä vedessä. Veden suolainen maku on yleensä peräisin kloridi-ionista (Cl^-), minkä lisäksi kloridi lisää veden korroosioivaa vaikutusta sulfaatti-ionin (SO_4^-) ohella. Korroosiota vähentäviä aineita ovat esimerkiksi veten liuenneet emäksiset karbonaatit (CO_3^{2-}) ja kalsium (Ca). Veden korroosiovaikutus on pienimmillään veden pH:n ollessa 6,5 – 9,5.

Kotitalousveden tilan ajoittaiseen tarkastamiseen vaikuttavat monet asiat. Normaalisti veden laatua tutkitaan, kun odotetaan perheelisäystä, vedenkäsittelylaitteita (pumput, varaajat, putkistot, jne.) hankittaessa tai uusittaessa, havaittaessa pesutilojen kalusteissa tai pinnoissa värjäytymiä sekä veden maun, hajun tai ulkonäön epäilyttäessä. Näiden asioiden lisäksi kotitalousveden tila tulee tarkastaa kolmen vuoden välein rutiinitarkastuksella ja kuuden vuoden välein laajennetulla rutiinitarkastuksella, jos kotitaloudessa (esimerkiksi kesämökki) käytetään kaivovettä pääasiallisena käyttövetenä.⁵ Normaalisissa rutiinitarkastuksessa tutkitaan veden pH, väri, sameus, sähkönjohtavuus ja permanganaattiluku. Laajennetussa rutiinitutkimuksessa tutkitaan edellisten lisäksi myös veden kovuus, alkaliteetti, typpiyhdisteet, happi, rauta, mangaani, kloridi ja fluoridi sekä porakaivoista lisäksi radon ja arseeni. Kaikille vedestä määritettäville aineille on säädetty lakisääteisesti, veden käyttötarkoituksesta riippuen, luokitus- ja suositusrajat (Taulukot 1 ja 2).

Taulukko 1. Sosiaali- ja terveysministeriön asettamat kotitalousveden laatuvaatimusrajat eri aineille.⁶

Aine	Enimmäispitoisuus
Antimoni	5,0 µg/l
Arseeni	10 µg/l
Bentseeni	1,0 µg/l
Bentso(a)pyreeni	0,010 µg/l
Boori	1,0 mg/l
Bromaatti	10 µg/l
Kadmium	5,0 µg/l
Kromi	50 µg/l
Kupari	2,0 mg/l
Syanidit	50 µg/l
Fluoridi	1,5 mg/l
Lyijy	10 µg/l
Elohopea	1,0 µg/l
Nikkeli	20 µg/l
Nitraatti (NO ₃ ⁻)	50 mg/l
Nitraattityppi (NO ₃ -N)	11,0 mg/l
Nitriitti (NO ₂ ⁻)	0,5 mg/l
Nitriittityppi (NO ₂ -N)	0,15 mg/l
Seleeni	10 µg/l
Vinyylikloridi	0,50 µg/l
Kloorifenolit yhteensä	10 µg/l
Polysykliset aromaattiset hiilivedyt	0,10 µg/l

Taulukko 2. Sosiaali- ja terveysministeriön asettamat kotitalousveden laatusuositusrajat eri aineille.⁶

Aine	Enimmäispitoisuus
Alumiini	200 µg/l
Ammonium (NH ₄ ⁺)	0,50 mg/l
Ammonium (NH ₄ -N)	0,40 mg/l
Kloridi	250 mg/l
Mangaani	50 µg/l
Rauta	200 µg/l
Sulfaatti	250 mg/l
Natrium	200 mg/l
Hapettuvuus (COD _{Mn} -O ₂)	5,0 mg/l
Tritium	100 bequerel/l
pH	6,5 - 9,5
Sähkönjohtavuus	alle 2500 µS/cm
Sameus	käyttäjien hyväksyttävissä
Väri	ei epätavallisia muutoksia
Haju ja maku	ei epätavallisia muutoksia
Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC)	ei epätavallisia muutoksia

Veden laadun tarkkailu ja kemiallisten aineiden tutkiminen vedestä luokitellaan kuuluvan osaksi analyttistä kemiaa. Veden laadun tutkiminen on tosielämän ongelma, jolloin aiheena sen pääpiirteet vastaavat nykyisen kemian opetuksen lähtökohtia.⁷ Vesi on kaikille ihmisille tuttu käsite arjesta ja erityisesti puhdas vesi on jokaiselle elintärkeää. Ihmiset erottavat käsitteinä puhtaan juomaveden ja järviveden eron, jolloin esimerkiksi järviveden tutkiminen ja siitä löytyvien vierasaineiden vertailu puhtaan veden vierasaineisiin on oppijalle aiheena mielekäs ja lähellä jokapäiväistä arkea.¹

Vesi tutkimusaiheena on myös monipuolinen, koska ennen varsinaista laboratoriossa suoritettavaa veden analyysivaihetta täytyy tutkijan noutaa tutkittava näyte työpisteensä ulkopuolelta.¹ Tällöin hän joutuu harjoittamaan näytteenottoon liittyviä teknisiä taitoja, jonka jälkeen näytteen kerääjä joutuu

esikäsittelemään näytteen. Esikäsitteilyyn kuuluvat muun muassa näytteen kestäväointi, kuljetus, suodatus, säilytys ja jakaminen rinnakkaisnäytteisiin. Yliopistoissa suoritetuissa vesiprojekteissa näytteenottoa on pidetty erityisen mielekkäänä osana tutkimusta.⁸ Prosessina vesinäytteen analysointiin sisältyy useita vaiheita, jotka täytyy suunnitella huolella.^{9,10} Tällaisen tutkimusaiheen kohdalla on hyvä mahdollisuus käyttää yksilötyöskentelyn sijasta esimerkiksi ryhmätyöskentelyä.¹¹ Aihe on myös niin laaja, että tutkimusryhmä voi suunnitella työskentelynsä etenemisen vaihe vaiheelta. Tällöin ryhmällä on mahdollisuus laatia oikea tutkimussuunnitelma aikatauluineen ja työtapoineen. Tällaisen ryhmätyöskentelyä ja oppijan itsenäisiä valintoja tukevan mallin oppimiseen tarjoaa esimerkiksi projektioppiminen.⁷ Se on oppimisen malli, joka tarjoaa oppijoille vapauden hankkia itse työskentelyssä tarvittavat tiedot sekä päättää omista työtavoistaan ja aikatauluistaan, samalla kunnioittaen ryhmätyöskentelyn periaatteita.

2 VESIANALYTIKKA - NÄYTE

2.1 Taustaa

Suomessa aloitettiin ensimmäiset hydrologiset seurannat ja tutkimukset 1800-luvun puolivälissä. Ensimmäisenä vesistöön liittyvänä tutkimuksena pidetään Saimaalla vuonna 1847 aloitettua veden korkeuden seuranta.⁹ Hydrologiset seurannat lisääntyivät ja kehittyivät ripeästi 1900-luvun alussa. Vesistötutkimuksen laajenemista ja kehittymistä nopeutti vuoden 1899 suurtulva, jonka seuraamuksena perustettiin vuonna 1908 Hydrografinen toimisto. Toimiston tehtävänä oli kehittää ja suorittaa hydrografista tutkimustoimintaa tieteellisellä pohjalla.¹² Tutkimusten oli vastattava maan luonnonolojen edellyttämiin tarpeisiin.

Sotien päätyttyä Suomessa havahduttiin nopeasti lisääntyvään vesien saastumiseen. Tämä sai aikaan kasvavan tutkimushankkeiden tarpeen. Hydrologiset tutkimukset organisoituivat vähitellen. 1950-luvulle asti vesistöihin liittyvät tutkimukset suoritettiin lähes täysin yliopistoissa, joissa tutkijat itse suorittivat tutkimuksen aina näytteenottoa, analysointia ja raportointia myöten.

Elinkeinoelämän elvyttyä ja monipuolistuttua 1960-luvulta lähtien vesi- ja vesistötutkimukset lisääntyivät merkittävästi. Uudistuneet tutkimus- ja

seurantavelvoitteet tulivat voimaan vuonna 1962 uuden vesilainsäädännön myötä. Tällöin aloitettiin tarkkailemaan vesistöjä ja jätevesiä lain edellyttämien voimin ”velvoitetarkkailujen” nimissä.

Koko Suomen kattavat vesistöjen luokittelut pintaveden laadulle aloitettiin 1970-luvulla. Tuolloin kartoitukset olivat suunnattu erityisesti vesistönsuojelun tarpeisiin, vesistöjä koskevan päätöksenteon tueksi.³ Suomen liittyttyä Euroopan unioniin vuonna 1995 jäsenmailta ei vielä vaadittu erityisten veden laatukriteerien käyttöönottoa. Vuonna 1999 Ympäristöministeriö toimeenpani asiantuntijaryhmän vesistöjen ekologisen tilan luokittelun kehittämiseksi. Vuosina 1999–2005 Maa- ja Metsätalousministeriö rahoitti useita vesistöjen tilan tutkimukseen keskittyviä hankkeita. Vuodesta 2005 lähtien Suomen vesistöt on jaettu EU:n vesipolitiikan puitedirektiivin saattamana vesienhoitoalueisiin. Suomi esitti ensimmäisen kerran vuonna 2009 pintavesien ekologiseen luokitteluun pohjautuvan vesienhoitoalueiden hoitosuunnitelman. Nykyisin Suomessa on käytössä EU:n puitedirektiivin edellyttämänä vesistöjen biologisen tilan luokittelukriteerit. Tähän luokitteluun kuuluvat sekä biologisten laatutekijöiden tutkiminen että fysikaalis-kemiallisten olojen seuranta.

Näytteenottomenetelmät ja käytännöt ovat kehittyneet huomattavasti kuluneiden vuosien aikana.⁹ Näytteiden luotettavuus on lisääntynyt näytteenottajien ammattitaidon kehittyessä. Euroopan unionin direktiivien saattamana näytteidenoton ja näytteiden käsittelyn vaatimukset ovat yhdenmukaistuneet ja niiden laadullinen taso on parantunut. Tämä on johtanut kansainvälisten näytteenostostandardien kehittymiseen ja käyttöönottoon. Tästä huolimatta näytteenoton onnistumisen sekä analyysin tarkkuuden ja täten myös sen luotettavuuden ratkaisee edelleen näytteenottajan ammattitaito.

2.2 Näytteenotto

Näytteenotolla tarkoitetaan tietyn yksityishenkilön, yrityksen tai laitoksen nimissä suoritettua näytteenottokertaa tietyltä paikalta tietyinä aikana päivästä.¹³ Vesistöistä joudutaan ottamaan vesinäytteitä, koska koko vesistöä kuvaavaa kartoitusta ei voida muilla tavoin suorittaa.¹⁴ Pintavesien fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia määritettäessä näytteitä otetaan yleensä useista erimittauspaikoista ja useilta eri syvyyksiltä.¹⁰ Kerättävät näytemäärät ovat tilavuuksiltaan suhteutettuja kuljetusmahdollisuuksiin, mutta pääasiassa voidaan todeta näytemäärien sijoittuvan sadoista millilitroista muutamaa litraan.¹⁵ Nykyaikaiset analyysimenetelmät ovat menneet kehityksessään näytteenoton ja näytteenkäsittelyn edelle.¹⁶ Tietokonepohjaisten analyysimenetelmien tulokset ovat erittäin tarkkoja. Aineiden määrittäykseen tarvitaan ainoastaan pieniä määriä näytettä, jolloin näytteen puhtauden merkitys korostuu. Tulokset kärsivätkin suurimmaksi osaksi näytteenoton ja sen jälkeisen näytteenkäsittelyn huonosta suunnittelusta tai toteutuksesta.^{15, 17} Tämä voi johtaa pahimmassa tapauksessa koko tutkimuksen keskeisimmäksi virhelähteeksi.¹⁸

2.2.1 Näytteenottosuunnitelma

Vesianalyysiä suunniteltaessa täytyy ennen näytteenottoa päättää, mitä aineita näytteistä tutkitaan.^{15,16,19} Tämä määrittää käytettävät näytteenotto- ja näytteenkäsittelymenetelmät sekä näytteen säilytykseen liittyvät kemialliset ja fysiologiset menetelmät. Näytteenottosuunnitelma on siis yksityiskohtainen luonnos, minkä mukaan kukin näyte otetaan. Näytteenottoaika, -paikka, näytteenotin, näyteasiat, näytteenottaja, näytteenottomenetelmät ja näytteen säilytys sekä kestäväintä sisältyvät näytteenottosuunnitelmaan. Suunnitelmalla pyritään edistämään näytteestä kerättävän tiedon edustavuutta ja ehkäisemään näytteen mahdollista kontaminaatiota, väärään vuodenaikaan tehtyä mittausta

tai analyysin kannalta tutkittavien aineiden haitallisia reaktioita muiden aineiden kanssa.¹⁶

Ennen näytteenottosuunnitelman laatimista on hyvä tutustua näytteenottoalueeseen ja selvittää, onko alueelta aiemmin otettu vesinäytteitä.¹⁰ Normaalisti alueelta kerättäviin tietoihin kuuluvat aiemmin suoritettut näytteenotot, vesistön muoto sekä vesistöä kuormittavat päästöt ja niiden sijainnit.²⁰ Vesinäytteissä aineiden suosituspitoisuudet määräytyvät veden käyttötarkoituksen mukaan. Suosituspitoisuuksiin vaikuttavat lainsäädäntö ja sen mukaan määräytyvät laatukriteerit.²¹

Näytteenottosuunnitelman laatiminen vaatii aikaa ja paneutumista aiheeseen.^{10,15,19} Näytteenottosuunnitelman laatimiseen sisältyvät seuraavat asiat:

1. Määritettävien aineiden valitseminen
2. Näytteenotto päivämäärä, aika, tapa ja paikka
3. Näytteenotin, sen huoltaminen ja kalibrointi
4. Näytepullot, niiden puhdistus ja huolto sekä näytteiden kestävänti ja säilytys (säilytysaika riippuu tutkittavasta aineesta)
5. Näytteiden käsittely (mahdollinen sekoitus, kuivaus, näytteen valmistelu tiettyä analyysiä varten, ym.)
6. Sekundäärinäytteiden erottaminen primäärinäytteestä
7. Näytteiden merkitseminen ja tulosten kirjaaminen

2.2.2 Näytteenottopaikka ja aika

Vesistöjä ovat kaikki pysyvästi veden peittämät alueet sisämaassa. Vesistöiksi kutsutaan siis kaikkia, niin keinotekoisia kuin luonnollisia avonaisia sisävesialueita tai uomia, lukuun ottamatta noroa, ojaa tai lähettä.²² Vesistö tutkimusta tehdessä näytteenottopaikka tulee valita huolella.¹⁰

Näytteenottopaikkojen määrään ja sijaintiin sekä näytteenoton vuodenaikaan ja näytteenottotapaan vaikuttavat muun muassa näytteistä analysoitavat aineet, vesistön muoto, vesistöä kuormittavien päästöpaikkojen sijainnit, veden lämpötilakerrostuneisuus, veden virtaukset ja veden paikoittainen heterogeenisuus.^{15,18,19} Jos vesinäytteitä tarvitsee ottaa myöhemmin lisää samaa tutkimusta varten, täytyy näytteet kerätä samoista kohdista ja samassa järjestyksessä kuin aiemminkin. Tämän jälkeen näytteet tulee säilöä ja käsitellä samassa järjestyksessä ja samalla tavalla kuin edellisillä kerroilla, jotta näytteiden vertailukelpoisuus säilyy. Tutkimusta varten laadittua näytteenottosuunnitelmaa on siis noudatettava kuten ensimmäisellä näytteenotto ja -käsittelykerralla.

Jos vesistö on muodoltaan symmetrinen niin riittää, kun näytteen ottaa vesistön syvimmästä kohdasta. Jos vesistö on taas epäsymmetrinen, tarvitaan useampi näytteenottopaikka, jotta näytteen edustavuus olisi taattu.²³ Näytteen heterogeenisuuden välttämiseksi, näytteenottopaikka kannattaa valita niin, että veden virtaus on mahdollisimman vähäistä. Ylimääräisten kontaminaatiolähteiden välttämiseksi vesinäytteenotossa tulisi välttää vesistön pohjan (1 m), rannan, metalliosien (sillat, putket, palkit) ja kanaalien läheisyyttä.^{10,19}

Vedessä on tiettyjä aineita, joiden pitoisuus vaihtelee päivänajan, vuodenajan, lämpötilakerrostuneisuuden ja veden syvyyden mukaan. Tällaisia aineita ovat esimerkiksi kalsiumionit (Ca^{2+}) ja happimolekyylit (O_2).^{10,16} Liian nopea näytteenotto voi myös häiritä esimerkiksi hapen määrää näytteessä. Tällainen menettely heijastuu lopulta systemaattisena tai karkeana virheenä analyysituloksissa. Jotta hetkittäiset veden konsentraatioerot voitaisiin ehkäistä mittausta tehdessä, täytyy tuntea tutkittavat aineet ja niiden ominaisuudet vedessä. Osaan aineiden konsentraatioista voidaan vaikuttaa myös eri näytteenottomenetelmillä, vaikka näytteenotto-olosuhteet eivät näytteenottohetkellä olisikaan optimaaliset.

2.2.3 Näytteenottometodit

Erilaisia näytteenottotapoja on useita erilaisia ja osassa tavoista yhdistyy useampi näytteenottomenetelmä. Näytteenottotapa valitaan yleensä sen mukaan, mitä aineita tutkimuksessa analysoidaan, millaiset ovat vesistön sen hetkiset vesiolosuhteet, paljonko tutkimukseen on käytettävissä aikaa ja mikä on tutkimuksen budjetti.^{15,18,23} Useimmiten näytteenotossa käytettäviin, tavanomaisiin näytteenottomenetelmiin lukeutuvat paikkanäytteet, kokoomanäytteet ja sarjanäytteet.

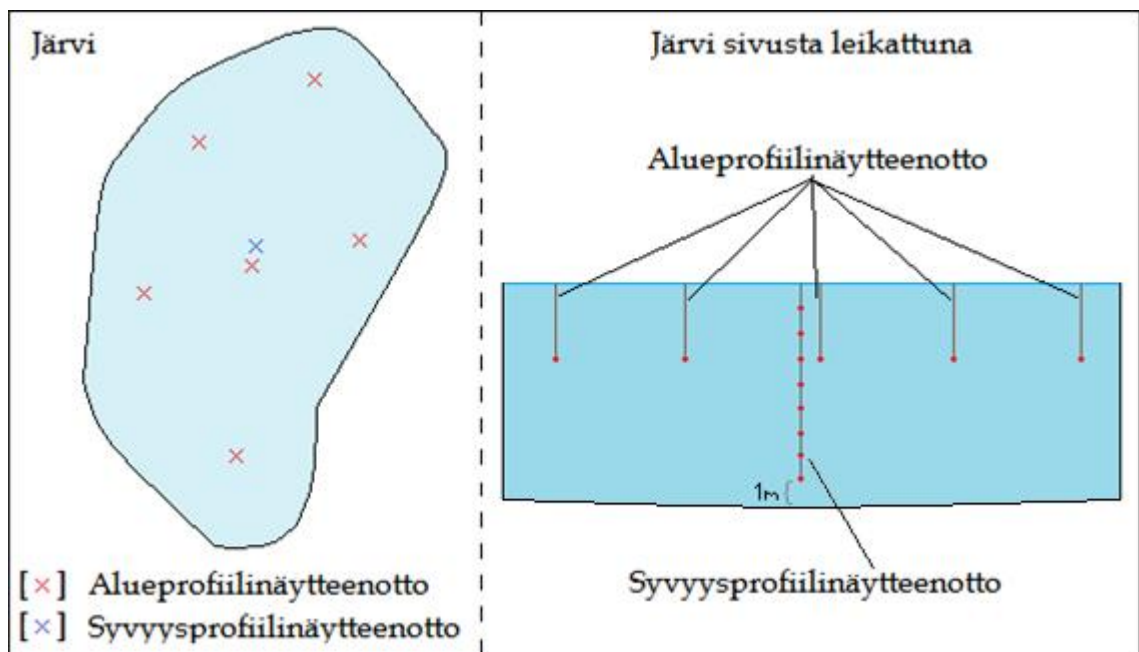
Paikkanäyte on yksittäinen näyte, joka otetaan ennalta määrätyltä paikalta, valitulta syvyydeltä, tiettyyn päivän ja vuoden aikaan.²³ Paikkanäytteiden heikkoutena on, että niistä käy ilmi analysoitaessa vain yksi hetkellinen tilanne vedessä, joka vallitsee ajallisesti näytteenoton hetkellä tietyssä paikassa ja syvyydessä. Nykyisin paikkanäytteet ovat kuitenkin yleisin näytteenottomenetelmä seisovan vesistön analyyseissä.¹⁵

Kokoomanäytteet ovat kahden tai useamman paikkanäytteen yhdistelmänäytteitä.²³ Vettä voidaan tutkia usealta eri paikalta useista eri syvyyksistä. Erilliset paikkanäytteet voidaan yhdistää näytteiden keruun jälkeen yhdeksi kokoomanäytteeksi. Kokoomanäytteet antavat edustavamman kuvan vesistön kokonaistilasta kuin yksittäinen paikkanäyte. Kokoomanäytteen analysointikulut ovat suhteessa pienemmät ja siitä suoritettavan analyysin tulokset ovat totuudenmukaisempia kuin yksittäisen paikkanäytteen.¹⁸

Sarjanäytteenotto jakautuu kahteen osaan - syvyysprofiilinäytteenottoon ja alueprofiilinäytteenottoon.^{18,23} Syvyysprofiilinäytteenotossa otetaan kaksi tai useampia näytteitä tietystä kohdasta vesistöä eri syvyyksiltä (Kuva 1). Lopuksi näytteet yhdistetään normaalin kokoomanäytteen tapaan. Jokaisen näytteen tulee olla samansuuruinen, jotta lopullisen yhdistelmänäytteen luotettavuus säilyy. Syvyysprofiilinäytteenottoa käytetään erityisesti silloin, kun vesistön eri

syvyyksissä esiintyy huomattavaa kerrostuneisuutta. Alueprofiilinäytteenotossa otetaan näytteitä vesistön eri kohdista aina samalta syvyydeltä. Näytteidenoton jälkeen näytteet yhdistetään, kuten kokoomanäytteenotossa. Myös alueprofiilinäytteenotossa yhdistettävien osanäytteiden tulee olla aina samansuuruisia, jotta lopullista yhdistelmänäytettä voidaan pitää edustavana.

Tavanmukaisia näytteenottomenetelmiä käyttäessä saa edustavimman kuvan vesistöstä eri näytteenottometodien yhdistelmällä. Erityisesti syvyysprofiilinäytteenoton ja alueprofiilinäytteenoton yhdistelmällä saadaan tarkan vesistöanalyysin kannalta jo huomattavan paikkansa pitäviä tuloksia vesistön vallitsevasta tilasta.



Kuva 1. Sarjanäytteenotto järvestä. Vasemmanpuoleiseen kuvaan on merkattu näytteenottopaikkoja, joiden lukumäärä eroaa menetelmästä riippuen. Oikeanpuoleiseen kuvaan on havainnollistettu perus ero syvyysprofiilinäytteenoton ja alueprofiilinäytteenoton väliltä. Kuvassa punainen piste kuvaa näytteenoton syvyyttä.

2.2.4 Näytepullot

Näytteenotossa käytettävät tarvikkeet tulee huoltaa ja valmistella aina ennen niiden käyttöä. Ottimet ja pullot pestään fosfaatittomalla pesuaineella. Pesussa käytetään ionivaihdettua vettä. Pesuaine pesun jälkeen astiat pestään vielä laimennetulla (1 mol/l) vetykloridihapolla (HCl) tai laimennetulla (1 mol/l) typpihapolla (HNO₃), minkä jälkeen astiat huuhdellaan ionivaihdetulla vedellä. Näytepulloja täytettäessä tulee pullot huuhdella tutkittavalla vedellä kaksi kertaa, ennen kuin lopullinen näyte jätetään pulloon.^{17,19} Näytepulloja valittaessa tulee aluksi kiinnittää huomiota niiden väriin. Värjättyjä ja läpinäkymättömiä näytepulloja tulee välttää, koska niistä on vaikea havaita milloin ne ovat täysin puhtaita.

Näytteenoton jälkeen kerätty näyte siirretään näytepulloon. Vesinäytteitä otettaessa täytyy tietää, mistä materiaalista valmistettuun näytepulloon mikäkin näyte voidaan sijoittaa. Analysoitavasta aineesta riippuen käytetään joko muovisia tai lasisia näytteensäilytysastioita.^{16,17,19} Näytepullon materiaali tulee valita aina niin, että vedestä analysoitavat aineet reagoisivat mahdollisimman vähän säilytysastiansa kosketuspinnan kanssa. Näytepullojen materiaaleilta muita yleisesti toivottuja ominaisuuksia ovat käytännöllinen koko, helppo saatavuus, edullisuus, hyvä lämmönvaihtelun ja kemikaalien kestävyys, helppo käsiteltävyys sekä hyvä tiiviys ja särkymättömyys. Näytepullojen koko sijoittuu yleensä 100 ml ja 1000 ml välille, mistä 250 ml ja 500 ml ovat yleisimmät koot.^{10,17,21,24}

Näyteastioiden pinnat voivat edistää tiettyjen aineiden reaktioita muiden aineiden kanssa, jolloin näyteastian pinta toimii katalyyttinä. Pinta voi myös aiheuttaa aineen tarttumisen näyteastian pintaan, jolloin puhutaan irreversiibelistä adsorptiosta. Muovisia astioita käytetään yleensä metalli-ioneja tutkittaessa.¹⁶ On havaittu, että polypropyleenistä valmistetut muoviastiat ovat liian hauraita toimiakseen hieman viileämmissä olosuhteissa.¹⁷ Sen vuoksi

niiden käyttöä näytteensäilytyksessä tulee välttää. Hyviksi muoveiksi vesinäytteiden säilytykseen on havaittu polyetyleni (PE), polyetyleeniteraftalaatti (PET), polyvinyylikloridi (PVC) ja polytetrafluorietyleni (PTFE) eli tefloni.¹⁹

Lasisia näytepulloja käytetään yleensä happea (O₂), piitä (Si), metaania (CH₄) ja orgaanisia aineita sisältävien näytteiden säilytykseen.¹⁷ Orgaanisten näytteiden säilytys muoviastiassa altistaa esimerkiksi muovin pehmitteenä käytettävien aineiden, kuten ftalaattiestereiden diffundoitumisen näytteeseen. Tämän kaltaiset aineet toimivat näytteessä sorbentteina eli membraaneina, joihin liuoksessa olevat tutkittavat aineet voivat imeytyä eli absorboitua tai kiinnittyä eli adsorboitua.¹⁶ Vesianalyyseissä käytetään usein "BOD" (Biochemical Oxygen Demand) -hyväksynnän saaneita lasiastioita, jotka ovat tarkoitettu nimensämukaisesti happea sisältävien näytteiden käsittelyyn.¹⁷ Lasin materiaalina käytetään usein borosilikaattia, koska se on lujaa ja kestää hyvin kemikaaleja sekä lämpövaihtelua.

2.2.5 Näytteenottimet

Vesinäytettä otettaessa läheltä veden pintaa voidaan käyttää erityisen näytteenottimen sijasta pelkkää näytepulloa. Tällöin näytepulloon täytyy kiinnittää erillinen teleskooppivarsi (0,65 – 6,00 m), jonka avulla näytepullo saadaan upotettua halutulle syvyydelle mahdollisimman steriilisti (Kuva 2).²⁵ Pitkä teleskooppivarsi mahdollistaa näytteenoton esimerkiksi vesialtaista ja matalilta silloilta. Kun näyte halutaan ottaa syvemältä veden sisäosista, täytyy näytteenottoon käyttää siihen suunniteltuja näytteenottimia. Tällaisia manuaalisia näytteenottimia ovat esimerkiksi Van Dorn -mallinen näytteenotin (Kuva 3)¹⁷, Limnos-näytteenottimet (Kuva 4)¹⁰, Kemmerer-avovesinäytteenottimet (Kuva 5), Teflonnoudin (Kuva 6) ja RST-

kerrosnäytteenotin (Kuva 7). Automatisoituja näytteenottimia ovat esimerkiksi D.C. peristaltic pump, Solinst 410 ja AWS 2002 (kuva 8).^{17,26}



Kuva 2. Teleskooppivarsi näytteenoton apuna.²⁶

Van Dorn -mallista näytteenotinta käytetään vesinäytteen ottamiseen pohjan läheisyydestä, virtaavista vesistä tai virtauksista sekä kerrostuneista vesistä.²⁷ Nykyisin Van Dorn-mallisten näytteenottimien sylinterit on tehty läpinäkyvästä akryylimuovista (polymetyylimetakrylaatista). Sylinterissä on kummassakin päässä automaattisella sulkeutumismekanismilla toimivat tulpat, jotka ovat tehty haponkestävästä "AISI 316" ruostumattomasta teräksestä. Tämän tyyliset näytteenottimet kestävät vaihteluvälillä - 10 - + 60 C° ja normaalit koot ovat kahdesta litrasta viiteen litraan.



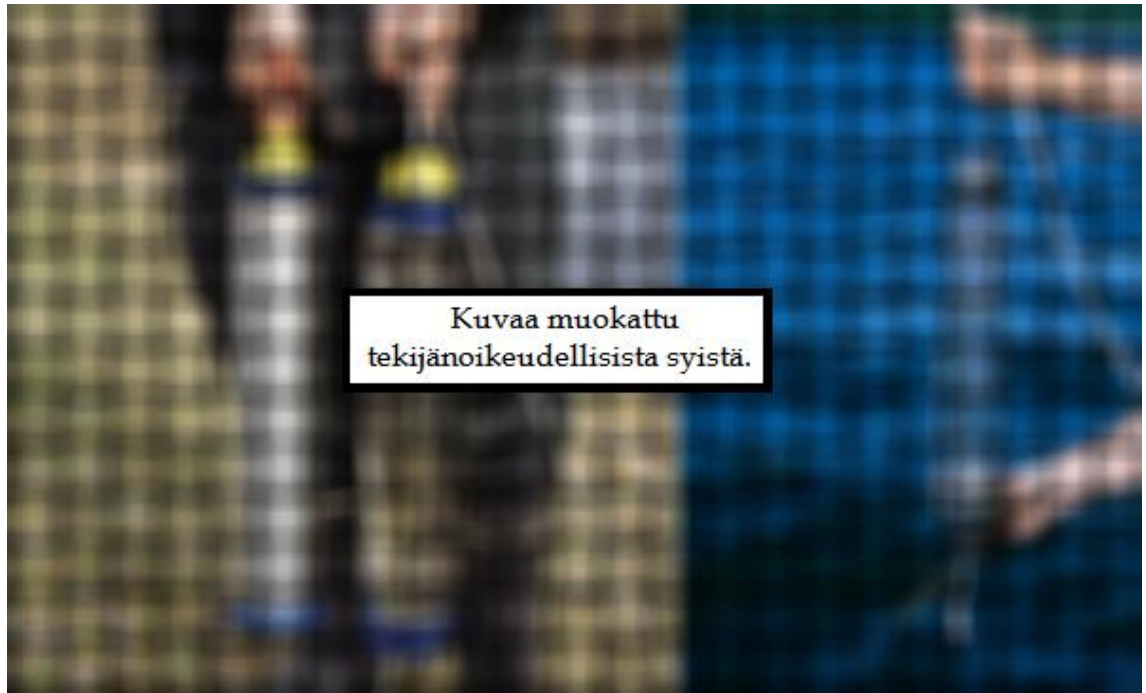
Kuva 3. Van Dorn-mallinen näytteenotin.^{28,29}

Limnos-näytteenottimet ovat Suomessa eniten käytettyjä näytteenottimia. Ne ovat suunniteltu toimimaan vaativissakin näytteenotto-olosuhteissa, kuten pakkasessa. Näytteenottimen nesteeneräyskapseli on suunniteltu siten, että näyte ei joudu lainkaan kosketuksiin metalliosien kanssa. Kapseli sulkeutuu sen molemmista päistä erikseen pudotettavan laukaisupainon avulla. Näytesylinteri on yleensä valmistettu iskunkestävästä polykarbonaattimuovista (PC-muovista) ja näytesylinterin kansi polyasetali- eli polyoksimetyylimuovista (POM-muovista). Näytteenottimen metalliosat ovat valmistettu ruostumattomasta teräksestä (RST).²⁶ Limnos-näytteenottimien tilavuus vaihtelee kahdesta litrasta seitsemään litraan.



Kuva 4. Limnos-näytteenotin.²⁶

Kemmerer-näytteenottimet ovat tarkoitettu ensisijaisesti normaalia vaativampaan näytteenottoon ja ovat suosituin näytteenotin USA:ssa. Tällaiset näytteenottimet toimivat kovassakin pakkasessa ja soveltuvat äärimmäisiin olosuhteisiin myös erilaisten kemikaalien kuljetuksessa. Kemmerer-näytteenottimet kestävät vahvojen happojen ja emästen säilytysastiana aina + 230 C° asti ja sulkeutuvat tiiviisti myös roskaisissa vesissä ja kovassa pakkasessa. Valmistusmateriaaleina käytetään yleensä ruostumatonta terästä tai akryylimuovia. Noutimen pohjatulpat valmistetaan yleensä uretaanista, silikonista tai teflonista. Kemmererin koot vaihtelevat 0,4 litrasta 6,2 litraan.²⁶



Kuva 5. Kemmerer-näytteenotin.^{26,28}

Teflonnoudin on suunniteltu erityisen vaativaan ja kontaminaatio vapaaseen näytteenottoon. Teflonnoudinta voidaan käyttää raskasmetallien näytteenoton lisäksi teollisessa näytteenotossa, jossa näytteenotin joutuu kosketuksiin liuottimien, vahvojen happojen ja emästen sekä muiden syövyttävien kemikaalien kanssa. Teflonnoudimet on valmistettu kauttaaltaan teflonista, mikä takaa noutimen hyvän lämmönkestävyyden. Kun teflonnoudinta verrataan perinteisiin näytteenottimiin, sen ainoana heikkoutena on normaaleista tiivisteistä jäykemmistä teflontiivisteistä johtuva hieman huonompi tiiveys.²⁶ Näytteenottimen tilavuus on 1,2 litraa.



Kuva 6. Teflon-näytteenotin.^{26,30}

RST-kerrosnäytteenotin on nimensä mukaisesti tarkoitettu erityisesti veden kerrosnäytteenottoon. Sen runko on valmistettu ruostumattomasta teräksestä. Näytteenottimen kummassakin päässä on samaan aikaan sulkeutuvat päätytulpat, jotka takaavat edustavan näytteenoton halutusta syvyydestä. Kartiomaiset päätytulpat sulkeutuvat pudotuspainon avulla ja ne on valmistettu polyuretaanista (PUR). RST-näytteenotin luokitellaan erittäin laadukkaaksi ammattimaiseen käyttöön tarkoitetuksi pohjaveden, kaivoveden ja avoveden näytteenottimeksi. Sen näytetilavuus on 650 ml.²⁶



Kuva 7. RST-kerrosnäytteenotin.^{26,31}

Automatisoituja näytteenottimia on kahdenlaisia. Toiset on tarkoitettu pysymään kiinteästi yhdessä paikassa ja suorittamaan ennalta määrättyjä näytteenottoja tietyiltä syvyyksiltä, ja toiset on tarkoitettu mittauspaikoille kuljetettaviksi. Mukana kuljetettavat mittarit vaativat toimiakseen aina ulkoisen virtalähteen, joka täytyy kuljettaa näytteenottoaikoille pumpun mukana. Kun näytteenottosyvyys on valittu, upotetaan näytteenottimen letku halutulle syvyydelle ja pumppu käynnistetään.¹⁷ Ennen kuin näytteenottimen tietyltä syvyydeltä pumppaamaa näytettä kannattaa varastoida näytepulloon, on hyvä antaa pumpun nostaa vettä hetken aikaa. Tällöin edellisistä mittauksista mahdollisesti jääneet epäpuhtaudet ehtivät huuhtoutua pois ja laitteiston tila stabiloituu.



Kuva 8. Automatisoituja näytteenottimia. Vasemmalta oikealle järjestyksessä D.C. peristaltic pump (Large Flow Rate Peristaltic Pump, WT600-D), Solinst 410 ja AWS 2002.^{26,32,33}

2.2.6 Näytteen kestävänti ja säilytys

Näytteenoton yhteydessä muun muassa pölystä, noesta, tuhkasta, tupakansavusta, moottorikäyttöisten kulkuneuvojen polttoaineista, pakokaasuista ja öljyistä sekä vesisateesta voi aiheutua odottamatonta virhettä näytteeseen. Näyte, josta on tarkoitus tutkia metalleja tai orgaanisia aineita, saattaa kontaminoitua näin käyttökelvottomiksi analyysin kannalta.¹⁰ Tutkittavien aineiden ja erityisesti orgaanisten aineiden kestävyys tulee huomioida näytteenoton jälkeen. Ensimmäiset muutokset näytteeseen saattavat ilmaantua jo näytteiden kuljetuksen aikana. Lämpötila ja auringonvalo ovat tällöin yleisimmät virheiden aiheuttajat, jotka ensisijaisesti vaikuttavat näytteiden kestävyys. Korkea lämpötila ja UV-valo voivat hajottaa tiettyjä aineita sekä toimia katalyytteinä analyysin kannalta haitallisille reaktioille.¹⁹ Tämän takia näytteet tulee suojata mahdollisimman nopeasti auringonvalolta ja säilyttää viileässä (1 – 10 C°).

Aineita kuljetettaessa näytteenotto paikalta laboratorioon toimii ilmastoitava kylmälaukku tarpeeksi viileänä ja pimeänä paikkana näytteille. Näytteitä

voidaan kuljettaa myös valoaläpäisemättömissä eristävissä laatikoissa, joissa sopiva lämpötila voidaan luoda esimerkiksi kylmävaraajien tai jääpussien avulla.^{10,19} Laboratoriossa näytteet tulee säilöä kylmiöön, jossa ei ole säilytetty mahdollisia kontaminaation lähteitä, kuten ruoka-aineita. Toisin kuin sedimenttinäytteitä, vesinäytteitä ei saa päästää jäätymään näytteiden käsittelyn missään vaiheessa. Jäätymisen saattaa aiheuttaa palautumattomia muutoksia analysoitavissa aineissa, jolloin esimerkiksi kiintoaineiden määrittämisessä virheen mahdollisuus kasvaa.

Näytteen kestävyyttä voidaan lisätä oikeanlaisen säilytyksen lisäksi erillisillä kestäväintimeteillä. Analysoitavista aineista riippuen näytteet kestäväidään eri menetelmillä, jotka täytyy tuntea ennen näytteenottoon ryhtymistä.^{10,16,19} Jos kestäväinti suoritetaan kestäväintiaineella, täytyy käytettävän aineen säilytys tuntea samoin kuin itse näytteen. Muuten kestäväintiaine voi kontaminoida tutkittavan näytteen tai sen kestäväintiteho saattaa laskea. Yleisimpien analysoitavien aineiden kestäväintimenetelmät ja säilyvyydet on kirjattu Taulukkoon 3.

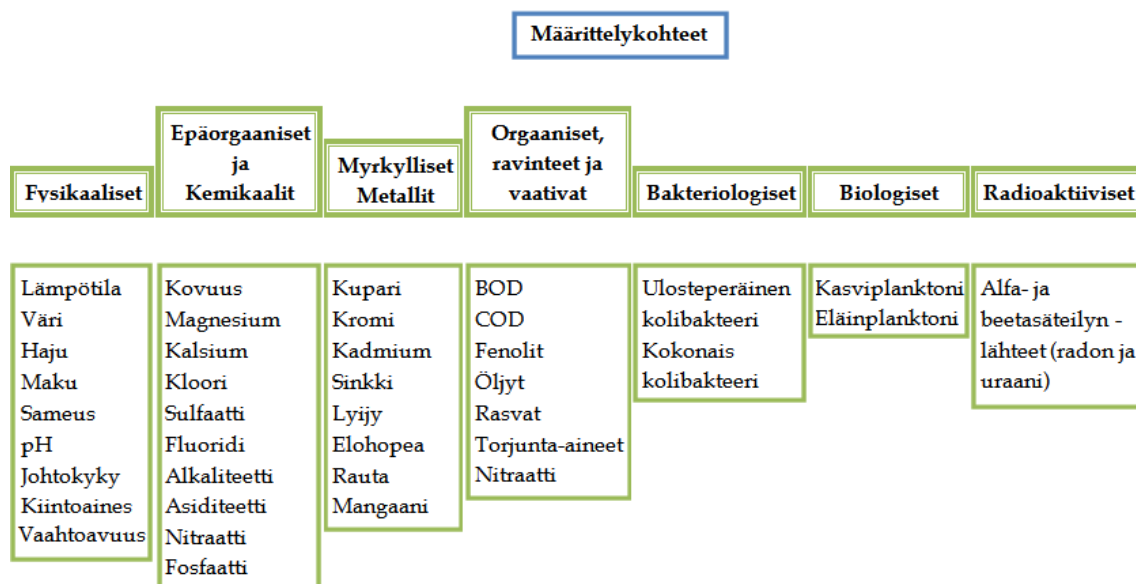
Taulukko 3. Vesinäytteistä tutkittavien aineiden säilytys, kestäväointi ja säilyvyys.^{16,34}

Näyte	Säilytys/käsittely	Kestäväointi	Säilyvyys
Na, K, Ca, Mg, Mn, Al, Fe	Suodatus	1,25 ml väkevää HNO ₃ / 250 ml	1 kk
Li, Rb, Sr, Cs, Zr	Suodatus	1 ml väkevää HNO ₃ / 100 ml	1 kk
F, SO ₄ , Br, PO ₄	-	-	7 vrk
NO ₃ , NO ₂	Jäähdytys 4 C°	-	48 t
SiO ₂	-	-	1 kk
S ²⁻ _{kok}	Jäähdytys 4 C°	0,5 ml 1 M Zn(Ac) ₂ + 0,5 ml 1 M NaOH	2 vrk
Cl ⁻	-	-	Analysoitava heti
I ⁻	Jäähdytys 4 C°	-	24 t
Cr(VI)	Jäähdytys 4 C°	-	24 t
Hg	-	HNO ₃ , pH 2	28 vrk
Orgaaninen hiili (C)	Jäähdytys 4 C°	-	28 vrk
Polyklooratut bifenyylit (PCBs)	Jäähdytys 4 C°	-	7 vrk
B _{kok}	-	-	1 kk
P _{kok} , PO ₄	-	5 ml 4 M H ₂ SO ₄ / 500 ml	7 vrk
U _{kok}	-	50 ml väkevää HCl / 1000 ml	7 vrk
U-234/U-238	-	50 ml väkevää HCl / 1000 ml	7 vrk
Rn-222	-	-	1 vrk
Sr-87/Sr-86	Jäähdytys 4 C°	5 ml väkevää HNO ₃ / 500 ml	1 kk
Lantanidit	-	1 ml väkevää HNO ₃ / 100 ml	1 kk
Sähkönjohtavuus, pH, tiheys	-	-	1 vrk

3 VESIANALYTIKKA - ANALYYSIMENETELMÄT

3.1 Analyysimenetelmät

Veden laatua tutkitaan moniin eri tarkoituksiin.³⁵ Tarkoituksesta riippuen vedestä määritetään eri menetelmin sen sisältämiä aineita ja ominaisuuksia (Kuva 9). Usein vesianalyysillä pyritään selvittämään onko vesistö saastunut tai rehevöitynyt. Tämän lisäksi yleisiä vesianalyysin tutkimuskohteita ovat veden soveltuvuus juoma- tai uintikäyttöön. Tavallisesti kiinnostuksen kohteena ovat vedestä tutkittavat mikrobiologiset organismit sekä fysikaalis-kemialliset muuttujat, kuten veden sähkönjohtokyky, lämpötila, väri, vaahtoavuus, pH, raskasmetallipitoisuudet, alkaliteetti, asiditeetti, makuun vaikuttavat aineet (mangaani, rauta, ym.) sekä veden kovuuteen vaikuttavat kalsium ja magnesium suolat. Epäorgaanisista aineista tutkitaan yleensä kokonais määrät rikille, hapelle, typelle, fosforille, fluorille ja kloorille.^{1,7,10,36} Vettä voidaan tutkia myös aistinvaraisesti käyttämällä analyttisistä metodeista poikkeavia menetelmiä. Tällöin keskitytään erityisesti veden hajuun, makuun, sameuteen ja värilukuun.³⁷



Kuva 9. Veden laadun arvioiminen.³⁵

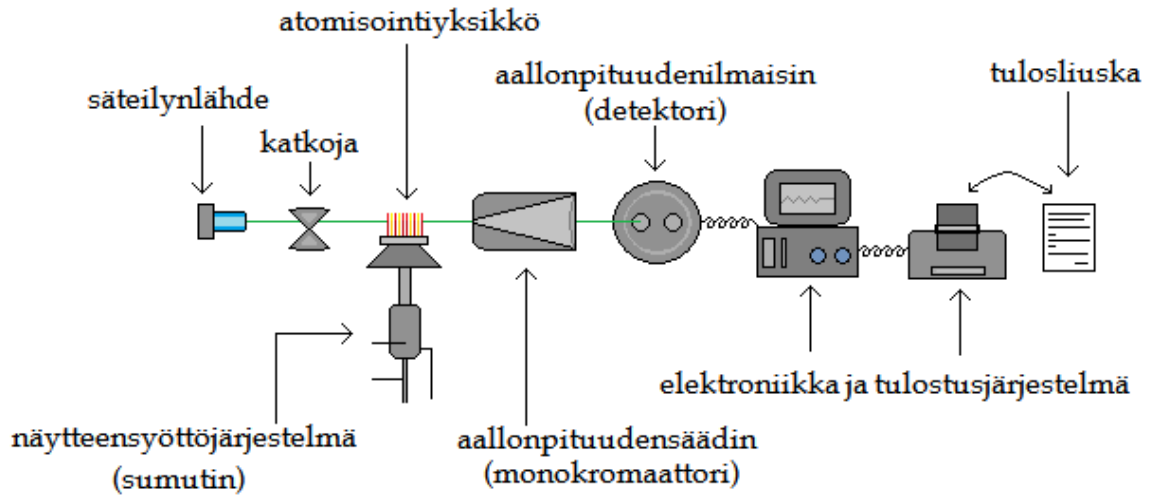
Analytiikkaan perustuvia veden analysointimenetelmiä on useita erilaisia.^{1,7,36} Monilla eri analyysimenetelmillä voidaan tutkia tietyn aineen pitoisuutta vesinäytteestä. Saman aineen määrittämiseen voidaan käyttää useita eri analyysimenetelmiä. Tutkittavaa ainetta määritettäessä tulosten tarkkuus yleensä vaihtelee menetelmästä riippuen. Tämän takia analyysimenetelmät, niiden heikkoudet ja vahvuudet, on hyvä tuntea ennen menetelmän valintaa. Yleisimmät klassisiin tekniikoihin kuuluvat analyysimenetelmät ovat happo-emästitraus, hapetus-pelkistystitraus eli Redox-titraus, kompleksometrinen titraus (esimerkiksi EDTA-titraus), potentiometrinen titraus sekä gravimetriset analyysit eli massa-analytyttiset menetelmät.³⁸ Nykyaikaisiin tietokoneohjattuihin instrumentaalsiin menetelmiin kuuluvat esimerkiksi atomiemissiospektroskopiaan (AES) kuuluva induktiivisesti kytketty plasma (ICP), atomiabsorptiospektroskopiaan (AAS) kuuluvat liekillinen FAAS ja liekitön GFAAS, molekyyli-spektroskopiaan kuuluva UV-Vis-spektroskopia, erilaiset kromatografiset menetelmät (CE, HPLC, GC-MS) ja elektroanalytyttiset menetelmät, kuten ioniselektiiviset elektrodit (ISE).³⁸

3.2 Atomispektroskopia

Atomispektroskopia kuuluu kvantitatiivisiin määrittämenetelmiin. Sitä käytetään näytteestä tutkittavien metallien määrittämiseen.³⁸ Atomispektroskopia jakautuu kahteen erilliseen tekniikkaan: atomiabsorptiospektroskopiaan (AAS) ja atomiemiissiospektroskopiaan (AES). Menetelmät käyttävät hyväkseen yksittäisten atomien kykyä absorboida tai emittoida tietyn aallonpituuksista säteilyä, jonka intensiteetistä voidaan arvioida eri tavoin näytteen sisältämien aineiden pitoisuudet. Tutkittavien aineiden täytyy olla aina liuenneessa muodossa. Tiettyä metallia määrittäessä on valmistettava standardiliuos kyseiselle aineelle. Standardiliuosta käytetään kalibrointisuoran määrittämiseen tutkittavalle aineelle.

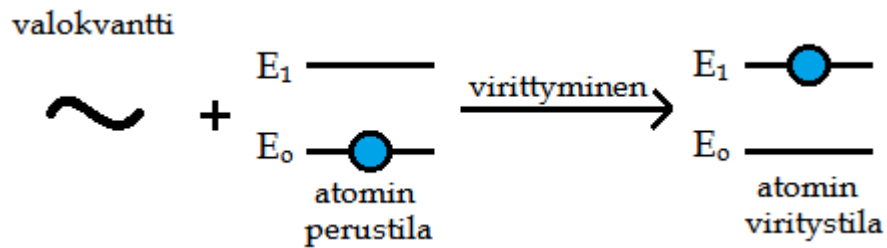
3.2.1 Atomiabsorptiospektroskopia

Atomiabsorptiospektroskopia (AAS = Atomic Absorption Spectroscopy) perustuu vapaiden atomien kykyyn absorboida säteilyenergiaa. Sen avulla voidaan tutkia vain yhtä metallia kerrallaan. Yhdisteitä ja epämetalleja ei tutkita yleensä lainkaan AAS:an avulla.³⁹ Atomiabsorptiospektrometri koostuu säteilylähteestä, atomisointiyksiköstä, näytteenyöttöjärjestelmästä (pneumaattisesta sumuttimesta), aallonpituudensäätimestä ja ilmaisimesta sekä tulostusjärjestelmästä (Kuva 10).



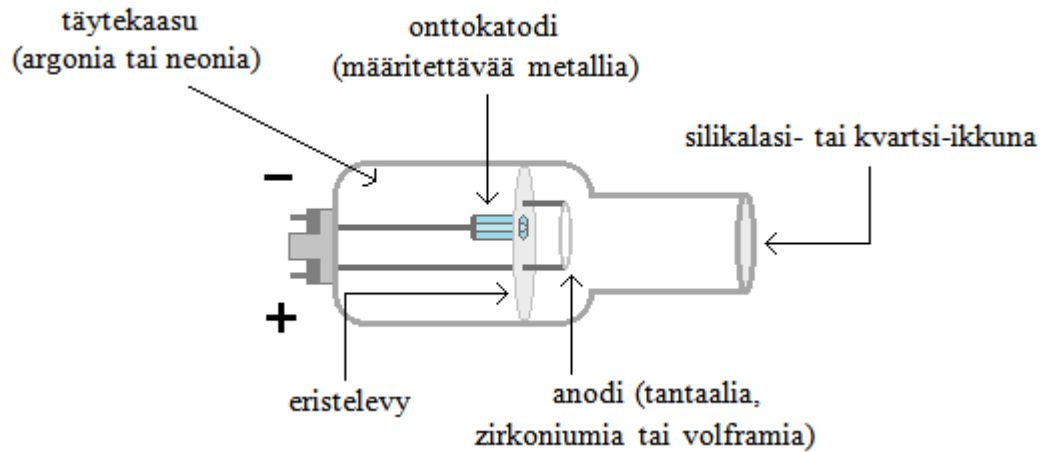
Kuva 10. Atomiabsorptiospektrometrin rakenne.

Atomisoituina eräät alkuaineatomit absorboivat tietyn aallonpituuksista säteilyä. Absorboidun säteilyn määrä on suoraan suhteessa atomisointiyksikköön ruiskutettujen atomien määrään.³⁸ Atomisoituja metalliatomeja säteilytetään niille ominaisilla valon aallonpituuksilla. Tällöin atomit, jotka ovat absorboineet elektromagneettista säteilyä, virittyvät perustilaltaan ensimmäiselle viritystilalleen (Kuva 11). Yleensä määrityksissä käytetään ensimmäisen viritystilän (E_1) ja perustilan (E_0) välistä resonanssiviivaa, vaikka absorptiospektri koostuukin todellisuudessa useista aineelle ominaisista resonanssiviivoista. Tutkittavan metallin pitoisuus saadaan vertaamalla säteilylähteen lähettämän säteilyn intensiteettiä näytteen läpäisseen säteilyn intensiteettiin. Tästä saatavaa absorbanssia verrataan standardiaineilla määritettyyn kalibraatio-suoraan. Tästä saadaan lopulta selvitettyä näytteen sisältämän metallin pitoisuus liuoksessa eli konsentraatio. Nykyisin tietokone suorittaa tarvittavat laskutoimitukset, vaikka mittauslaitteiston valmistelun ja kalibroinnin hoitaa edelleen ihminen.



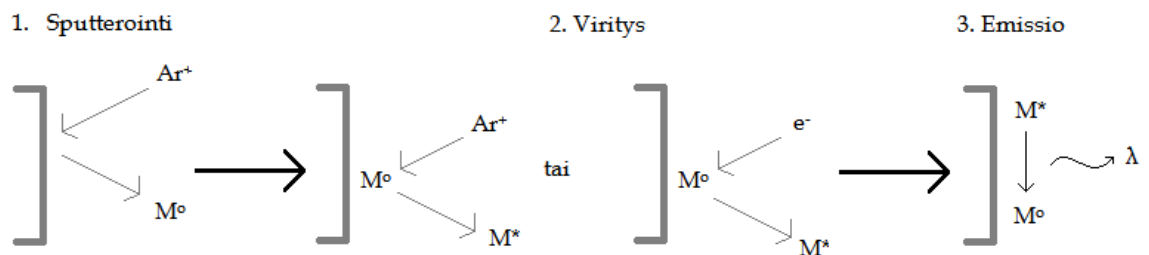
Kuva 11. Atomin absorptioprosessi. E_0 ja E_1 kuvaavat atomin perustilaa ja ensimmäistä viritystilaa.

Yleisin AAS:ssa käytettävä elektromagneettisensäteilynlähde (valonlähde) on onttokatodilamppu eli OKL, englanniksi hollow-cathode lamp eli HCL (Kuva 12).³⁸ Tutkittavasta metallista riippuen onttokatodilamppu valitaan siten, että OKL:n katodi on päällystetty tutkittavalla alkuaineella. Tästä johtuen yhdellä OKL:lla voidaan tutkia tavallisesti vain yhtä metallia kerrallaan. On kuitenkin olemassa myös monialkuaine- eli yhdistelmälamppuja, joiden katodi on valmistettu 2 - 4 eri alkuaineen seoksesta. Monialkuainelamppuja ei voida kuitenkaan valmistaa kaikista tarjolla olevista metalleista niiden metallurgisten ja spektreihin liittyvien rajoittavien ominaisuuksien takia.⁴⁰ Yhdistelmälamppuja on saatavana 20 erilaista ja onttokatodilamppuja on kaikkiaan olemassa 56:lle eri metallille.^{41,42} Lampun anodin ja katodin välinen jännite on yleensä 100 - 400 V ja sähkövirta 2 - 30 mA. Lampussa oleva täytekaasu argon tai neon ionisoituu sähkövirran kytkemisen jälkeen. Tällöin positiiviset Ar^+ - tai Ne^+ -ionit pommittavat katodin metallista sisäpintaa, irrottaen siitä metalliatomeja. Tätä ilmiötä kutsutaan sputteroinniksi. Irronneet metalliatomit virittyvät joko irrotessaan katodin pinnasta tai osuessaan irtoamisen jälkeen kaasutilan elektroneihin. Virittyneet metalliatomit lähettävät kyseisen aineen atomeille tietyn aallonpituuksista säteilyä viritystilan purkautuessa (Kuva 13). Lamput joiden täyttökaasuna on käytetty argonia emittoivat käytössä sinistä valoa ja neonkaasua sisältävät lamput emittoivat punaista valoa.⁴⁰



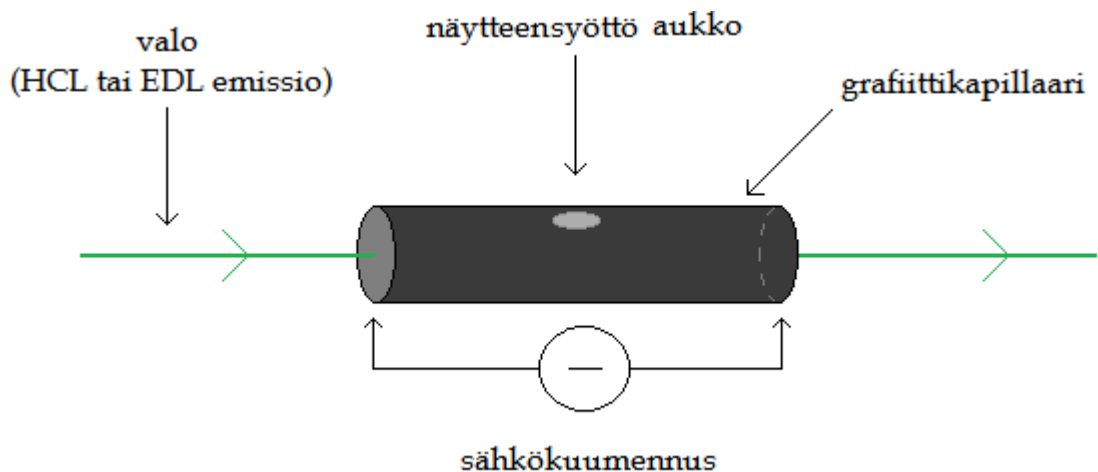
Kuva 12. Onttokatodilampun rakenne.

Säteilylähteenä voidaan käyttää myös mikroaaltoviritteisiä elektrodittomia purkauslamppuja (EDL = Electrodeless Discharge Lamp). Toisin kuin joillekin epävakaille alkuaineille tarkoitettut onttokatodilamput, purkauslamput ovat pidempi-ikäisiä ja valoteholtaan voimakkaampia. Tämän vuoksi EDL:t saattavat tarjota joissain tapauksissa tarkempia mittaustuloksia pienemmästä määrästä näytettä, minkä lisäksi näytteen analysointiaika saattaa olla lyhyempi.⁴⁰



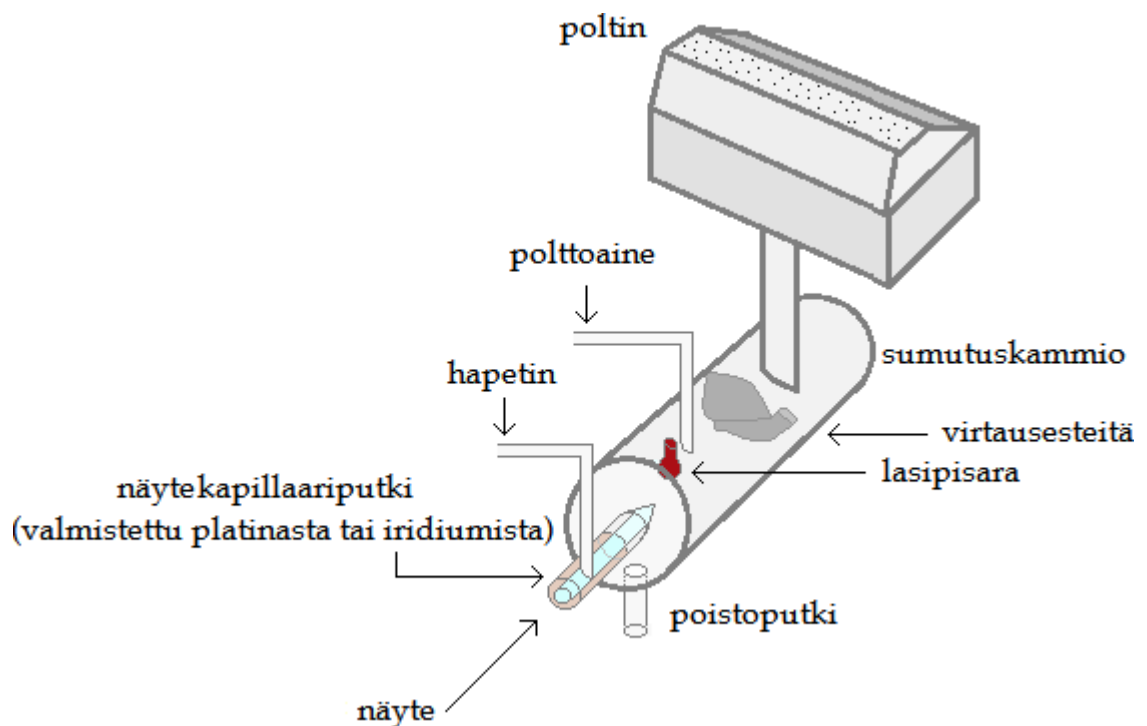
Kuva 13. Sputterointi tapahtuma onttokatodilampussa, missä (Ar^+) on argon kationi, (M°) on perustilalla oleva metalliatomi, (M^*) on virittynyt metalliatomi ja (λ) on tietyn aallonpituuksista valoa.

Atomisointiyksikössä näyte muutetaan atomimuotoon yleensä lämmön avulla. Atomisointiyksiköitä on olemassa sähköllä (Kuva 14), liekillä (Kuva 15) ja huoneenlämmöllä toimivia. Liekillä toimiva (FAAS = Flame Atomic Absorption Spectroscopy) atomisointitekniikka käyttää hyväkseen joko ilma-asetyleen liekkiä tai dityppioksidiasetyleeniliikkiä (N₂O-asetyleeniliikki). Ilma-asetyleeni liekin lämpötila on 2500 K ja N₂O-asetyleeniliekin lämpötila on 3150 K.³⁸ Yleisimmin käytetty liekkien polttoaine on ilma-asetyleenikaasu, jota kuluu käytössä noin neljä litraa minuutissa. Sen huonona puolena on kuitenkin, että se ei kykene atomisoimaan kaikkia metalleja, kuten alumiinia, zirkoniumia, molybdeenia ja titaania. Dityppioksidiasetyleeniliikki kuluttaa kaasua käytössä noin 14 litraa minuutissa. N₂O-asetyleeniliekin huonoihin puoliin kuuluu sen kyky ionisoida näytteitä helpommin kuin ilma-asetyleeniliikki.⁴⁰ Liekkien lämpötiloihin vaikuttavat käytettävän polttoainekaasun lisäksi ilma-kaasuseoksen suhde, joka on säädettävä sopivaksi tutkittavalle aineelle. Jotkin metallit ionisoituvat korkeissa lämpötiloissa helpommin kuin toiset. Nämä seikat luovat ongelmia tiettyjen aineiden pitoisuuksien määrittämiseen. Liekin lämpötilan noustessa myös dopplerin-ilmiön vaikutukset lisääntyvät atomien liikkua nopeammin korkeammassa lämpötilassa. Tämä aiheuttaa absorptioviivojen levenemistä ja näin ollen virhettä tutkittavan atomin spektriin.



Kuva 14. Kaavamainen kuva grafiittiuunista.

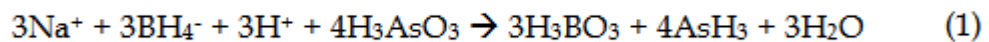
Grafiittiuunimenetelmä (GFAAS = Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy) kuuluu liekittämiin, sähköllä toimiviin näytteen atomisointimenetelmiin. Menetelmässä tutkittava näyte (5 - 100 µl) syötetään pieneen grafiittikapillaariin tai -putkeen, jota lämmitetään sähkövirralla (Kuva 14). Sähkövirran avulla voidaan uunille säätää erilaisia ohjelmia atomisoinnin eri vaiheisiin. Ohjelmat eli syklit etenevät yleensä seuraavassa järjestyksessä: 1. kuivaus, 2. tuhkaus, 3. analyysi, 4. puhdistus ja 5. jäähtytys. Uunin lämpötila kasvaa porrastetusti ensimmäisen neljän syklin aikana.³⁸ Mittausvaiheessa grafiittiuunin kapillaarin päiden läpi kulkee säteilylähteen tuottamaa valoa, joka ohjautuu monokromaattoriin. Kuivauksen ja tuhkauksen aikana grafiittiuunin sisään johdetaan inerttiä typpi- tai argonkaasua. Kaasut poistavat uunista analyysin kannalta ylimääräisten aineiden jäämiä.



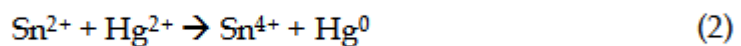
Kuva 15. Liekillä toimiva atomisointiyksikkö ja näytteesyöttöjärjestelmä.

Näytteen atomisoinnissa yleismenetelminä pidettävien FAAS:n ja GFAAS:n lisäksi käytetään tiettyjen metallien analysoinnissa hieman erikoisempia menetelmiä. Tällaisia ovat hydridimenetelmä (HGAAS = Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy) ja kylmähöyrytekniikka (CVAAS = Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy).

Hydridimenetelmällä tutkitaan metalleja, jotka muodostavat herkästi haihtuvia metallihydridejä.³⁸ Tällaisia metalleja ovat esimerkiksi arseeni, seleeni, tina, antimoni, telluuri, vismutti, germanium ja lyijy.⁴⁰ Metallihydridit valmistetaan käyttämällä vetykloridihappoa (HCl) ja natriumborohydridiä (NaBH₄)(yhtälö 1). Tämän jälkeen valmistetut metallihydridit kuljetetaan, joko liekillä tai sähkövirralla toimivaan atomisointiyksikköön kantajakaasun avulla. Atomisointiyksikkö on yleensä valmistettu kvartsista.



Kylmähöyrytekniikalla tutkitaan pääasiassa vain elohopeaa. CVAAS-tekniikassa elohopea pelkistetään alkuainemuotoon tina(II)kloridin (SnCl₂) avulla (yhtälö 2).³⁸ Reaktio tapahtuu huoneenlämmössä, jolloin elohopea pelkistyessään muuttuu automaattisesti kaasumaiseen olomuotoon. Tämän takia reaktio ei kaipaa varsinaista atomisointiyksikköä vaan näyte voidaan säteilyttää sellaisenaan. Näyte kuljetetaan atomisointiyksikköön kantajakaasua käyttäen. Atomisointiyksikkö koostuu pitkästä lasiputkesta, jonka läpi kulkee säteilylähteen lähettämä valo.



Näytteensyöttöjärjestelmässä (Kuva 15) tapahtuu näyteliuoksen muuntaminen aerosolimuotoon ja lopulta sen syöttäminen liekkiin. Näytteensyöttöyksikkö eli yhdistetty pneumaattinen sumutin on valmistettu pintapuolisesti ruostumattomasta teräksestä. Näyteliuos imetään sumuttimen sisään platinasta tai iridiumista valmistetun putken lävitse. Imun saa aikaan sumuttimen

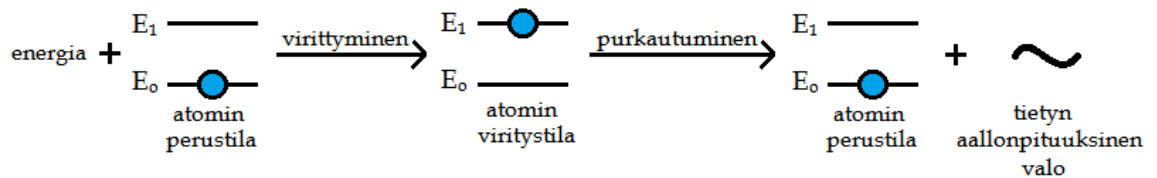
kapillaariin syötettävä hapetinkaasu eli virtaava ilma. Tässä vaiheessa virtaavan ilman vaikutus näyteliuokseen saa aikaan karkean ilma-neste seoksen. Tämä on seurausta Bernoullin venturi-ilmiöstä, jossa virtaavan nesteen (fluidin) virratessa ohuessa kapillaarissa sen nopeuden kasvaessa nesteen paine laskee.³⁸ Kapillaarissa nesteen virtausnopeus on 3 – 6 ml / min. Venturi-ilmiön johdosta syntynyt ensimmäisen vaiheen aerosoli johdetaan virtausesteiden kautta sumutuskammioon. Virtausesteet poistavat aerosolista suuret pisarat eli karkeudet ja edistävät näin analyysissä käytettävän hienojakoisen aerosolin muodostumisessa. Ylimääräinen neste poistuu sumuttimen sisältä poistoputkea pitkin.

Tiettyä metallia määritettäessä täytyy AAS laitteistosta valita tälle kyseiselle metallille ominainen aallonpituusalue, jota tutkitaan. Aallonpituudensäätimellä eli monokromaattorilla valitaan kapea aallonpituuskaistale, jolloin näytteen absorbanssille epäolennaiset aallonpituudet suodattuvat pois. Tällöin OKL:n tai EDL:n lähettämän säteilyn heikkeneminen voidaan havaita näytteen läpäisseen säteilyn intensiteetistä. Monokromaattorista suodatettu valo kulkeutuu ilmaisimelle eli detektorille. AAS laitteistossa käytetään yleensä fotoelektronisena detektorina valomonistinputkea (PMT = Photomultiplier Tube), joka muuntaa havaitut valon fotonit sähkösignaaliksi.³⁸ Tietokone laskee tämän jälkeen sähkösignaalin perusteella näytteen absorbanssin ja vertaa sitä standardiliuosten avulla määritettyyn kalibraatiosuoraan. Kalibraatiosuora on muodostettu standardien absorbansseista, jotka ovat konsentraatioiden funktioina. Tutkittavan metallin absorbanssin perusteella voidaan kalibraatiosuorasta määrittää kyseisen metallin pitoisuus näytteessä.

3.2.2 Atomiemissiospektroskopia

Atomispektroskopisiin menetelmiin kuuluva atomiemissiospektroskopia (AES = Atomic Emission Spectroscopy) perustuu tietyn aallonpituuksisen

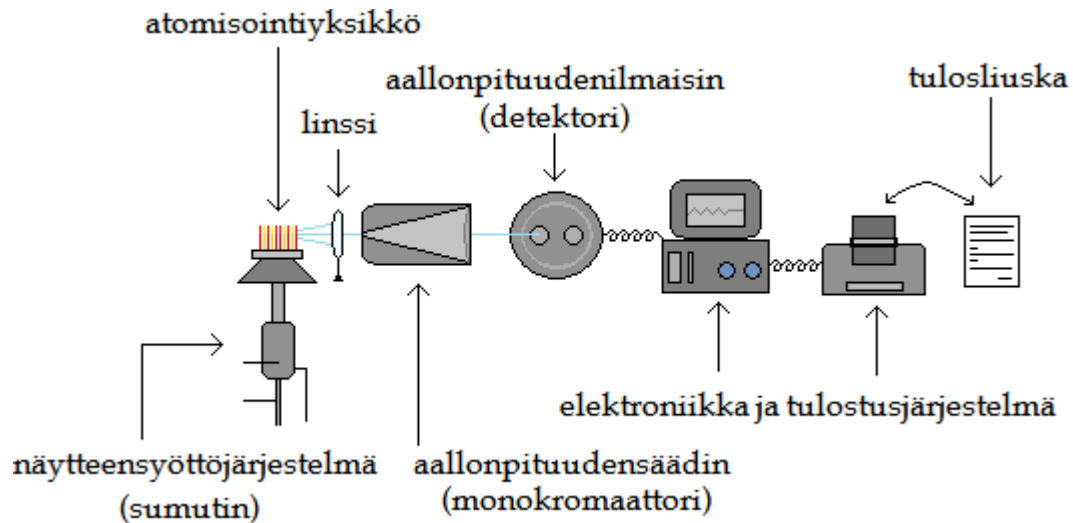
emissiosäteilyn intensiteetin havaitsemiseen ja mittaamiseen.³⁸ Yleisimmät AES:aan pohjautuvat mittaamenetelmät ovat liekkiatomiemissiospektrometria eli liekkifotometria (FES = Flame Emission Spectroscopy) ja induktiivisesti kytketty plasma (ICP = Inductively Coupled Plasma). Menetelmästä riippuen, AES-menetelmillä voidaan mitata samanaikaisesti yhden tai useamman aineen pitoisuus tutkittavasta näytteestä.



Kuva 16. Atomin emissio. E_0 ja E_1 kuvaavat atomin perustilaa ja ensimmäistä viritystilaa.

Jokaisella alkuaineella on tietty määrä elektroneja, jotka ovat sijoittuneet niille ominaiseen avaruuden osaan (tietylle orbitaalille) perustilassa olevan atomin ytimen ympärille. Kun atomiin tuodaan esimerkiksi lämpöenergiaa, on mahdollista, että yksi tai useampi sen ulkoelektroneista virittyy korkeammalle energiatasolle. Tällöin atomin elektronikonfiguraatio muuttuu epästabiilimmaksi perustilaan nähden. Viritystilan purkauduttua spontaanisti, elektroni palaa sille energeettisesti edullisemmalle paikalle atomiytimen ympärille. Ylimääräisen energiansa elektroni lähettää valokvanttina (fotonina) eli elektromagneettisena säteilynä, joka havaitaan AES-menetelmillä atomille ominaisena emissiosäteilynä (Kuva 16).⁴⁰ Atomien virittämiseen tarvitaan suuri määrä energiaa, joka tuotetaan yleensä liekin tai plasman avulla. Atomien emissiosäteily kootaan optiikan avulla suodattimeen, josta säteily kulkeutuu detektorin kautta tietokoneen analysoitavaksi. AAS-tekniikoista poiketen näytteen atomisointi ja viritys tapahtuvat samassa yksikössä, liekin tai plasman avulla.³⁸ Näytteestä emittoituvan säteilyn intensiteetti on verrannollinen tutkittavan aineen pitoisuuteen näytteessä. Atomien emissiosäteily koostuu

useista eri aallonpituuksista, joita kutsutaan emissioviivoiksi. Säteilyä mitataan vaakasuorasti (horisontaalisesti) liekkiin nähden.

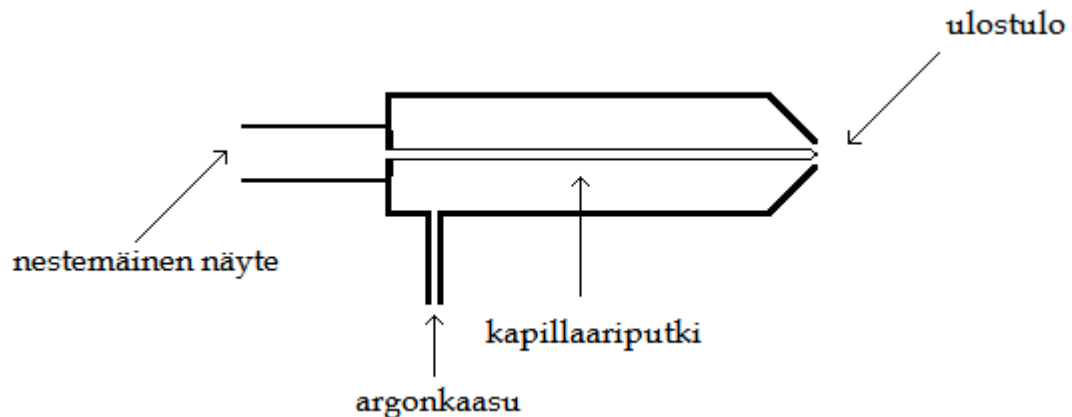


Kuva 17. Atomiemissiospektrometrin rakenne.

Liekkifotometri koostuu näytteensyöttöjärjestelmästä, atomisointi- ja viritysyksiköstä, aallonpituudensäätimestä ja -ilmaisimesta sekä tulostusjärjestelmästä (Kuva 17).³⁸ Liekkifotometriä käytetään pääasiassa liuosmuodossa olevien I ja II pääryhmän metallien määrittämisessä. Alkalimetallien alhaisen virityspotentiaalien takia ($U_{\text{natrium}} = 5,14 \text{ eV}$ ja $U_{\text{kaliium}} = 4,34 \text{ eV}$) ensimmäisen pääryhmän metallit ovat yleisin määrittämissä FES-menetelmällä. Määritettävien aineiden alhainen virityspotentiaali mahdollistaa AAS-menetelmiin verrattuna viileämpien liekkien käyttämisen. Tällaisia liekkejä ovat esimerkiksi ilma-propaaniliekki (1980 C°), ilma-butaaniliekki (1991 C°) ja ilma-metaaniliekki (1961 C°).⁴³ Tutkittava näyte syötetään liekkiin samalla tavalla kuin FAAS menetelmässä, pneumaattisella sumuttimella, jonka toimintaperiaate on täysin samanlainen. Liekkiin aerosolimuodossa sumutettavasta atomisoituvasta näytteestä virittyy ylemmälle energiatasolle vain noin 1 atomi 10000 atomista. Perustilalleen palautuvien atomien lähettämä emissio kulkeutuu kokoavien linssien läpi monokromaattorille tai suodattimelle, josta filteröitynyt valo kulkeutuu ilmaisimelle. Toisin kuin AAS-

menetelmissä, joissa tutkittavan säteilyn havaitsemiseksi käytetään kalliita valomonistinputkia, voidaan FES laitteistossa käyttää halvempia fotodiodeja tai fotoemissiodetektoreja. Kaiken kaikkiaan FES menetelmä on halpa ja varma menetelmä esimerkiksi natriumin (589,0 nm), kaliumin (766,5 nm) ja kalsiumin (422,7) havaitsemiseen luonnonvesinäytteistä.⁴⁰

Induktiivisesti kytketty plasmalaitteisto koostuu näytteensyöttöjärjestelmästä (pneumaattinen sumutin ja sumutuskammio), ICP-yksiköstä, polykromaattorista, detektorista ja tulostusjärjestelmästä. ICP:lla voidaan tutkia samanaikaisesti monia eri alkuaineita aina alumiinin 167 nm:n emissiosäteilystä cesiumin 852 nm:n säteilyyn asti.³⁸ ICP:n etuina ovat esimerkiksi liekkimenetelmiin nähden pienempi spektraali- ja matriisihäiriön mahdollisuus. Spektraalihäiriötä voidaan hallita erottelutarkkuutta lisäämällä ja vaihtoehtoisten emissiospektriviivojen valinnalla.

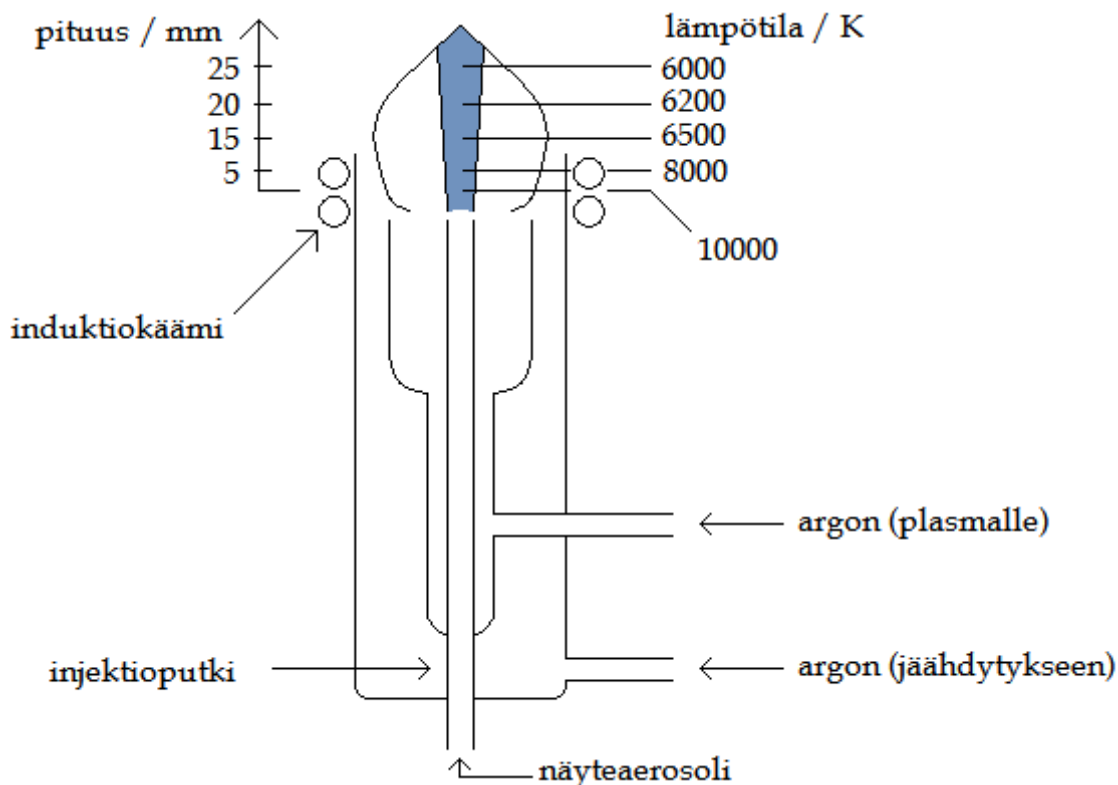


Kuva 18. ICP-laitteiston pneumaattinensumutin.

ICP:n näytteensyöttöjärjestelmä on toiminnaltaan FAAS-laitteistoon verrattavissa.³⁸ Erona FAAS:iin pneumaattisen sumuttimen (Kuva 18) materiaali on lasia ja se on pumppausteholtaan heikompi. Sumutin tuottaa kuitenkin hienojakoisempaa aerosolia, joka on tarkan analyysin kannalta tarpeellista. FAAS-laitteistossa sumutin pumppaa näyteliuosta 4 – 6 ml / min ja ICP-laitteistossa 0,5 – 4 ml / min. Pneumaattisen sumuttimen näyteputki johtaa

sumutuskammioon ohutta kapillaariputkea pitkin, josta se lopulta johdetaan plasmaan injektioputkea pitkin. Aerosolin muodostuksessa käytettävä kantajakaasu on argonia.

Plasmayksikkö koostuu kolmesta sisäkkäisestä lasiputkesta ja induktiokäämistä (Kuva 19).³⁸ Uloimmassa lasiputkessa kiertää jäähdytykseen tarkoitettu argonkaasu. Keskimmaisessä lasiputkessa kiertää plasmasoihdun polttoaineena käytettävä argonkaasu. Sisimmäisessä lasiputkessa eli injektioputkessa virtaa näyteaerosoli, joka plasmaan syötettäessä muodostaa sille tyypillisen rengas- tai donitsikuvion plasmaan. Induktiokäämit kiertävät plasmasoihdun ympärillä ja ne ovat materiaaliltaan kuparia. Näissä kupariputkissa kiertää käämien jäähdytykseen tarkoitettu vesi ja käämi saa myös virtansa niiden avulla. Induktiokäämi toimii noin 0,5 - 1,5 kW teholla ja sen taajuus vaihtelee normaalisti 27 - 40 MHz:n välillä. Aktivoitaessa plasmaa täytyy kantajakaasuvirta kytkeä pois päältä ja käämien tuottama radiotaajuus kytkeä päälle. Tällöin käämit luovat voimakkaan elektromagneettisen kentän argonvirtaan. Tämän jälkeen polttoaineena toimiva argon sytytetään korkeajännitteisellä kipinällä, joka tuottaa "siemenelektroneja" kaasuvirtaan. Tällöin osa argonatomien elektroneista erkanevat atomiytimen vaikutuskentästä, jolloin korkeajännitteinen magneettikenttä kiihdyttää kyseisiä elektroneja.⁴⁴ Kiihdytetyt elektronit törmäilevät toisiin argonatomeihin ja riistävät atomeilta lisää elektroneja. Tätä kutsutaan argonkaasun indusoiduksi ionisaatioksi, jonka seurauksena plasmaan muodostuu argonatomeja, argonioneja sekä irronneita elektroneja. Tämä jatkuvalla radiotaajuudella aiheutettu ketjureaktio tunnetaan induktiivisesti kytkettynä plasmana.



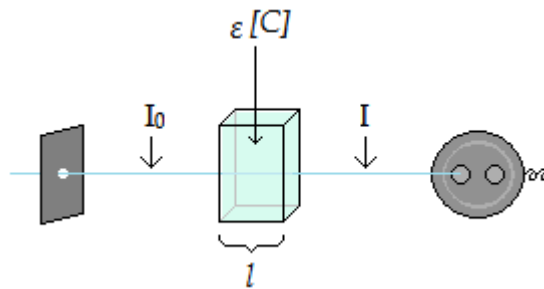
Kuva 19. Induktiivisesti kytketty plasmayksikkö.

Spektrometrina ICP:ssa käytetään AAS ja FES menetelmissä käytettävien monokromaattorien sijasta polykromaattoria. Polykromaattori voi monokromaattorista poiketen havaita samanaikaisesti useita eri aallonpituuksia, joten useita peräkkäisiä mittaussarjoja ei kaivata. Polykromaattori havaitsee plasmassa viritettyjen atomien emissiosäteilyä plasmaliekestä katsottuna vaakasuorasti, pystysuorasti tai molemmista suunnista samanaikaisesti ("dual-mittaus").³⁸ Polykromaattorista suodatetut fotonit ohjataan detektorille, joka pystyy havaitsemaan samanaikaisesti useista eri spektriviivoista koostuvaa elektromagneettista säteilyä. Tällaisena havaitsimena toimii yleensä CCD-detektori (CCD = Charged-Coupled Detector), joka muuntaa tietyn aallonpituuksiset elektronit sähkösignaaleiksi. Tämän jälkeen tietokone suorittaa tarvittavat laskutoimituksen. Tällaisia ovat esimerkiksi konsentraatioiden laskeminen tutkittavien aineiden emissiosäteilyjen intensiteettien avulla. Laskutoimitusten jälkeen tulosliuska on valmis analysoitavaksi.

Yleisesti ottaen atomiabsorptiospektrofotometriaan perustuvia menetelmiä pidetään AES-menetelmiä helppokäyttöisempinä. Liekin säätäminen AAS-menetelmien käyttöön on yksinkertaisempaa kuin AES-menetelmien käyttöön. Tämän lisäksi liekin emissiotaajuus saattaa aiheuttaa virhettä näytteen emissiospektriin. Tämä seikka ei haittaa AAS-menetelmien tarkkuutta. Myös näytteessä olevista muista aineista johtuva spektraalihäiriön mahdollisuus tulee ottaa huomioon näytettä analysoitaessa. FES-menetelmä on kuitenkin halvempi kuin AAS-menetelmät ja näytettä analysoitaessa ei tarvita erillistä lamppua säteilylähteeksi. Tämän lisäksi liekkimenetelmässä on AAS-menetelmiin verrattuna paremmat toteamisrajat useille alkuaineille. Näihin alkuaineisiin lukeutuvat muun muassa alkalimetallit.⁴⁰ ICP:aa voidaan käyttää myös metallien määrittämisen lisäksi esimerkiksi hiilen, fosforin ja rikin määrittämiseen. Vaikka ICP jääkin edullisuudessaan AAS-menetelmien taakse, voidaan sen avulla kuitenkin analysoida samasta näytteestä useita eri alkuaineita hyvin lyhyessä ajassa.

3.2.3 UV/Vis-spektroskopia

Menetelmällä mitataan tutkittavan näytteen kykyä absorboida UV-valon ja näkyvän valon aallonpituuksia.³⁸ Spektrometrillä voidaan mitata tarkasti tietyn aallonpituuksista säteilyä. Laite käyttää hyväkseen Beerin ja Lambertin lakiin pohjautuvaa määritelmää absorbanssista, jonka mukaan sähkömagneettisen säteilyn absorboituminen riippuu eksponentiaalisesti tutkittavien molekyylien määrästä näytteessä [C]. Absorbanssi (A) saadaan siis määritelmän mukaan ottamalla kymmenkantainen logaritmi säteilyn alkuperäisen intensiteetin (I_0) ja näytteen läpäisseen intensiteetin (I) osamäärästä (yhtälö 3, Kuva 20).



Kuva 20. UV/Vis-spektrofotometrin kyvetti, jonka ympärille on merkitty näytteeseen saapuvan valon intensiteetti (I_0), näytteen läpäisseen valon intensiteetti (I), näytekyvetin pituus (l), tutkittavalle näytteelle ominainen molaarinen absorptiokerroin (ϵ) ja näytteen konsentraatio $[C]$.

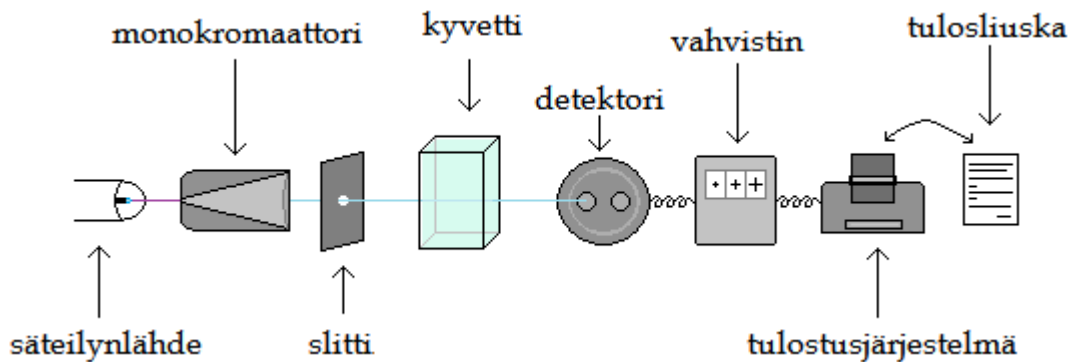
Absorbanssi (A_x) on kuitenkin lineaarisesti verrannollinen tutkittavien molekyylien (x) konsentraatioon $[C_x]$ näytteessä.³⁸ Käytettäessä konsentraatiota absorbanssin määrittämiseen näytteestä (Kuva 20), tarvitaan laskuissa myös mittauslaitteistossa käytettävän näytekyvetin pituutta (l / cm) ja näytteelle ominaista molaarista absorptiokerrointa (ϵ_x). Edellä mainittujen suureiden avulla suurin osa spektrofotometreistä laskee suoraan näytteen absorbanssin (yhtälö 4). Määritetyn absorbanssin avulla laite vertaa saatua absorbanssia standardiliuoksilla määritettyyn korrelaatiokäyrään, josta saadaan luettua tutkittavan aineen konsentraatio näytteessä.

$$A = \log_{10} (I_0 / I) \quad (3)$$

$$A = \epsilon l [C] \quad (4)$$

UV/Vis-spektrofotometri koostuu säteilylähteestä, monokromaattorista, slittistä (raosta), kyvetistä, detektorista, vahvistimesta ja tulostusjärjestelmästä (Kuva 21).³⁸ Spektrometrillä voidaan tutkia esimerkiksi liuosmuodossa olevia siirtymämetalli-ioneja (Cu^{2+} , Mn^{2+} , jne.), konjugoituneita orgaanisia yhdisteitä (dieenit, ketonit, jne.) sekä biologisia makromolekyylejä. Analyysin tarkkuuteen vaikuttavat liuottimen valinta, häiritsevien aineiden (molekyylit, ionit,

yhdisteet, jne.) läsnäolo, kyvetin puhtaus ja kunto (naarmut), liuoksessa olevien elektrolyyttien suuri määrä sekä tutkittavan liuoksen lämpötila ja pH. Nämä edellä mainitut elementit tulee ottaa huomioon tapauskohtaisesti mittausta suoritettaessa.



Kuva 21. UV/Vis-spektrofotometrin rakenne.

Spektrofotometrin säteilylähteenä käytetään yleensä korkeaintensiteettisiä Volframilamppuja tuottamaan näkyvän valon säteilyalueen (400 - 700 nm) elektromagneettista säteilyä.³⁸ Deuteriumlamppuja käytetään tuottamaan UV-alueen (200 - 400 nm) elektromagneettista säteilyä. UV-lamppujen kuorimateriaali on puhdasta kvartsia, poiketen normaaleista halogeenilamppujen kuorimateriaaleista. Nykyisin halogeenilampuissa käytettävät kvartsilasiseokset eivät päästä lävitseen UV-säteilyä.

Monokromaattoria käytetään tuottamaan polykromaattisesta valonlähteestä halutun aallonpituuksista, monokromaattista valoa. Valo, jonka monokromaattori päästää lävitseen, ei ole kuitenkaan täysin tietyn aallonpituuksista elektromagneettista säteilyä. Läpäissyt valo on kapea kaista eri aallonpituuksia, jotka ovat suuruudeltaan lähellä toisiaan. Tämä kapea kaista säteilyä ohjataan rakkoon, jonka leveyttä muuttamalla saadaan kaistaa kavennettua edelleen lähemmäksi haluttua säteilytaajuutta. Normaaliin spektrometrien säteilykaista on 5 - 10 nm leveä, kun taas tutkimuksessa käytettävien laitteiden kaista on alle 1 nm.³⁸

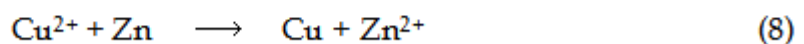
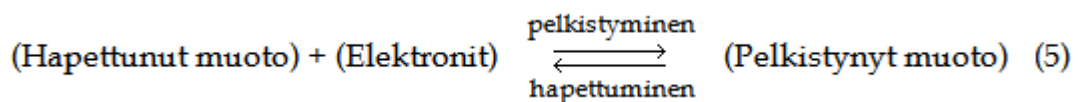
Useimmat UV/Vis-spektrofotometrit on suunniteltu käyttämään 10 mm paksuja kyvettejä³⁸. Rutiinitöihin, 400 - 700 nm taajuuksille, kelpaavat kierrätettävät muoviset kyvetit, joissa voidaan käyttää vesi- ja etanolipohjaisia liuottimia. Tarkkoihin määrittäisiin ja huonosti säteilyä absorboivien aineiden kanssa on hyvä käyttää optisesti oikeanlaisia lasikyvettejä. Lasin ja muovien absorboidessa UV-valoa täytyy käyttää kvartsikyvettejä alle 300 nm määrittäyksissä. Aina ennen tarkkaa määrittäystä täytyy tarkistaa kyvetin puhtaus ja kunto. Kyvetin elektromagneettisen säteilyn läpäisyominaisuudet saattavat muuttua kyvetin tilan mukaan. Lika saattaa estää tietyn aallonpituuksista valoa läpäisemästä lasia ja naarmut sekä halkeamat aiheuttavat valon siroamista.

UV/Vis-spektrofotometrissa voidaan käyttää detektorina halvempia fotodiodeja tai kalliimpia valomonistinputkia, fotodiodisarjoja sekä CCD-detektoreita. Laitteen käytöstä riippuu vaaditaanko detektorilta suurta erottelukykä ja stabiilisuutta, kuten tutkimuksessa, vai riittääkö fotodiodien tarjoama analyysitarkkuus.³⁸ Absorbtion havaitsemistarkkuuteen vaikuttaa slittin käytön ja detektorin valinnan ohella myös spektrometrin signaalinvahvistinjärjestelmä ja sen voimakkuus. Hyvä vahvistin mahdollistaa slittin tehokkaamman käytön eli se mahdollistaa pienemmän raon valinnan, jolloin tarkemmin valittu säteilykaista saadaan ohjattua tutkittavaan näytteeseen. Vahvistin siis estää heikon absorbtiosignaalin hukkumisen kohinan sekaan.

3.3 Elektroanalyttiset menetelmät

Elektrokemiallisia menetelmiä käytetään laaja-alaisesti erilaisten molekyylien, ionien, kaasujen (NH_3 , CO_2 , O_2), aineenvaihduntatuotteiden (glukoosi), lääkkeiden sekä pH:n määrittäyksessä.³⁸ Menetelmät perustuvat elektronien siirtoon aineelta toiselle ennalta määrättyjen hapetus-pelkistysreaktioiden

kautta (yhtälö 5). Ensin täytyy tuntea tutkittavan ja tunnetun aineen puolireaktiot, jotta haluttu kokonaisreaktio voidaan löytää. Puolireaktiot ovat aina reversiibeilejä, koska reaktion suunta voidaan määrätä käyttämällä oikein valittuja ehtoja (yhtälöt 6 ja 7). Esimerkiksi lisättäessä alkuaine sinkkiä (Zn) kupari-ioneja (Cu^{2+}) sisältävään liuokseen, reaktion suunta määräytyy automaattisesti aineiden pelkistys- eli elektrodipotentiaaleista johtuen. Aineiden elektrodipotentiaalit (E°) on saatu vertaamalla tutkittavan aineen elektrodipotentiaalia standardivetyelektroodin $[\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(1,00 \text{ bar})]$ potentiaaliin, joka on sovittu 0 V:ksi. Kuparin pelkistyspotentiaali (+ 0,34 V) on suurempi kuin sinkin (- 0,76 V). Tämä tarkoittaa sitä, että sinkki on parempi pelkistin kuin kupari eli kupari on parempi hapetin. Tällöin asetettaessa kaksi puolireaktiota rinnakkain, niiden suunta määräytyy ympäröivistä olosuhteista johtuen, jolloin tietyt ehdot puolireaktioiden kululle täyttyvät.³⁸ Näistä ehdoista johtuen voidaan kirjoittaa tapahtumaa kuvaava kokonaisreaktio, joka koostuu määräytyistä puolireaktioista (yhtälö 8).



Elektrokemiallisten menetelmien etuina ovat erittäin hyvät havaitsemisrajat ja laaja toiminta-alue ($10^{-1} - 10^{-8} \text{ mol / l}$). Tämän lisäksi laitteistoja on saatavilla hyvin pienissä kokoluokissa, mikä mahdollistaa "in vivo" määrittelyt eli elävissä elimistössä tehtävät määrittelyt. Mittauksien etuna on myös se, että analyysin määrittely vaatii vain hyvin pienen tilavuuden (μl) näyteliuosta.³⁸

Analyytin määrittämiseen useilla elektroanalyttisillä menetelmillä tarvitaan referenssi- ja indikaattorielektrodi sekä jännitemittari. Menetelmä perustuu galvaanisen kennon toimintaperiaatteeseen, jossa tutkittava analyytti (esimerkiksi Fe²⁺- ja Fe³⁺-ionien suhteellinen osuus) määritetään liuoksesta kennopotentiaalin (E) avulla (yhtälö 9). Määrittämisessä käytetään hyväksi tasapainovakiota hyväksikäyttävää muunnettua Nernstin yhtälöä (yhtälö 10). Yhtälöllä saadaan määritettyä standardi pelkistyspotentiaali (E°), jota voidaan käyttää elektrodipotentiaalien (E_(+·)) määrittämisessä, missä (E°_(+·)) on puolireaktioiden potentiaalit, (n) on puolireaktiossa siirtyvät elektronit ja (K) on tasapainovakio (yhtälö 11).

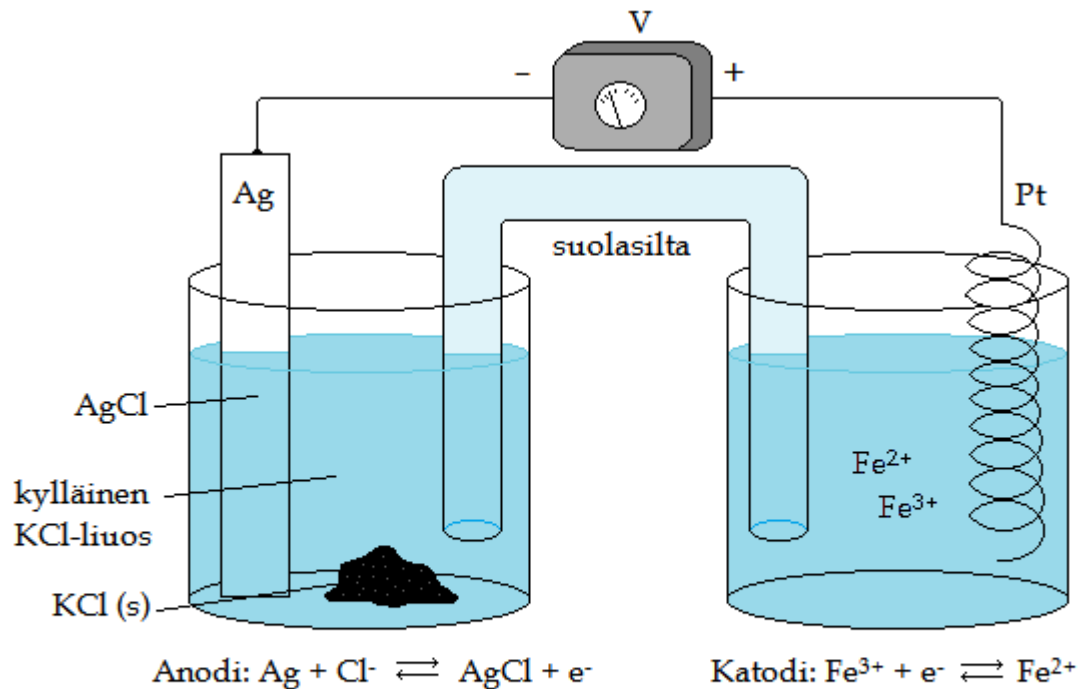
$$E = E_+ - E_- \quad (9)$$

$$E^\circ = (0,05916 / n) \cdot \log K \quad (10)$$

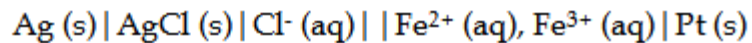
$$E_{(+\cdot)} = E^\circ_{(+\cdot)} - (0,05916 / n) \cdot \log K \quad (11)$$

3.3.1 Vertailuelektrodit eli referenssielektrodit

Vertailuelektrodien tehtävänä elektroanalyttisissä määrittämisissä on ylläpitää tiettyä kiinteää muuttumatonta potentiaaliarvoa eli jännitettä.⁴⁵ Referenssielektrodeilla on tietty ennalta standardisoitu kompositio eli rakenne. Erilaisia vertailuelektrodeja ovat muun muassa standardivetyelektrodi (S.H.E.: Pt (s)|H₂ (1 bar)), hopea-hopeakloridielektrodi (Ag|AgCl-elektrodi) ja kalomelielektrodi (S.C.E.: Cl⁻ (4M) | Hg₂Cl₂ (s) | Hg (l) | Pt (s)).

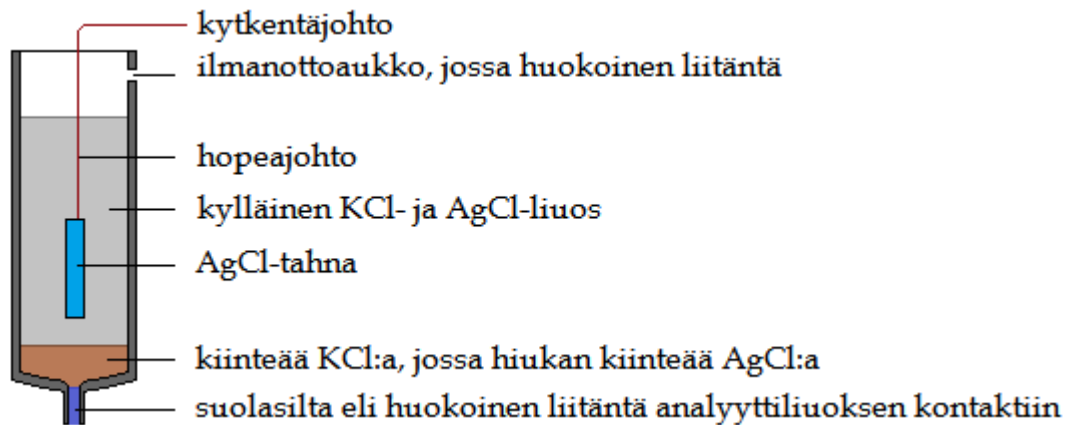


Galvaanisen kennon kuvaus kaavalla:



Kuva 22. Galvaaninen kenno, jolla voidaan mitata oikeanpuoleisesta kennosta rautaionien suhteellinen osuus. Kennossa Pt-elektrodi toimii indikaattorielektronina ja koko vasemmanpuoleinen kenno suolasiltoineen toimii referenssielektrodina.

Käytettäessä esimerkiksi Ag|AgCl-elektrodia Fe^{2+} - ja Fe^{3+} -ionien suhteellisen osuuden määrittämiseen liuksesta, referenssielektrodin potentiaali pysyy samana (Kuva 22).⁴⁵ Potentiaalın pysymisen samana aiheuttaa galvaanisen kennon anodin puoleisen lokeron sisältämä konsentroitunut KCl-liuos. Tämä estää kloridi-ionien konsentraation muutoksen, jolloin kennopotentiaali (E) muuttuu ainoastaan rautaionien suhteellisen osuuden muuttuessa.



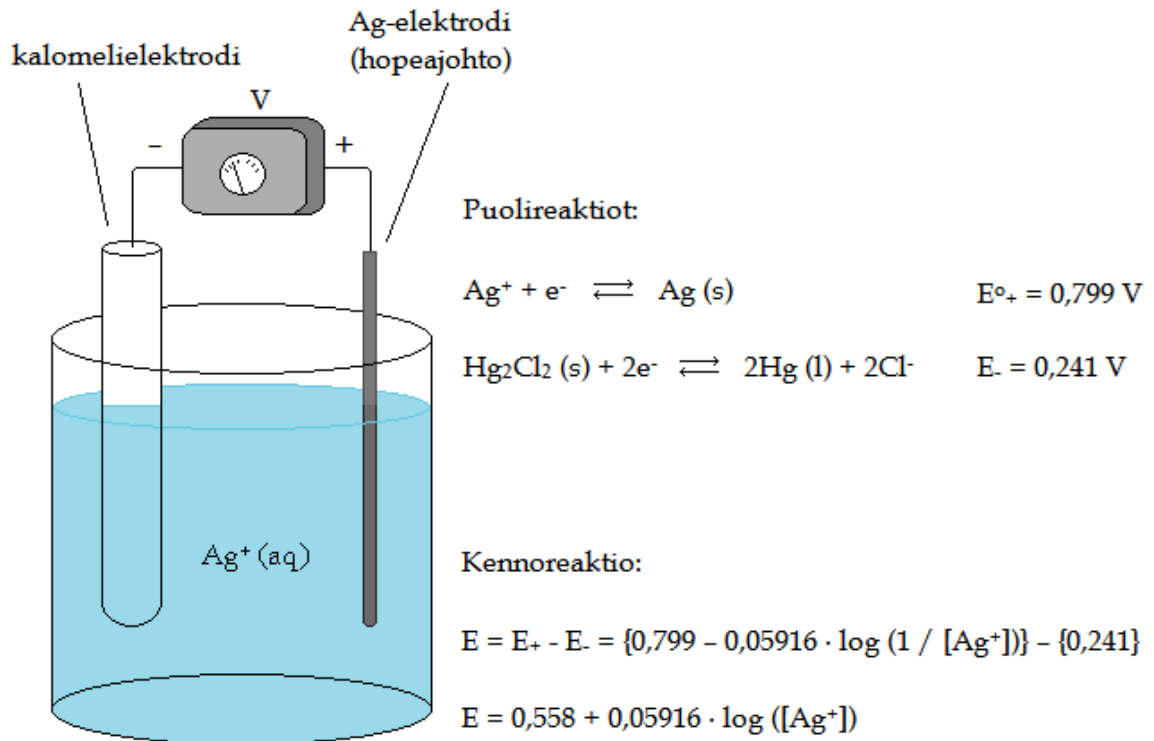
Kuva 23. Hopea-hopeakloridireferenssielektrodin rakenne.

Kuvan (22) anodin puoleisesta kennosta ja suolasillasta rakentuvasta kokonaisuudesta voidaan ajatella muodostuvan suuren mittakaavan referenssielektrodi. Normaalisti analyyseissä käytettävät referenssielektrodit ovat kooltaan huomattavasti pienempiä ja näin ollen vain hyvin pieni osa elektrodin KCl-suolasillasta on kontaktissa analyyttiliuoksen kanssa (Kuva 23).⁴⁵

3.3.2 Työelektrodit eli indikaattorielektrodit

Indikaattorielektrodit jakautuvat kahteen eri luokkaan; metallielektrodeihin ja ioniselektiivisiin elektrodeihin. Metallielektrodien tehtävänä on luoda sähköinen potentiaali vastaamaan sen pinnalla tapahtuvaa hapetus-pelkistysreaktiota. Yleisin metalli-indikaattorielektrodi on platina. Se on suhteellisen inertti metalli eli se ei osallistu juurikaan kemiallisiin reaktioihin. Elektrodina voidaan käyttää myös kultaa, joka on platinaakin inertimpi metalli. Monet hapetus-pelkistysreaktiot tapahtuvat nopeasti hiilipinnoilla, joten erilaisia hiilestä tehtyjä elektrodeja on myös olemassa. Hopea-, kupari-, sinkki-, kadmium- ja elohopeaelektrodeja voidaan käyttää silloin, kun määritetään metallielektrodin omia ioneja. Esimerkiksi hopeaelektrodia voidaan käyttää määrittäessä hopeakationeiden pitoisuutta ($[Ag^+]$) hopeakloridiliuoksesta

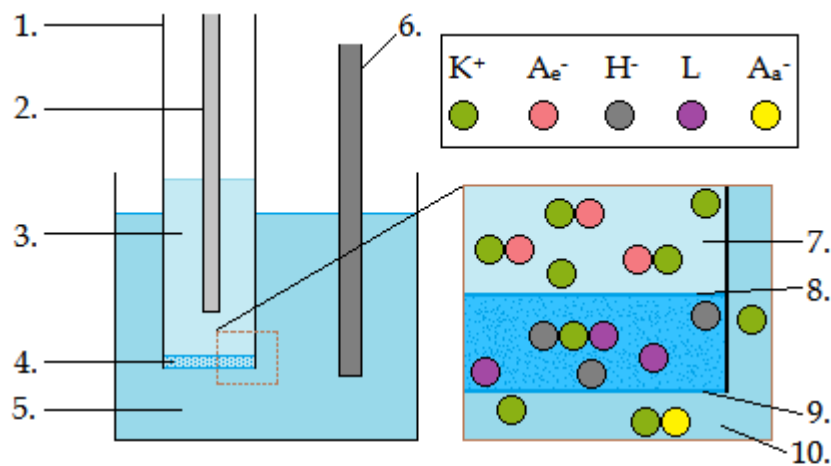
(Kuva 24).⁴⁵ Yleisesti metallielektrodit toimivat parhaiten, kun niiden pinta-ala on suuri ja puhdas. Tällaiset elektrodit puhdistetaan yleensä upottamalla ne hetkeksi kuumaan kahdeksan molaariseen typpihappoon (8M HNO₃), minkä jälkeen elektrodit huuhdellaan tislatulla tai ionivaihdetulla vedellä.



Kuva 24. Hopea- ja kalomelielektrodin käyttäminen hopeakationeiden määrittämisessä. Kalomelielektrodin elektrodipotentiaali on 0,241 V, koska elektrodi on kyllästetty kaliumkloridilla, jolloin kloridi-ionin konsentraatio on vakio. Tällöin (E°) sijasta voidaan käyttää suoraan elektrodipotentiaalia (E).

Ioniselektiiviset elektrodit (ISE = ion-selective electrode) eroavat metallielektrodeista siten, että ne perustuvat tietyn analyytin indikoimiseen.⁴⁵ ISE:n kyky indikoida tietyn tutkittavan ionin pitoisuutta liuoksessa perustuu elektrodin membraanin kykyyn (affiniteettiin) kiinnittää tiettyjä ioneja itseensä kemiallisen reaktion kautta. Tällöin membraani on yleensä hydrofobinen orgaaninen polymeeri, joka on kyllästetty viskoottisella orgaanisella liuottimella, jossa on selektiivisesti tiettyjä ioneja sitovia ligandeja (Kuva 25). Membraanin sisältämässä orgaanisessa liuottimessa saattaa olla myös ligandien

tilalla ainetta, joka kykenee ionien vaihtoon. Kummassakaan tapauksessa kyse ei ole hapetus-pelkistysreaktiosta. Optimaalinen ISE olisi sellainen, että se sitoisi ainoastaan analyytin ja olisi neutraali muita ioneita kohtaan. Todellisuudessa kaikilla ioniselektiivisillä elektrodeilla on affiniteettiä myös muita kuin tutkittavaa ionia kohtaan. Analyysissä käytettävä ISE valitaan kuitenkin siten, että sen affiniteetti on selvästi voimakkaampi analyyttiä kohtaan ja heikompi muille ioneille.



- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. ISE | 6. Ulkoinen referenssielektrodi |
| 2. Sisäinen referenssielektrodi | 7. Täyteliuos |
| 3. Täyteliuos | 8. Membraanin sisäpinta |
| 4. Ioniselektiivinen membraani | 9. Membraanin ulkopinta |
| 5. Analyyttiliuos | 10. Analyyttiliuos |

Kuva 25. Kationia (K^+) ja anionia (A_a^-) sisältävään analyyttiliuokseen on upotettu ioniselektiivinen elektrodi, jonka täyteliuos sisältää kationia (K^+) ja anionia (A_e^-). ISE:n membraani on kyllästetty hydrofobisella orgaanisella liuottimella (H^-), johon on liuennut tutkittavaa kationia sitovaa ligandia (L).

ISE:n käyttäminen tutkittavan näytteen määrittämisessä perustuu aineiden aktiivisuuksien eroon. Vaikka ioniselektiiviset elektrodit mittaavatkin aineiden aktiivisuuksia, voidaan aktiivisuuksien approksimoida olevan pitoisuuksia. Tämä pätee niin kauan, kuin (i) analyytti on laimennetussa liuoksessa, (ii)

mittalaite on kalibroitu liuksilla, joiden pitoisuus on lähellä analyytin pitoisuutta ja (iii) makromolekyylien (nukleiinihapot, proteiinit, jne.) sitoutuminen ISE:n membraaniin on vähäistä. Jos analyytin aktiivisuus (pitoisuus) eroaa ISE:n sisäisen referenssielektrolyytin aktiivisuudesta, muodostuu kalvon läpi kulkeva potentiaali, joka riippuu referenssielektrolyytin ja analyytin aktiivisuuksien suhteesta. Koska ISE:n sisäisen referenssielektrolyytin sekä ulkoisen referenssielektrodin aktiivisuudet ovat vakiot, tutkittava kennojännite (E) riippuu ainoastaan membraanipotentialista. Kyseinen potentiaali riippuu siis tutkittavan analyytin pitoisuudesta näyteliuoksessa.³⁸

Yleisiä ioniselektiivisiä elektrodeja ovat esimerkiksi lasimembraanielektrodit eli lasielektrodit, kaasuatunnistavat lasielektrodit, neste- ja polymeerimembraanielektrodit sekä kiinteämembraaniset elektrodit.^{38,45} Lasielektrodin toiminta perustuu silikalasin uloimman kerroksen (Si-O) kykyyn vaihtaa ioneja (Na^+ , H^+) liuoksen pH:n mukaan. Lasielektrodia käytetäänkin yleisesti pH:n mittaamiseen, mutta elektrodin muunneltua kompositiota voidaan käyttää myös muiden ionien (Na^+ , NH_4^+) määrittämiseen. Kaasuatunnistavien lasielektrodien avulla voidaan määrittää esimerkiksi hapen (O_2) tai hiilidioksidin (CO_2) pitoisuus näytteessä. Hiilidioksidin tapauksessa menetelmä pohjautuu membraaniin, joka päästää lävitseen hiilidioksidikaasua. Tällainen materiaali on esimerkiksi CO_2 -läpäisevä silikonimuovi. Membraanin sisällä on täyteainetta (esimerkiksi NaHCO_3 (aq) + NaCl (aq)), joka mahdollistaa hiilidioksidin muuttumisen hiilihapoksi (H_2CO_3). Tämän jälkeen pH-elektrodi mittaa liuoksen pH:n, joka on verrannollinen CO_2 :n osapaineeseen (P_{CO_2}) näyteliuoksessa. Hapen määrittämiseen on omat elektrodit, kuten Clark-tyyppiset-elektrodit. Neste- ja polymeerimembraanielektrodeja käytetään muun muassa kalium-, kalsium-, kloridi- ja ammoniumionien määrittämiseen. Elektrodien membraani koostuu tiheästä aineesta, joka on liotettu hydrofobisessa viskoottisessa liuottimessa, johon on liuennut analyytin kannalta sopiva neutraali ligandi tai ioninvaihtaja. Kiinteämembraaniset

elektrodit koostuvat tutkittavan analyytin yksittäisistä kiteistä tai puristetuista rakeista. Membraanin materiaalin täytyy olla käytännössä veteen liukenematonta. Tällaisia membraaneja ovat esimerkiksi fluoridi-ionien (F⁻) määrittämisessä käytettävä europiumkationeilla (Eu²⁺) kyllästetty lantaanifluoridi (LaF₃) sekä kloridi-ionien (Cl⁻) määrittämisessä käytettävä hopeasulfidista (Ag₂S) ja hopeakloridista (AgCl) puristettu membraani.

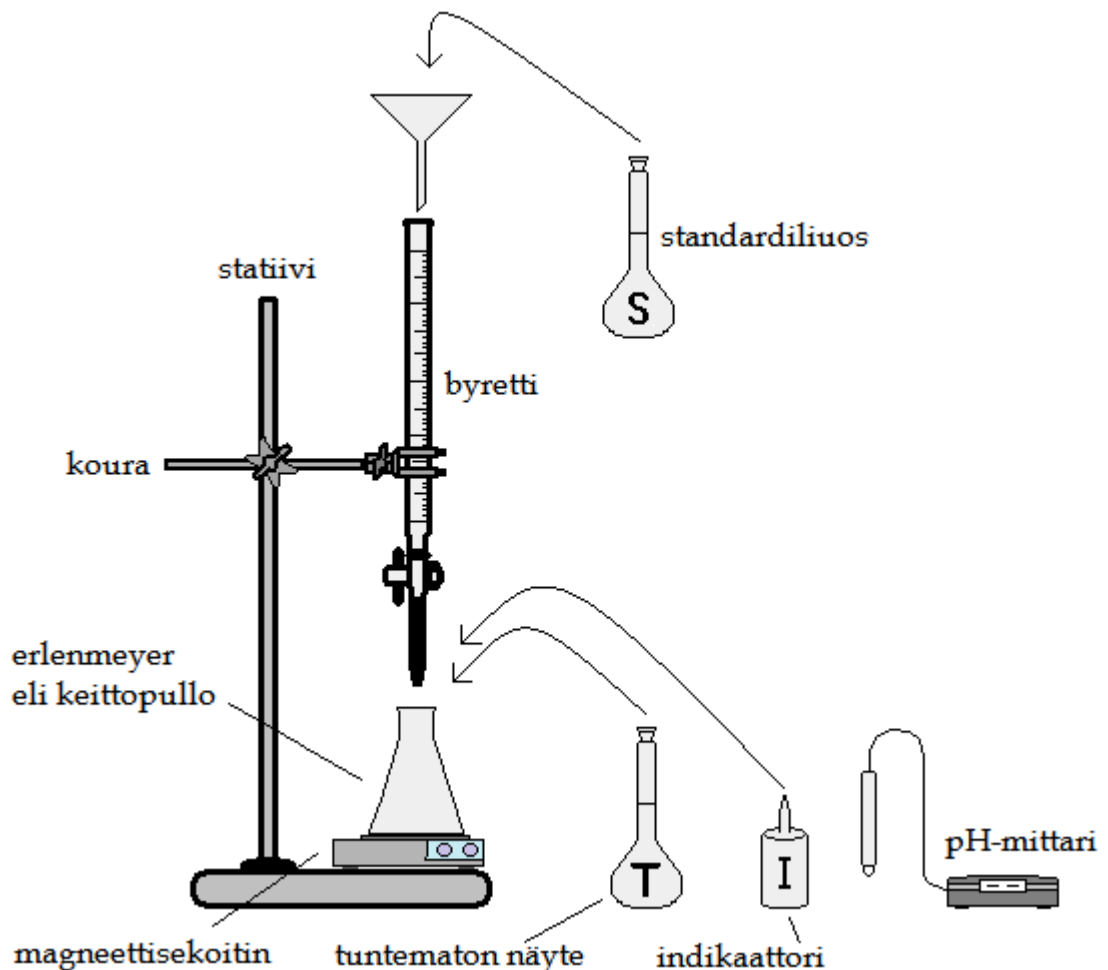
3.4 Titrimetria

Volumetrinen analyysi eli titrimetrinen analyysi on kvantitatiivinen tekniikka, jota käytetään tuntemattomasta näyteliuoksesta määrittettävän tietyn aineen, analyytin, tutkimisessa.³⁸ Määrittämisessä tarvitaan ennalta valmisteltua standardiliuosta, titranttia, jonka konsentraatio tunnetaan. Standardilioksen tarkoituksena on reagoida liuosmuodossa olevan tutkittavan aineen kanssa, kunnes lähtöaineissa ei ole enää tutkittavaa ainetta jäljellä. Titraaminen perustuu lähtöaineiden stoikiometrian tuntemukseen. Tällöin tiedetään tarkasti, paljonko tietyn konsentraatioista standardiliuosta kuluu tiettyä määrää tutkittavaa lähtöainetta kohden. Ennen tuntemattoman liuoksen titraamista valmistetaan testiliuos, jolla määritetään standardilioksen tarkka konsentraatio. Tutkimuksessa käytetään yleensä joko kemiallista indikaattoria, joka reagoi värin vaihtumisella reaktion päätepisteen saavuttamiseen, tai pH-elektrodia jos kyseessä on potentiometrinen titraus. Joissain harvoissa tapauksissa reaktion saavuttaessa päätepisteensä liuoksessa tapahtuu värinmuutos. Tällöin erillistä indikaattoria ei tarvita reaktion päättymisen toteamiseen.

Titrauksen etuna on sen tarkkuus (0,1 %), joka on tarkempi kuin osa instrumentaalisista analyysimetoodeista. Titrausta suositetaan menetelmänä jos mahdollisuus analyysiin on kertaluontoinen tai näytettä on vain vähän.

Menetelmänä titraus on suhteessa halpa verrattuna instrumentaalisiin laitteistoihin. Toisaalta titrauksen haittapuolina ovat sen vähäinen sensitiivisyys ja selektiivisyys. Jos näytteestä halutaan tutkia useita eri aineita samanaikaisesti, instrumentaaliset menetelmät ovat tällöin edullisempia.

Erilaisia titrimetrisia analyysimenetelmiä ovat esimerkiksi happo-emäs-titraus (neutraloitumisreaktio), kompleksometrinen titraus (EDTA), hapetus-pelkistys-titraus (redox) ja saostustitraus.³⁸ Titraamalla voidaan tutkia esimerkiksi metallisuolojen sisältämiä metallimääriä, kuten kuinka paljon rauta(II)-ioneja on Mohrin suolassa $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tai veden kovuutta, eli kuinka paljon tutkittava vesinäyte sisältää magnesium- tai kalsiumioneja.



Kuva 26. Titrauslaitteisto ja siihen kuuluvia tarvikkeita.

Titrauslaitteisto koostuu yleensä statiivista, kourasta ja byretistä (Kuva 26).³⁸ Muita yleisiä titrauksessa käytettäviä ja laboratoriosta löytyviä asioita ja esineitä ovat suppilo standardiliuoksen kaatamiseksi byrettiin, mittapullot näytteelle ja titrantille, keittopullot eli erlenmeyerit testiliuokselle ja titrattavalle näytteelle, analyysistä riippuen indikaattoriliuos tai pH-mittari sekä sekoitustavasta riippuen mahdollisesti magneettisekoitin.

Titraukseksi kutsutaan tapahtumaa, jossa standardiliuosta lisätään byrettiä käyttäen analyyttiin.³⁸ Titrauksen päätepistettä kutsutaan ekvivalenttipisteeksi, joka saavutetaan, kun standardiliuos on kuluttanut loppuun näytteestä tutkittavan aineen. Titrantti reagoi tutkittavan aineen kanssa niin, että näytteen lähtöaineissa ei ole enää reagoimatonta analyyttiä. Ekvivalenttipiste on tyypillisesti havaittavissa visuaalisena muutoksena titrattavassa liuoksessa. Värimuutos on yleisesti seurausta standardiliuoksen tai indikaattorin ominaisuuksista.

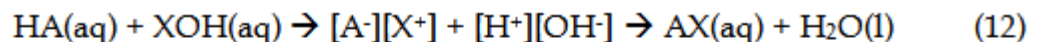
Standardiliuosta valmistettaessa tulee kiinnittää huomiota lähtöaineiden puhtauteen (> 99,9 % puhdasta), mahdollisiin hygroskooppisiin ominaisuuksiin, lämmön- ja valonkestoon, vesiliukoisuuteen sekä titrantin ja analyytin väliseen stoikiometriaan ja reaktionopeuteen.³⁸ Reaktionopeuden kasvaessa titrauksen mielekkyys vähenee sekä analyysin tarkkuus heikkenee.

3.4.1 Happo-emäs-titraus

Menetelmällä mitataan tutkittavassa liuoksessa olevan hapon tai emäksen tuntematonta pitoisuutta. Happo-emäs-titrausta voidaan käyttää esimerkiksi veden asiditeetin ja alkaliniteetin määrittämiseen sekä veden suolapitoisuuden ja ammoniakkin määrittämiseen.^{42,46} Asiditeetti tarkoittaa veden kykyä neutraloida lisätyn vahvan emäksen vaikutus näytteessä. Tämän aiheuttaa luonnonvesissä suurimmaksi osaksi hiilihappo (H_2CO_3). Veden happamuuteen vaikuttavat

hiilihapon ohella myös muut orgaaniset hapot, mineraalihat sekä metalliyhdisteiden, kuten rauta- ja alumiiniyhdisteiden hydrolysoituminen.⁴⁷ Alkaliniteetti tarkoittaa veden kykyä neutraloida lisätyn vahvan hapon vaikutus näytteessä. Alkaliniteetin aiheuttajana luonnon vesissä pidetään yleensä hiilihapposuoloja, kuten kalsiumkarbonaattia (CaCO₃). Tämän lisäksi veden alkaliniteettia lisäävät silikaatit, fosfaatit, boraatit ja aluminaatit sekä humusaineet. Edellä mainitut veden asiditeettiin ja alkaliniteettiin vaikuttavat aineet ovat happo-emäs-titrauksissa suurimmat virhelähteet.

Happo-emäs-titrauksessa titrantti valitaan analyytin mukaan. Jos tutkittavana aineena on tuntematon määrä vahvaa tai heikkoa happoa, valitaan titrantiksi vahvan tai heikon emäksen (NaOH, HgO, NaCO₃) vesiliuos.^{45,46} Jos analyytinä on taas vahva tai heikko emäs, valitaan titrantiksi vahvan tai heikon hapon (HCl, H₂SO₄, kaliumvetyftalaatti, KH(IO₃)₂) vesiliuos. Happo-emäs-titrauksissa käytetään yleisesti Brønsted-Lowryn teorian mukaisia happoja ja emäksiä. Teorian mukaan happo on yhdiste, joka pystyy luovuttamaan protonin eli vetyionin (H⁺) ja emäs on yhdiste, joka pystyy vastaanottamaan vetyionin. Laskuissa ja stoikiometrisissä tarkasteluissa hapon konsentraatiota merkitään yleisesti [HA] ja emäksen [B]. Havainnollisuuden vuoksi voidaan sopia, että [B] sisältää hydroksidi-ionin (OH⁻) ja jonkin alkalimetallin (X⁺). Tällöin emästä voidaan merkitä [XOH]:lla.



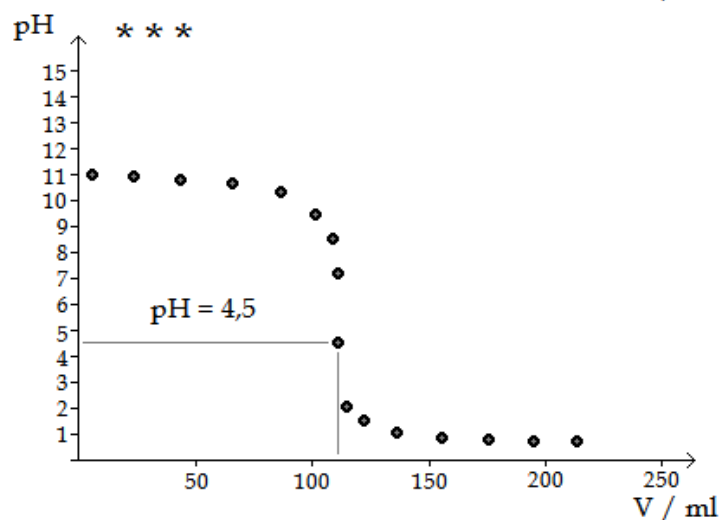
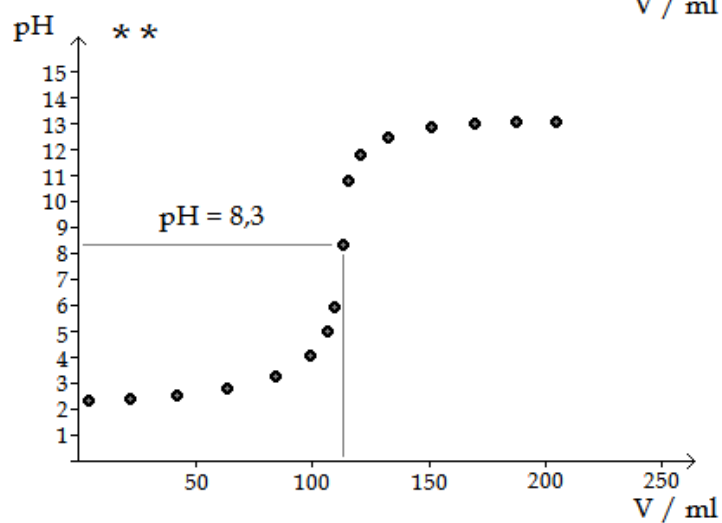
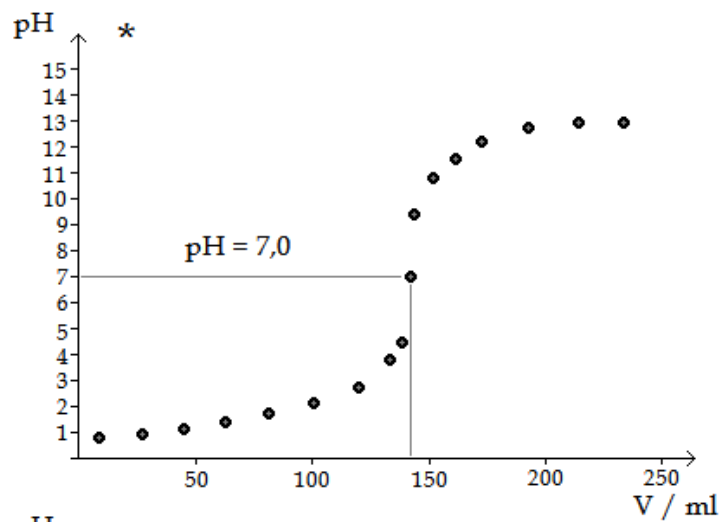
Yleensä happo-emäs-titrauksessa titrantti ja analyytti reagoivat keskenään muodostaen suolaa ja vettä.³⁸ Tätä neutraloitumisreaktiota voidaan kuvata yleisesti yhtälön 12 mukaan, jolloin tulee käyttää [B]:n sijasta [XOH]-merkintää. Titrauksessa lähtöaineet reagoivat keskenään, jolloin lopputuotteiksi muodostuu suolaa [AX] ja vettä. Reaktioyhtälöstä (yhtälö 12) voidaan huomata, että tässä tapauksessa yhtä happomoolia kohden reagoi yksi mooli emästä. Tällöin, kun tunnetaan titranttina toimivan hapon tai emäksen konsentraatio ja

kulutus, voidaan selvittää laskemalla tutkittavan analyytin pitoisuus (mg / l) näytteessä.

Titrauksesta piirretään aina titrauskäyrä (Kuva 27). Titrauskäyrän vastemuuttujana on pH ja taustamuuttujana titrantin kulutus millilitroissa. Titrauskäyrän avulla selvitetään, milloin lisättävä titrantti on kuluttanut näyteliuoksen analyytin loppuun. Pistettä, jossa analyytti loppuu lähtöaineista, kutsutaan titrauksen loppupisteeksi eli ekvivalenttipisteeksi. Kun vahvaa happoa titrataan vahvalla emäksellä tai toisin päin, on ekvivalenttipiste pH 7:n kohdalla. Jos vahvalla hapolla titrataan heikkoa emästä, on titrauksen ekvivalenttikohda pH 4,5 kohdalla. Jos taas vahvalla emäksellä titrataan heikkoa happoa, on titrauksen ekvivalenttipiste pH 8,3 kohdalla.⁴⁷ Ekvivalenttipisteen voi havaita titrattaessa indikaattorin avulla tai potentiometrisesti pH-elektrodia käyttäen. Indikaattori täytyy valita sen mukaan, mitä ainetta titrataan ja millä. Titrantin ja analyytin valinta määräävät reaktion ekvivalenttipisteen kohdan, jolloin indikaattoria valittaessa täytyy tutkia, mikä indikaattori soveltuu haluttuun titraukseen parhaiten (Taulukko 4).^{38,45} Indikaattoria käytettäessä titrauksen ekvivalenttikohdan voi havaita liuoksessa tapahtuvasta värinmuutoksesta. Indikaattori täytyy valita siten, että sen värinmuutosalue sijoittuu mahdollisimman lähelle titrauksen ekvivalenttikohdan pH-arvoa. Ideaalinen indikaattorin värinmuutosalue on pH 4,5 - 9,5.

Taulukko 4. Valittujen indikaattorien värit ja värinmuutosalueet.

Indikaattori	pH-alue	Väri happamassa liuoksessa	Väri emäksisessä liuoksessa
Tymolisininen	1,2 - 6,6	Punainen	Keltainen
Metyylioranssi	2,8 - 4,0	Punainen	Keltainen
Metyylipunainen	4,3 - 6,1	Punainen	Keltainen
Fenolipunainen	6,8 - 8,2	Keltainen	Punainen
Fenoliftaleiini	8,3 - 10,0	Väritön	Pinkki/punainen



Kuva 27. Titrauskäyriä. Kohdassa (*) titrataan vahvaa happoa vahvalla emäksellä, (**) titrataan heikkoa happoa vahvalla emäksellä ja (***) titrataan heikkoa emästä vahvalla hapolla. Titrauksien ekvivalenttikohdista on havainnollistettu pH-arvoa ja titrantin kulutusta osoittavilla viivoilla sekä ekvivalenttikohdan numeerisella pH-arvolla.

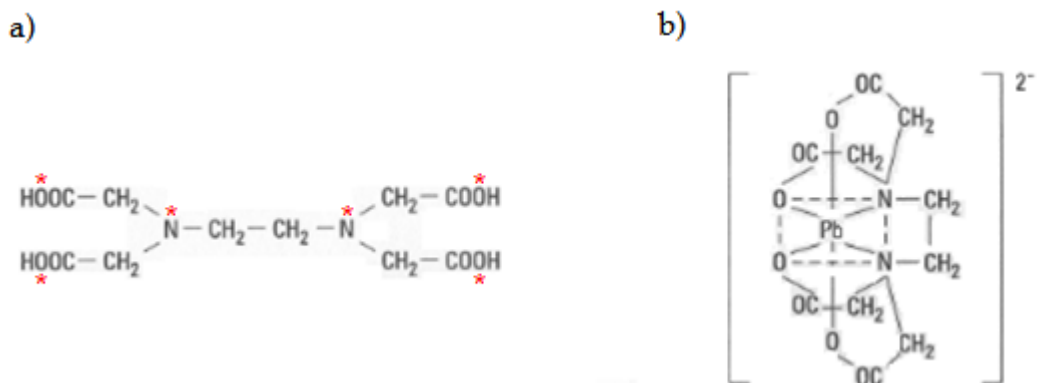
3.4.2 Kompleksometrinen titraus

Menetelmää käytetään yleensä liuosmuodossa olevien kationien konsentraatioiden määrittämiseen. Metodi perustuu kilpailevien ligandien eri vahvuiseen kykyyn sitoa metalli-ioneja.^{38,45} Yleinen tutkimuskohde onkin esimerkiksi veden kovuuden eli magnesium- ja kalsium-ionien määrittäminen. Tutkittava metalli-ioni eli analyytti muodostaa titrantin (yleensä EDTA = etyleenidiamiinitetraetikkahappo) kanssa helpommin kompleksiyhdisteen, kuin kilpailevan ligandin kanssa. Analyytti muodostaa siis termodynaamisesti stabiilimpia kompleksiyhdisteitä titrantin kanssa, kuin kilpailevan ligandin. Tämä mahdollistaa indikaattorina toimivan, heikommin kompleksoituvan, yhdisteen käytön reaktion ekvivalenttikohdan määrittämisessä. Titrauksessa muodostuu kaikkiaan kaksi erilaista kompleksiyhdistettä. Ensimmäinen muodostuu indikaattorin kompleksoituessa tutkittavan kationin kanssa ennen titrauksen alkua ja toinen muodostuu, kun kationi reagoi EDTA:n kanssa. Metallionin kompleksoituessa EDTA:n kanssa syntynyt kelaatti ei vaihda liuoksen väriä (Kuva 28). Analyysiliuoksen väri riippuu ennen titrauksen ekvivalenttikohdasta ainoastaan kationin kanssa kompleksoituneen indikaattorin väristä. Ekvivalenttikohdan lähestyessä titrantti kuluttaa analyytin loppuun tutkittavasta liuoksesta, jolloin heikommin kompleksoituva indikaattoriligandi on luovuttanut kaikki metalli-ionit EDTA:lle.

Väri reaktion alussa	Reaktio	Väri reaktion lopussa
(indikaattorin)	$MX + In \rightarrow MIn + X^{2-}$	(metalli-indikaattorin)
(EDTA-liuoksen)	$MX + EDTA \rightarrow M-EDTA + X^{2-}$	(EDTA-liuoksen)
(metalli-indikaattorin)	$MIn + EDTA \rightarrow M-EDTA + In$	(indikaattorin)

Kuva 28. EDTA-titrauksen värit. (MX) on metalliyhdiste, jossa (M) on kationiosa ja (X) on anioniosa. (In) on indikaattori ja MIn on metallin ja indikaattorin muodostama kompleksiyhdiste.

Kompleksometrisissä titrauksissa käytettävien standardiliuosten sisältämät ligandit voivat olla yksihampaisia, kaksihampaisia tai monihampaisia ligandeja.³⁸ Hampaisuus määrittelee sen, kuinka monen eri donoriatomin välityksellä ligandi voi muodostaa sidoksia keskusmetalliin. Pääasiassa kompleksometrisestä titrauksesta puhuttaessa tarkoitetaan nimenomaan EDTA-titrausta.⁴⁶ EDTA on kuusihampainen ligandi, joka muodostaa rengasrakenteen kompleksoituessaan metallikationin kanssa (Kuva 29). Tällaisia rengasrakenteen muodostavia monihampaisia ligandeja kutsutaan kelatoiviksi yhdisteiksi ja niistä muodostuvia kompleksiyhdisteitä kutsutaan kelaateiksi. Kompleksiyhdisteen muodostavaa sidosta kutsutaan koordinaatiosidokseksi. Reagenssina EDTA on yleensä sen dinatriumsuolan muodossa, joka on väritöntä ja hajutonta sekä olomuodoltaan kiinteää ainetta. Laskuissa ja reaktioyhtälöissä EDTA:ta merkataan usein $[H_4Y]$:nä ja EDTA:n kompleksin muodostavaa ionimuotoa $[H_2Y^{2-}]$, joka saadaan suoraan sen veteen liuenneesta dinatriumsuolamuodosta $[Na_2H_2Y]$.



Kuva 29. Kohdassa (a) on EDTA molekyyli, johon on merkattu punaisilla tähdillä kaikki ligandin kuusi hammasta. Kohdassa (b) EDTA on kelatoitunut lyijyn kanssa.³⁸

Titrauksen indikaattoreina käytetään usein metalli-ioni-indikaattoreita, jotka ovat myös happo-emäsindikaattoreita.⁴⁵ Yleisiä indikaattoreita ovat esimerkiksi kalmasiitti, eriokromimusta T, mureksiini ja ksyylenoli. Kompleksometrisessä

titrauksessa käytettävien indikaattorien ligandoitumiskyky on yleensä hyvin rajattua tietylle pH-alueelle.⁴⁶ Ennen indikaattorin lisäämistä täytyy tutkittavan seoksen pH säätää halutulle tasolle. Yleensä EDTA-titrauksessa käytettävät indikaattorit (mureksiini; pH 10,0) kompleksoituvat tutkittaviin metallikationeihin pH:n ollessa emäksinen, joka on myös suotuinen pH EDTA:n käytölle. Kuitenkin on olemassa myös happamissa olosuhteissa kompleksoituvia indikaattoreita (ksylenoli; pH 5,5). Indikaattoria valittaessa on tiedettävä titrattavan analyytin käyttäytyminen kyseisen indikaattorin kanssa. On tiedettävä muodostaako analyytti indikaattorin kanssa titranttia hylkivän yhdisteen, jolloin indikaattori ei luovuta metallikationia EDTA:lle. Tällaista voi tapahtua esimerkiksi käytettäessä eriokromimusta T:tä kuparia määritettäessä. Edellä mainitussa tapauksessa metalli-ioni niin sanotusti estää indikaattoria luovuttamasta metallikationia EDTA:lle eli Cu-In-kompleksi on termodynaamisesti stabiilimpi yhdiste kuin Cu-EDTA-kompleksi. Jos kuitenkin halutaan käyttää kyseistä indikaattoria kuparin määrittämisessä, täytyy titraaminen suorittaa takaisintitrauksena. Tällöin ylimäärä EDTA:ta lisätään liuokseen, josta kupari määritetään. Sen jälkeen käsitelty tutkittava liuos titrataan sellaisella titrantilla, joka sisältää eriokromimusta T:n kanssa normaalisti käyttäytyvää metallikationia (Mg^{2+} , Zn^{2+} , jne.) tunnetun määrän. Ylimäärä EDTA:ta titrataan valitulla kationilla, mistä saadaan määritettyä kuluneen titrantin ja EDTA:n tilavuuden erotuksen kautta analyytin määrä. Muita indikaattorin valintaan liittyviä huomioita ovat analyytin saostuminen indikaattorin toiminnalle sopivassa pH:ssa sekä reaktiokinetiikka.³⁸

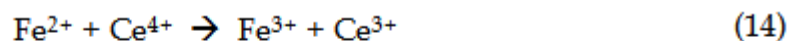
Normaalin suoran kompleksometrisen titrauksen ja takaisintitrauksen lisäksi on olemassa myös muita menetelmiä kompleksometrisen titrauksen suorittamiselle. Tällaisia menetelmiä ovat esimerkiksi korvaustitraus, epäsuora titraus ja maskaus.⁴⁵ Kaikille eri titraustavoille on olemassa omat käyttökohteensa. Esimerkiksi maskausta käytetään, jos liuoksessa on tutkittavan analyytin (Mg^{2+}) lisäksi toista ainetta (Al^{3+}), joka estää analyysin suorittamisen, joko reagoimalla EDTA:n tai indikaattorin kanssa.⁴⁶ Maskina

alumiinikationille voidaan käyttää fluoridi-onia (F⁻), jota saadaan vetyfluoridista (HF), tai trietanoliamiinia (C₆H₁₅NO₃). Maskauksen voi yleensä purkaa käyttämällä jotain toista reagenssia. Esimerkiksi syanidimaskin (CN⁻), jota käytetään esimerkiksi kadmiumin, sinkin, elohopean, kuparin, koboltin ja nikkelin maskaamiseen, voi purkaa formaldehydillä (H₂CO).

3.4.3 Redox-titraus

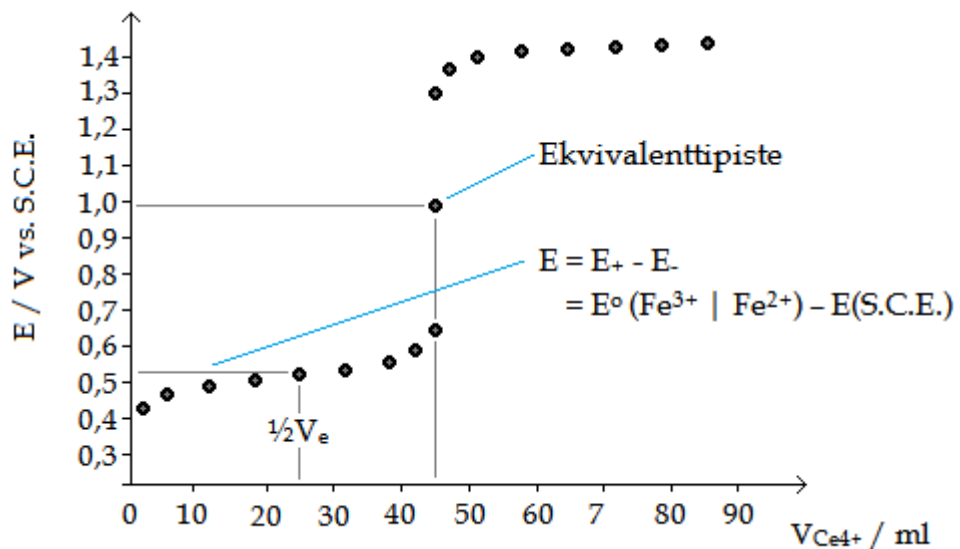
Hapetus-pelkistys-titraus perustuu titrantin ja analyytin väliseen elektronien siirtoon. Menetelmää käytetään useiden metallien (Fe, Mg, Ca, Sr, Zn, Ag, Pb, Cd, Hg), joidenkin epämetallien (Br) ja puolimetallien (As, Sb) sekä joidenkin molekyylien (H₃PO₄, HNO₂, N₂H₄, H₂C₂O₄, H₂S₂O₈, H₂S) määrittämiseen liuoksista. Titrauksessa hapetin pelkistyy vastaanottaessaan pelkistimen luovuttamat elektronit, jolloin pelkistin hapettuu.^{38,45} Kuten happo-emäs-titrauksessa, voidaan myös redox-titrauksessa titrauksen kulkua tutkia sekä potentiometrisesti että väriä vaihtavan indikaattorin avulla.⁴⁶

$$E_T = E^\circ(\text{indikaattori}) \pm (0,05916 / n) , \text{ missä } n \text{ on puolireaktion elektronit. (13)}$$



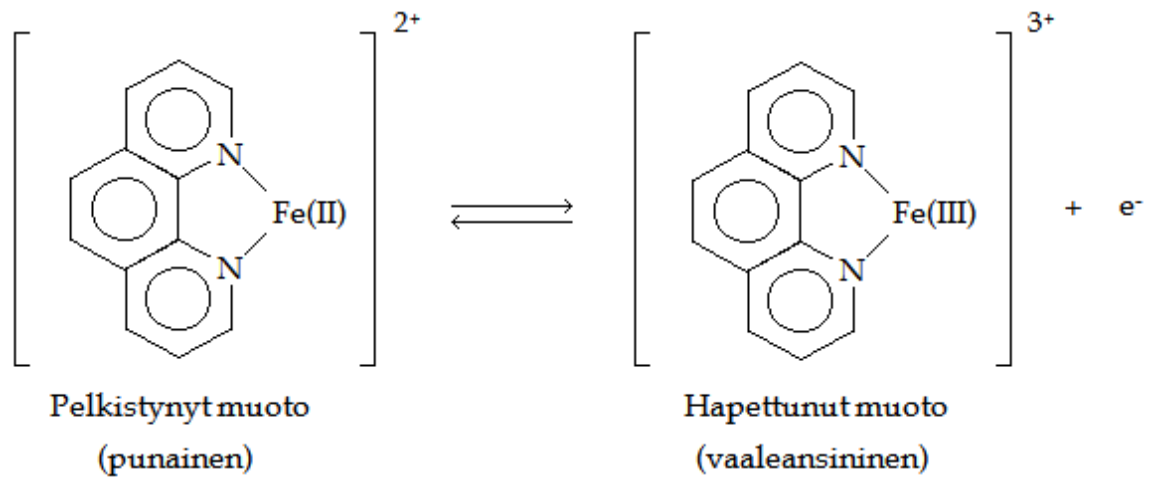
Titrauksesta piirretään aina titrauskäyrä, kuten happo-emäs-titrauksessakin. Titrauskäyrän kuvaajan vastemuuttujana on kennopotentiaali (E) ja taustamuuttujana titrantin kulutus millilitroissa (Kuva 30). Tutkittaessa titrauksen kulkua potentiometrisesti, havaitaan titrauksen ekvivalenttikohdassa nopea potentiaalinen muutos, jonka voi havaita jännitemittarista lukemalla. Tämän potentiaalisen muutoksen täytyy olla reversiibeli.⁴⁶ Jos titrauksessa käytetään väriävaihtavaa indikaattoria, täytyy indikaattorin transiatioalueen sijoittua titrauskäyrän jyrkän nousun kohdalle.⁴⁵ Indikaattorin transiatioalueen (E_T) saa määritettyä yhtälön 13 mukaan. Sopivan transiatioalueen lisäksi

indikaattorin on vaihdettava väriään vesiliuoksessa sen hapettuneen ja pelkistyneen muotonsa välillä. Titrattaessa esimerkiksi rauta(II)-ioneja cerium(IV)-ioneilla voidaan indikaattorina käyttää ferriinia (Kuva 31), jonka standardipotentiaali (E°) on 1,06 V. Ferriinin E° osuu hyvin yhtälön 14 osoittaman hapetus-pelkistysreaktion ekvivalenttipisteen (0,99 V) jyrkän potentiaalinousun kohdalle (Kuva 30). Edellä mainittua ferriinilla indikoitua, ceriumin pelkistymiseen pohjautuvaa redox-titrausmenetelmää kutsutaan cerimetriseksi titraukseksi. Jotkin titrantit, kuten vahvana hapettimena tunnettu permanganaatti (manganaatti(VII)-ioni; MnO_4^-), ovat itse indikoivia yhdisteitä.⁴⁶ Tällaisia titrantteja käytettäessä ei tarvita erillistä indikaattoria.

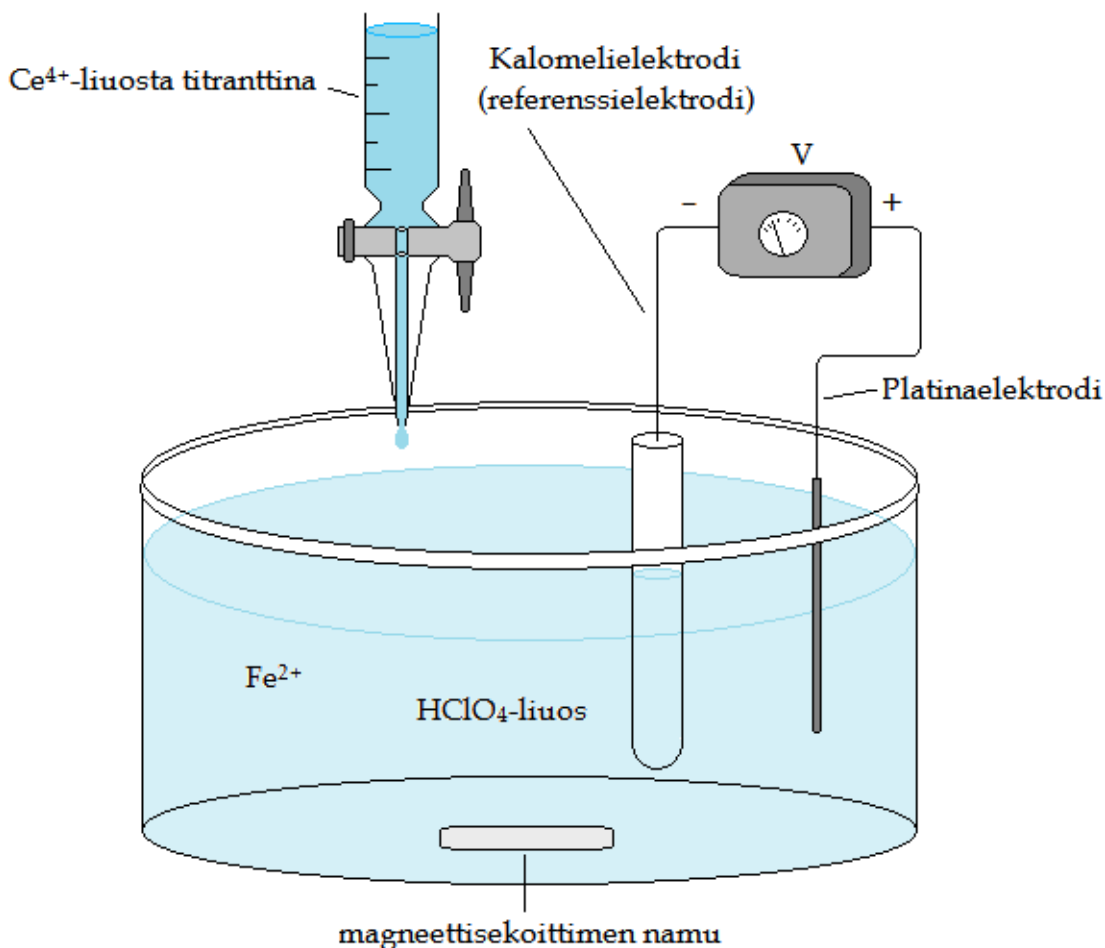


Kuva 30. Redox-titrauskäyrän kuvaaja, johon on merkitty titrauksen ekvivalenttipiste, titrantin kulutuksen puolivälipiste ($\frac{1}{2}V_e$), kennojännite (E), positiivisen elektrodin jännite (E_+), negatiivisen referenssielektrodin jännite (E_-), puolireaktion standardijännite (E°) ja $E(\text{S.C.E.})$ kalomelielektrodin standardijännite (ks. 47 ja kuva 24).

Redox-titrauslaitteisto (Kuva 32) koostuu byretistä, magneettisekoittimesta ja jännitemittarista, jonka anodissa on referenssielektrodi (Ag-AgCl, kalomelielektrodi; Hg₂Cl₂) ja katodissa indikaattoriektrodi (Pt, grafiitti, Au). Reaktioastiassa nesteen sekoituksen hoitaa magneettisekoittimen magneettisauva eli namu.



Kuva 31. Ferroiini on raudan ja kolmen fenantroliinimolekyylin muodostama kompleksiyhdiste. Kuvaan on merkattu ferroiinin hapettuneen ja pelkistyneen muodon värit vesiliuoksessa.

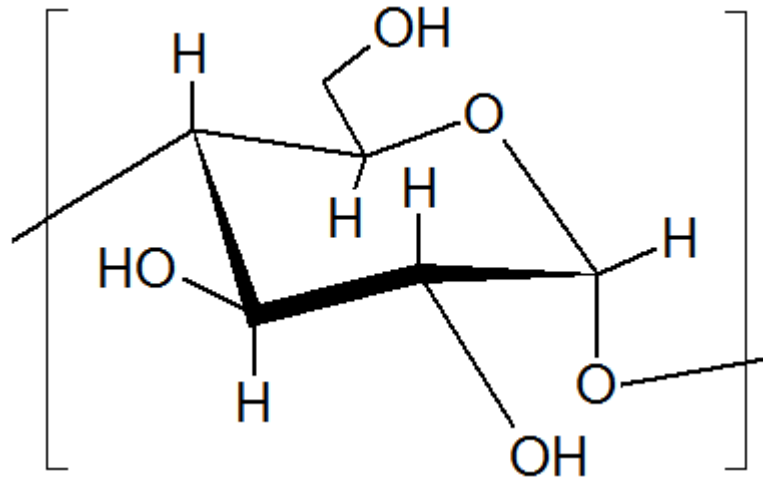


Kuva 32. Redox-titrauslaitteisto. Kuvassa titrataan Ce⁴⁺-ioneja sisältävällä standardiliuoksella Fe²⁺-ioneja sisältävää analyttiliuosta, joka on happamoitu perkloorihapolla.

3.4.4 Jodometrinen titraus

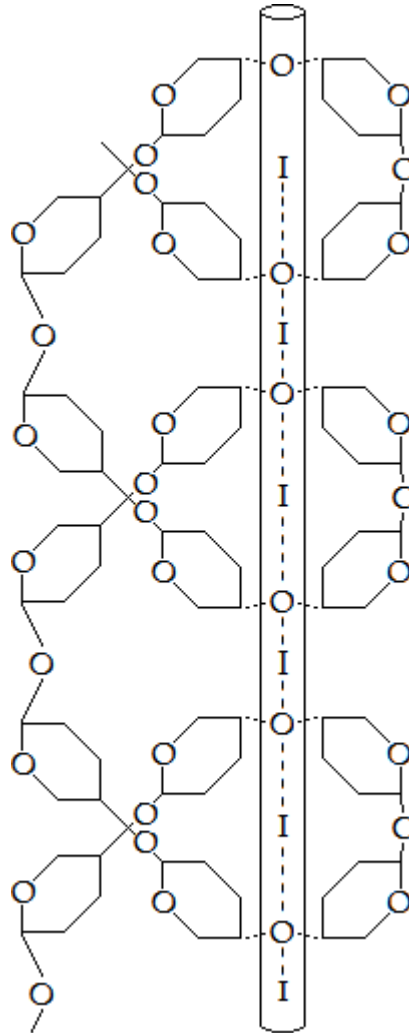
Menetelmä pohjautuu cerimetrinen titrauksen tavoin hapetus-pelkistysreaktioon. Jodimetriassa pelkistimenä toimiva analyytti titrataan suoraan hapettimena toimivalla jodilla (I₂), jolloin liuokseen muodostuu jodidi-ioneja (I⁻). Käytettäessä jodia titranttina, valmistetaan liuos puhtaan jodin lisäksi jodidi-ioneista, joita saadaan esimerkiksi kaliumjodidista (KI). Tällä menetelmällä jodi reagoi jodidi-ionien kanssa muodostaen jodin vesiliukoisuutta lisäävän kompleksiyhdisteen, trijodidin (I₃⁻).⁴⁵ Jodometrisessä titrauksessa taas hapettimena toimiva analyytti lisätään liuokseen, jossa on

ylimäärin pelkistimenä toimivia jodidi-ioneja. Tämän jälkeen seos titrataan tunnetun pitoisella tiosulfaattiliuoksella ($S_2O_3^{2-}$), joka valmistetaan yleensä natriumtiosulfaatista ($Na_2S_2O_3$).



Kuva 33. Amyloosin yksi α -D-glukoosiyksiköistä.

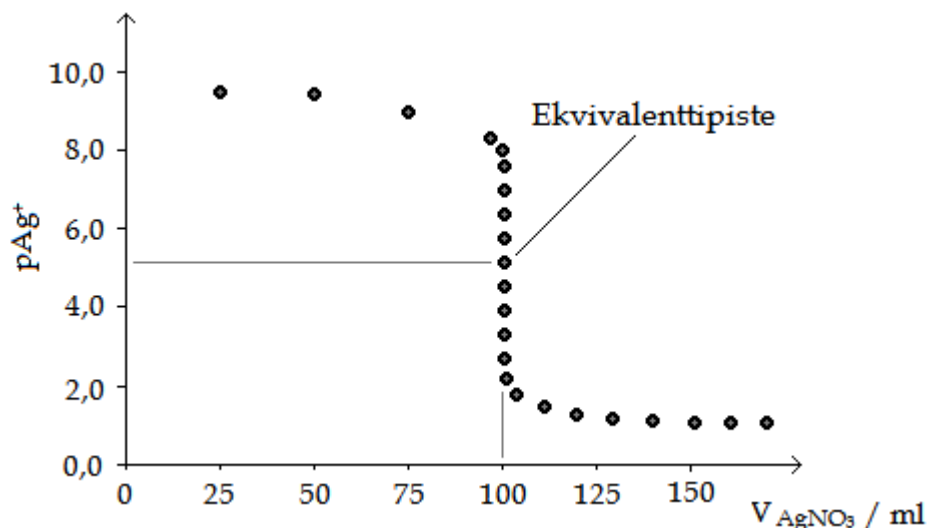
Jodometrisissä titrauksissa yleisin indikaattori on tärkkelys, joka muodostuu haarautumattomasta α -D-glukoosiketjusta eli amyloosista (Kuva 33). Tämä polymeeri reagoi jodin kanssa muodostaen kierremäisen kompleksin jodin kanssa (Kuva 34).⁴⁵ Tärkkelys ei ole niin kutsuttu redox-indikaattori eli se ei osallistu redox-reaktioihin potentiaalinvuutoksella, vaan se reagoi pelkästään kompleksoitumalla jodin kanssa. Pienenä molekyylinä jodi mahtuu kiertyneen glukoosiketjun silmukan keskelle, jolloin se muodostaa kuuden yksikön pituisen jodiketjun (I_6). Tärkkelys-jodi-kompleksiyhdiste tuottaa liuokseen voimakkaan sinisen värin. Kompleksin muodostuminen on lämpötilariippuvaista. Jodi kompleksoituu tärkkelyksen kanssa hyvin 0 – 25 °C välillä. Jo 50 °C tienoilla kompleksinmuodostuskyky on laskenut 1 / 10 osaan normaalista. Myös orgaanisten liuottimien käyttö heikentää merkittävästi jodin reaktiokykyä tärkkelyksen kanssa.



Kuva 34. Tärkkelys-jodi-kompleksin rakenne, jossa amyloosiketju muodostaa kierteen jodiyksiköiden ympärille.

3.4.5 Saostustitraus

Menetelmää käytetään liuosmuodossa olevien aineiden, erityisesti halogeeni-ionien (Cl^- , Br^- , I^- , F^-) sekä tiosyanaatti-, karbonaatti- ja arsenaatti-ionien, määrittämiseen. Saostustitrauksessa titrantti reagoi analyytin kanssa muodostaen yhdisteen, joka saostuu kiinteänä kideäisenä tai amorfisena saostumana.³⁸



Kuva 35. Saostustitrauskäyrä, johon on merkattu ekvivalenttipiste. Titranttina on käytetty hopeanitraattia.

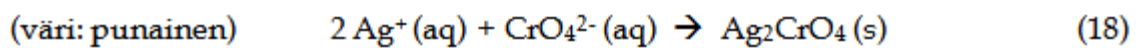
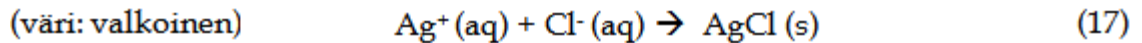
Yleisin titranti saostustitrauksessa on veteen erittäin hyvin liukeneva hopeanitraatti (AgNO_3). Tällöin kyseessä on argentometrinen titraus. Saostustitrauksesta piirretään muiden titrausmenetelmien tavoin kuvaaja (kuva 35).³⁸ Taustamuuttujana on titrantin kulutus millilitraa kohden (V / ml) ja vastemuuttujana on niin kutsuttu titrantin $[\text{X}^c]$ "p-funktio", jossa (X) on titrantina toimiva ioni ja sen yläindeksi (c) on ionin varaus (yhtälö 15). Tutkittavan aineen pitoisuus voidaan selvittää ekvivalenttikohdassa yhtälöllä 16.

$$pX = -\log_{10} [\text{X}^c] \quad (15)$$

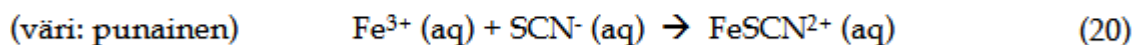
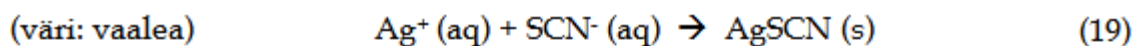


Saostustitrauksen ekvivalenttikohdan havaitsemiseen voidaan käyttää kolmea eri menetelmää: potentiometrisiä menetelmiä, valon sirontaan liittyviä menetelmiä sekä kemiallisia indikaattoreita.³⁸ Esimerkiksi määritettäessä liuksesta kloridi-ionien pitoisuutta hopea-ionien avulla (yhtälö 17), voidaan käyttää kaliumkromaattia (K_2CrO_4) indikaattorina. Tällöin ekvivalenttikohdan jälkeen hopea-ionit reagoivat kromaatin (CrO_4^{2-}) kanssa muodostaen punaisen

hopeakromaatti saostuman (yhtälö 18). Kaliumkromaattia käytettäessä liuoksen täytyy olla hieman alkaalinen eli liuoksen pH:n täytyy olla neutraali tai hieman emäksinen (pH 6,5 - 9,0). Kyseisestä menetelmästä käytetään nimitystä "Mohrin titraus" ja sillä voidaan määrittää kloridi- ja bromidi-ionien pitoisuuksia liuoksista.



Titratessa kloridi-, jodidi- tai bromidi-ioneja voidaan käyttää Volhardin titrausmenetelmää. Tällöin halidi titrataan ensin ylimäärällä hopea-ioneja, minkä jälkeen ylimääräiset hopea-ionit takaisintitrataan tiosyanaatti-ioneilla (yhtälö 19).³⁸ Yleensä titranttina käytettävät tiosyanaatti-ionit (SCN⁻-ionit) saadaan kaliumtiosyanaatista (KSCN). Indikaattorina takaisintitraamisessa käytetään yleensä rauta(III)-ioneja. Hopea-ionien reagoitua tiosyanaatti-ionien kanssa reagoi Fe³⁺-ionit SCN⁻-ionien kanssa, muodostaen hyvin veteen liukenevan punaisen yhdisteen (yhtälö 20).



Käytettäessä tiosyanaattia titranttina täytyy muodostunut AgCl-saostuma joko suodattaa pois liuksesta tai suojata (peitellä) nitrobentseenillä (C₆H₅NO₂). Nämä menetelmät estävät AgCl:ia liukenemasta takaisin liuokseen muodostuneen niukkaliukoisen AgSCN:n vaikutuksesta.

4 ANALYYTTISEN KEMIAN OPETTAMINEN YLIOPISTOSSA

4.1 Taustaa

Nykyään analyttisen kemian tutkimusmenetelmien opettaminen ei rajoitu enää pelkästään klassisten kvantitatiivisten ja kvalitatiivisten epäorgaanisten menetelmien opettamiseen. Uudet instrumentaaliset tutkimusmenetelmät korvaavat korkeakoulujen opintosuunnitelmissa yhä enemmän aiemmin käytössä olleisiin tutkimusmenetelmiin käytettävää aikaa. Tästä huolimatta analyttisen kemian perusteiden hallitsemiseksi on tärkeää jättää tilaa myös vanhoille klassisille menetelmille.⁴⁸ Ne opettavat laboratoriotyöskentelyn ja näytteenkäsittelyn kannalta korvaamattomia taitoja, kuten laboratoriovälineiden käyttöä, liuosten valmistusta, punnitsemista sekä työturvallisuutta, huolellisuutta ja tarkkuutta työskentelyssä. Tällaisia taitoja opitaan samalla, kun analyysin tekoa opetellaan oikeiden luonnonnäytteiden kautta. Tällöin opitaan edellä mainittujen taitojen lisäksi näytteiden keräämistä, näytteiden käsittelyä ja jakamista osanäytteisiin sekä tutkittavien aineiden erottelua analyysin kannalta haitallisista matriiseista. Näiden asioiden ohella on opittava reflektoida omia valintojaan ja työskentelyään sekä arvioimaan mittausvaiheessa saatuja tuloksia ja tarkastelemaan niiden

virhemahdollisuuksia. Tämän lisäksi on tärkeä oppia myös esittämään analyysistä saadut tulokset tiedeyhteisön hyväksymällä tavalla.

4.2 Projektioppiminen

Projektioppiminen on järjestelmällinen opetusmetodi, joka sitoo ja ohjaa opiskelijan opiskelemaan tietoja ja taitoja opetettavasta aineesta.⁴⁹ Projektioppimisen malli rakentuu projektin ympärille kehitettyyn oppimisprosessiin, jossa oppijat ratkovat vaativaa tehtävää. Tehtävä rakentuu oppijoille esitettyjen haastavien kysymysten tai ongelmien ympärille. Näiden ratkaisemiseksi oppijat joutuvat tekemään tutkimussuunnitelman, käyttämään ongelmanratkaisutaitojaan ja tekemään haastavia perusteltuja päätöksiä, sekä hakemaan ja analysoimaan tietoa ulkopuolisista lähteistä. Projektioppiminen ohjaa oppijoita toimimaan itsenäisesti yhtenäisenä ryhmänä, jolla on annetun tutkimustehtävän lisäksi aikataulun ja resurssien rajaama tavoite. Tavoitteena on yleensä tutkia jotain konkreettista, opiskelijoiden jokapäiväiseen arkeen liittyvää ongelmaa, jonka tutkimisesta ja tuloksista tehdään esitelmä tai jokin muu konkreettinen tuotos.⁵⁰

Tutkimustehtävä täytyy suunnitella tarkoin.⁴⁹ Sitä ratkottaessa oppijoiden suorittamat aktiviteetit eli toiminnallinen osuus, sekä tutkimukseen vaadittava käsitteellinen tieto yhdistyvät. Jotta oppiminen tarjoaisi parhaan mahdollisen hyödyn, täytyy ongelmien ja tutkimuskysymysten lisäksi suunnitella tarkoin, miten oppijat käyttävät aikansa tähdätessään haluttuun lopputulokseen. Parhaimmillaan projektioppiminen on konstruktivistista tiedonkäsittelyä vaativaa sekä kognitiivisesti haastavaa, mutta aiheeseen ja opiskeltavaan aineeseen innostavaa työskentelyä. Projektioppimisessä ei tähdätä ainoastaan ainetiedon oppimiseen ja sen soveltamiseen, vaan myös tiedon siirtämiseen muiden käyttöön.⁵⁰

Projektioppimiseen liittyy monia piirteitä useista eri opetus- ja oppimisteorioista.^{50,51} Kauempaa tarkasteltuna projektioppiminen on yleisvaikutukseltaan yhteistoiminnallista oppimista. Opiskelu tapahtuu alkuperäisestä oppimisryhmästä muodostetuissa pienryhmissä, joissa jokaisessa on 2 – 5 opiskelijaa. Projektin ryhmällä on yhteinen tavoite, jonka saavuttamiseksi ryhmä työskentelee tiiviisti yhteistyötä tehden. Tavoitteena on, että kaikki oppijat oppivat samat asiat ja osallistuvat yhtä suurella panoksella tuotoksen luomiseen. Kuten yhteistoiminnallinen oppiminen yleensä, tähtää myös projektioppiminen parempiin laadullisiin ja määrällisiin oppimistuoksiin. Tämä pyritään saavuttamaan mielekkäällä oppimisprosessiin sitouttamisella, joka on saavutettavissa yleensä mielenkiintoisten ja autenttisten projektiaiheiden avulla. Oppimiselle edellytyksinä ovat yksilöllinen jaettu vastuu, monipuolinen vuorovaikutus, yhtäläinen osallistuminen ja ryhmän sisäisen itsearvioinnin toimivuus, sekä vastuun ottaminen omasta ja ryhmän oppimisesta. Näiden edellytyksien täytyessä on havaittu, että oppimistulokset paranevat, motivaatio kasvaa, yksilöllinen stressi vähenee ja näkemykset monipuolistuvat samalla, kun opitaan sosiaalisia ja metakognitiivisia taitoja. Projektioppimisen kautta voidaan siis kehittää sosiaalisia, kognitiivisia ja akateemisia taitoja. Lähempää tarkasteltuna projektioppiminen on myös ongelmalähtöistä oppimista ja ennen kaikkea tutkivaa oppimista. Projektioppimisessa hankitaan tietoja ja taitoja ongelmalähtöisellä esiasettelulla. Ongelmat ja tutkimuskohteet ovat aitoja reaali maailmaan liittyviä asioita, joita tutkitaan niiden laajuuden takia projektimaisesti. Kuten tutkivassa oppimisessä, niin myös projektioppimisessä ryhmän täytyy käydä läpi tutkittavaan asiaan liittyvää teoria- ja taustatietoa, ennen kuin ryhmä päättää projektityön tarkat tavoitteet, toteutustavan ja aikataulun. Projektioppimisessa tähdätään aina tulosten julkistamiseen, joka voi tapahtua esimerkiksi suullisella tai kirjallisella raportilla, esitelmällä, loppupalaverilla tai muulla tavalla, jolla ryhmän jäsenet pääsevät esittämään tuloksensa ja oppimansa asiasisällön.⁵² Tulosten julkistamisessa on havaittu, että vaade liian raskaasta raportoinnista on johtanut negatiiviseen projektitulokseen ja vaikutelmaan projektioppimisesta.

4.2.1 Projektioppimisen määritelmä

Jotta projektioppimisen voi erottaa selkeästi muista opetusmetodeista, täytyy sille määritellä selvästi omat rajat. Rajojen hahmottamiseksi voidaan apuna käyttää kuutta eri kriteeriä.⁵⁰ Ensimmäisen kriteerin mukaan projektioppimisessa projekti on keskeinen opetus-strategia, jonka kautta oppijat kohtaavat ja oppivat kaikki opetettavaan aiheeseen liittyvät käsitteet. Tämä kriteeri ei täyty jos projektia käytetään jonkin muun opetusmenetelmän lisänä. Tällöin projektin tarkoituksena on yleensä havainnollistaa jo käsiteltyä asiaa, sekä tuottaa sille esimerkkejä ja lisäharjoitusta. Toinen kriteeri sanoo, että projektioppimisena ei pidetä sitä, jos projektia käytetään pääasiassa opetussuunnitelman ulkopuolisen tiedon opettamisessa. Toiseen kriteerin ei vaikuta ulkopuolisen tiedon hyödyllisyyden tai kiehtovuuden määrä. Kolmantena kriteerinä on projektin käynnistävän ja oppijoita eteenpäin ajavan kysymyksen olemassaolo. Neljäntenä kriteerinä oppimisen tulee olla konstruktivistista tutkimista. Viidennen kriteerin mukaan oppijoilla/ryhmällä täytyy olla itsenäinen päätösvalta projektin etenemisestä. Kuudennen ja viimeisen kriteerin mukaan projektin aihe ja sen toteutus täytyy olla realistinen. Projektin aiheen on liityttävä koulumaailman sijasta reaali maailmaan sekä oppijoille tuttuun kokemusmaailmaan. Aiheen on tunnettava aidolta ja tutkimuskysymyksen selvittämisen tärkeältä. Tämän lisäksi oppijoille annettavan projektin toteutusajan ja resurssien olisi oltava riittävät tutkimuskysymyksen selvittämiseen.

4.2.2 Projektioppimisen suunnittelu

Suunnittelu lähtee käyntiin opetussuunnitelman muokkaamisesta sellaiseksi, että se antaa tarpeeksi liikkumavaraa projekteille, samalla mahdollistaen erilaisia toteutusvaihtoehtoja projektikohtaisesti.⁵³ Kaikki projektin aihepiiriin liittyvät, myös aihepiirin ulkopuoliset opinnot, kuten muut kurssit, on hyvä organisoida siten, että ne huomioivat samanaikaisesti tapahtuvan

projektiopetuksen. Opettajien on siis yhteistyöllä organisoitava opetus niin, että oppijoiden viikoittainen työmäärä on kohtuullinen ja projekteista odotetut tulokset ovat suhteutettuja niihin käytettävään aikaan. Projektin toteutuksen ja onnistuneen oppimisprosessin kannalta tärkeitä huomioitavia asioita ovat paikka ja tila, jossa projektia tehdään, sekä toimintatavat, asenteet ja ilmapiiri. Opettajan huoleksi jää etupäässä ulkoiseen oppimisympäristöön liittyvät tekijät.⁵² Tällaisia asioita ovat esimerkiksi fyysiset ja sosiaaliset tekijät, joilla oppimista ohjataan. Opettajan tehtävänä on joko valita ennalta projektien tutkimusaiheet tai hyväksyä ryhmien valitsemat aiheet. Normaalisti vaikeinta aiheen valinnassa on sen soveltuvuus oppijoiden sen hetkiseen opiskelun vaiheeseen. Projektin aiheen täytyy olla haastava, mutta ei ylivoimaisen vaikea. Aihetta suunniteltaessa täytyy huomioida opintojakson pituus ja projektiin käytettävä aika. Kurssin ohjaajan tehtävä on suunnitella ohjauksen ja opetuksen aikataulut, ei projektin toteutuksen aikataulua. Aikataulun suunnittelussa ongelmana on yleensä liian vähäiseksi arvioitu työaika verrattuna tarvittavaan työmäärään ja aikaan, joka kuluu opiskeltavan asiasisällön omaksumiseen. Yleensä oppijoiden ennakkotiedot ja -taidot alittavat tarvittavan määrän, jotta aikataulussa voitaisiin pysyä. Opetuksen suunnittelussa voi käyttää hyväkseen seuraavia ohjeita:⁴⁹

- aloita projektin suunnittelu oppimistavoitteista
- valitse keskuskyseminen tarkasti
- määrittele arviointikriteerit selkeästi
- määrittele projektin ohjaustilanteiden ajankohdat ja tavoitteet
- pyri ennakoimaan suunnittelussa mahdollisia ongelmatilanteita
- suunnittele loppuraportoinnin suoritustapa.

4.2.3 Ohjaajan rooli projektioppimisessa

Oppimisprosessin ohjaajan on tiedostettava, että projektioppimista käyttävän kurssin suunnitteluun ja opetukseen käytettävä työmäärä on vähintään yhtä

suuri kuin perinteisessä opettajajohtoisessa opetuksessa.⁵² Projektiryhmien ja opiskelijoiden henkilökohtainen ohjaustarve vaihtelee ryhmien ja yksilöiden välillä. Oppijoiden ohjaamisen ja tiettyjen asioiden opettamisen lisäksi kurssia ohjaavan opettajan tehtäviin kuuluu erilaisten toimintojen koordinointi.⁴⁹ Tällaisia toimintoja ovat esimerkiksi erilaiset aktivoivat ryhmätapaamiset, projektien kehityksen ja työskentelyn seuranta, sekä jatkuvan palautteen kerääminen tulevia ohjaustilanteita varten.⁵⁴

Ohjaavan opettajan rooli projektioppimisessa lähtee oppimisprosessin käynnistämisestä, jossa opiskelija on vastuussa omasta oppimisprosessistaan, opettajan vastatessa oppijan ohjausprosesseista.⁵² Tähän vaikuttaa suuresti suotuisan vuorovaikutuksen luominen ja sen edistäminen vaihtelevissa oppimistilanteissa. Kyseisen tehtävän on havaittu olevan haastava usein avoimissa ja verkottuneissa oppimisympäristöissä. Opettajan täytyy kiinnittää erityisesti huomiota vuorovaikutuksen luomiseen. Vaikka oppijalla on vastuu omasta oppimisestaan, niin opettajalla on vastuu kaikista ohjausprosesseista. Ohjaustilanteissa opettaja auttaa oppijaa saavuttamaan oppimiselleen asettamat tavoitteensa. Ohjauksen tavoitteena on ohjata oppijaa etenemään pintaoppimisesta syväoppimiseen, mikä takaa opittavan asian ymmärtämisen. Asioiden ymmärtämisen jälkeen oppija pystyy soveltamaan opittua asiaa ja tuottamaan uutta tietoa tutkittavasta aiheesta.⁵³ Lopullisena tavoitteena on tutkivan työotteen ja ongelmanratkaisun kehittyminen, josta seuraa oppijan ammatillinen kasvu.⁵¹

Projektioppimisen ohjaajan on luovuttava ehdottomasta auktoriteettiasemastaan ja tämän sijaan toimittava oppimisen resurssina. Ohjaaja toimii siis niin sanottuna ammatillisena konsulttina, jonka toimenkuva lähentelee parhaimmillaan tutorointia.⁵³ Ohjaustilanteet rakentuvat tasa-arvoisten ihmisten sosiaalisesta vuorovaikutuksesta ja yhteistyöstä, jossa niin oppija kuin ohjaaja voivat oppia uutta tietoa.⁴⁹ Ohjaajan tehtäväksi jää ensisijaisesti oppijan tukeminen, jossa ohjaaja toimii oppijan kanssa

lähikehityksen vyöhykkeellä. Tällaisessa vuorovaikutuksessa oppija voi ratkaista oman sen hetkisen tietotaito-tason ylittäviä monimutkaisia tehtäviä, johon oppija ei muuten kykenisi. Tukea pyritään vähentämään asteittain oppimisprosessin edetessä, mutta tarvittaessa tilannekohtaisia vihjeitä antaen.

Projektioppimista ohjaavan opettajan toimiessa oppimisen resurssina ja tukijana on tärkeää, että ohjaaja osaa kysyä ryhmäprosesseja ohjaavia ja ainesisällön oppimista edistäviä kysymyksiä.⁵¹ Tähän vaikuttaa ohjaajan kyky reflektoida omia valintojaan ja tavoitteitaan, sekä havainnoida ryhmän reagoimista tehtyihin valintoihin. Onnistuneen projektin kannalta on tärkeää, että tehdyt valinnat ja opetusmenetelmä ovat sekä opettajasta että oppijoista mieluisia.⁵² Opettajan on tähdättävä valinnoillaan oppijan aktiiviseen oppimiseen ja itseohjautuvuuteen. Näiden kykyjen kehittymistä edistävät onnistunut ohjaajan ja oppijan välinen kommunikaatio, sekä molemmin puolinen luottamussuhde. Tämän vuoksi opettajan on mietittävä tarkasti oikeanlaisia kysymyksiä ohjaustilanteita varten ja osattava tehdä myös johtopäätöksiä niiden toimivuudesta. Jotta ohjaustilanteesta tulisi toimiva, täytyy ohjaajan osata kysymisen lisäksi kuunnella ohjattaviaan. Kuuntelun taito, kontrolli aiheessa pysymiseen ja aito mielenkiinto ohjattavaa kohtaan ovat avainasemassa onnistuneen ohjaustilanteen luomisessa. Sen lisäksi, että ohjaaja osaa kysyä ja kuunnella, täytyy ohjaajan pystyä myös motivoimaan, arvioimaan ja antamaan välitöntä palautetta joka ohjauskerta.⁴⁹ Puolueettoman palautteen myötä oppijan itsetuntemus ja tarve tehdä itsearviointia kasvavat. Projektiopetuksessa onkin ohjaajan sosiaaliset ja pedagogiset taidot tärkeämmät kuin opetettavan aiheen syvälinen osaaminen. Opettajan täytyy kuitenkin tuntea opetettava aihe niin hyvin, että hän kykenee päättämään, mitä asioita oppijan on osattava selvittää itsenäisesti ja mitä asioita opettaja voi välittää ryhmälle perinteisin menetelmin. Projektiopetuksessa opettajan muuttuneen roolin myötä täytyy kuitenkin muistaa, että ohjaaja on kaikesta huolimatta vastuussa ja määräävässä asemassa arvioidessaan projektin loputtua oppijoiden oppimistuloksia.

4.2.4 Oppijan rooli projektioppimisessa

Projektioppimisessa oppijat opiskelevat toiminnallisesti jotakin tiettyä aihekokonaisuutta, jonka aihepiiri toiminnallisine osuuksineen on rinnastettavissa johonkin yhteiskunnassa toteutettavaan työhön.⁵¹ Opiskelijat opiskelevat tietyn ajanjakson tiiviissä pienryhmässä, jonka tavoitteena on suorittaa tehtävä, joka tuottaa konkreettisen tuotoksen.⁴⁹ Opetusprosessi on suunniteltu oppijalähtöiseksi, joten opiskelijoille jää suhteellisen paljon päätäntävaltaa tehtävän suorituksen toteuttamisesta verrattuna tavanomaisiin opetusmetodeihin. Oppijan oppimisprosessi etenee kaiken aikaa sosiaalisessa vuorovaikutteisessa ympäristössä jatkuvasti käytäntöä ja teoriaa yhdistelemällä. Parhaimmassa tapauksessa vuorovaikutussuhteita luodaan niin muihin opiskelijoihin kuin työelämän edustajiin. Tällainen lähestyminen projektin toteutuksessa lisää oppimiseen työelämän kehittämisen näkökulman. Sen on myös havaittu edistävän oppijoiden kokemuksen tunnetta siitä, että projektiopinnoista on hyötyä työelämään siirtymisen edellytysten saavuttamiseen.

Projektiopinnot on suunniteltu sellaiseksi toimintakokonaisuudeksi, jossa tarkoitus, tekeminen ja ajattelu yhdistyvät.⁵¹ Ohjaajan määrittäessä opintojakson keston, tavoitteen ja resurssit, oppijoiden määritettäväksi jää oman projektin tavoitteiden asettaminen, keskinäinen työnjako ja aikataulut, keinojen ja teorian tiedon etsiminen, tarvittavien materiaalien määrittäminen ja tehtävän toteutus. Tehtävän suorituksen kannalta on tärkeää, että jokainen ryhmässä osaa ottaa vastuuta itselleen ja jakaa sitä myös muille.⁴⁹ Koko projektin ajan oppijat joutuvat refleктоimaan omia valintojaan ja tuloksiaan, minkä lisäksi he saavat ohjaavaa palautetta opettajalta. Projektin aikana oppijat joutuvat omaksumaan uusia näkökulmia ryhmässä käytävien keskustelujen kautta, minkä lisäksi oppijoiden täytyy kyetä vertailemaan esille tulevia näkökulmia ja vaihtoehtoja. Keskusteluista ja ohjaustilanteista saatu palaute ohjaavat opiskelijoita refleктоimaan itseään ja kyseenalaistamaan omia

näkemyksiään.^{52,55} Tällainen toiminta tähtää moniammatillisen tiimityöskentelyn omaksumiseen, opettaen omalta osaltaan tärkeitä työelämän taitoja. Projektin lopuksi oppijat pääsevät arvioimaan itselleen ja ryhmälle asettamiensa tavoitteiden toteutumista niin kirjallisesti kuin suullisesti. Onnistunut kokemus projektioppimisessa valmentaa oppijaa astumaan avoimin mielin tulevassa työelämässä vastaan tuleviin avointa kyselyä, välitöntä kokeilua ja perusteltua toimintaa vaativiin ongelmatilanteisiin. Tällaista suoriutumista pidetään edellytyksenä ammatilliseen valmiuteen.⁵⁶

4.2.5 Projektioppimisen ongelmakohdat

Vaikka onnistuneessa projektioppimisessa on paljon hyviä puolia, kuten riippumattomuus, itsenäisyys, valinnan vapaus omasta oppimisesta, ymmärtämiseen keskittynyt oppiminen, asioiden syvällisempi oppiminen sekä ammatillinen että persoonallinen kasvu, niin ongelmiakin on havaittu. Keskeisenä ongelmana projektioppimisen toteuttamiselle on pidetty tavanomaisen opetussuunnitelman kautta painottuvia lyhyitä työskentelyperiodeja, toisistaan irrallisia opintojaksoja ja useasti myös yhteistyötä tekemättömiä opettajia.⁵¹ Nämä seikat aiheuttavat joustamattoman ja tiukan työskentelyaikataulun, työskentelyvaiheiden liiallisen täsmentämisen sekä liian kaavamaisen resurssien hallinnan eri työvaiheissa.⁵⁵

Ryhmissä ajoittain vallitseva epätasainen työn- ja vastuunjako tuottavat opiskelijoiden kannalta ongelmia projektin aikana.^{51,55} Oppijat saattavat luottaa siihen, että muut ryhmäläiset ottavat vastuuta heidänkin puolestaan. Tästä seuraa tehtävistä vetäytyminen, joka estää ryhmän jäsenten tasapuolisen osallistumisen jokaiseen työvaiheeseen. Tämä aiheuttaa rikkonaisen kokonaiskuvan syntymisen projektista, jolloin osa projektioppimisen tavoitteista jää täyttymättä. Tällaisia tavoitteita ovat esimerkiksi itsenäisen ja syvällisen ajattelun kehittyminen sekä oman työskentelyn ja näkemysten

kriittinen arvioiminen. Oman työskentelyn ohjaus- ja arviointitaidot ovat tärkeässä asemassa edellä mainittujen asioiden toteutumiseksi. Yksi opettajan monista tehtävistä oppimisprosessin aikana on edistää ja tukea kyseisiä taitoja. Projektin kulussa on havaittu ongelmia etenkin tehtävien määrittelyssä, välitavoitteiden asettamisessa ja aikataulutuksessa sekä sen seuraamisessa. Näiden asioiden lisäksi oppijoille on tuottanut ongelmia muodostaa yhteinen tietoperusta, joka auttaa paljon projektityön onnistuneessa toteuttamisessa.⁵² Yhteiseen työskentelyprosessiin täytyy siis kiinnittää erityistä huomiota. Vaikka opettaja ei voikaan ohjata työskentelyprosessin kulkua, voi hän kuitenkin määrittellä työskentelyn yleisiä puitteita. Nämä puitteet auttavat toimivien ja yhtäläisten suhteiden luomisessa ryhmäläisten välille. Projektityöskentelyn toteutumiselle on tärkeää, että oppijat pystyvät kommunikoimaan selkeästi ja ilmaisemaan ideoitaan ryhmäläisille, minkä lisäksi heidän täytyy osata muodostaa uusia kysymyksiä käsiteltävästä ongelmasta. Tällaisen luovan keskustelun on havaittu olevan toisinaan vaikeaa, koska se vaatii oppijoilta monimuotoista kykyä ilmaista itseään ja tarkastella asioita eri näkökulmista. Tällä tarkoitetaan, että oppijoiden olisi kyettävä dialogiseen tutkivaan keskusteluun, jossa ehdotuksia esitettäisiin argumentoiden ja ideoita käsiteltäisiin kriittisesti, mutta rakentavasti. Projektityöskentely edellyttää kaiken kaikkiaan korkeatasoisia vuorovaikutustaitoja.

Opettajat ovat havainneet projektityöskentelyssä ongelmana, etteivät oppijat osaa hyödyntää opettajan asiantuntijuutta käsiteltävän ainesisällön lähteenä ja resurssina.^{51,55} Tämän lisäksi on havaittu, että oppijat eivät opi tarvittavia peruskäsitteitä niin hyvin kuin ne kuuluisi oppia. Projektityöskentelyn yleisten puitteiden opettaminen ohjaa myös osaltaan tarvittavien käsitteiden opetteluun tärkeyden ymmärtämiseen. Oppijoiden on omaksuttava se, että heidän täytyy olla niin sosiaalisesti kuin tiedoiltaan samalla tasolla toistensa kanssa.⁵² Opettajien ja oppijoiden yhteiseksi ongelmaksi on muodostunut selkeiden toimintatapojen puute. Projektioppimisen kokonaisuuden hahmottaminen on ollut ajoittain vaikeaa, mikä näkyy yleisimmin työhön sitoutumisen ja

motivoitumisen puutteena. Projektityön arviointia on pidetty myös ongelmallisena, minkä lisäksi koulutuksen aika- ja resurssirakenne ovat muodostaneet esteitä projektiluontoisen opetuksen toteuttamiselle. Opettajan kannalta parannettavia aihealueita ovat ohjausmenetelmien kehittäminen, ohjaajan roolin selkeyttäminen ja oppimisen arvioinnin täsmentäminen. Vaikka projektioppimista on kehitetty jo 1970-luvun puolivälistä lähtien, niin kyseiset kehitysalueet ongelmiseen jarruttavat projektiopetuksen käyttöönottoa monissa oppilaitoksissa. Hyvä muistisääntö projektiopetusta suunniteltaessa kuitenkin on, että helpoin tapa ennakoida tulevia ongelmia löytyy tästä hetkestä ja siitä miten tähän on päädytty.^{52,57}

4.2.6 Projektioppimisen arviointi

Perinteisessä koulutuksessa teoreettinen ja käytännön tieto ovat kulkeutuneet toisistaan erilleen.⁵¹ Käytännön ja teorian ollessa erillään oppija ei pysty muodostamaan hyvää pohjaa syvälliselle oppimiselle ja opitun asian soveltamiselle, vaikka koulutuksen tavoitteena onkin luoda pohja ammattiosaamiselle. Projektioppimista arvioitaessa opettajan on kyettävä arvioimaan oppijoita niin heidän projektin aikaisen toimintansa kuin kirjallisen ulosannin perusteella.⁵² Projektiopiskelu on kokonaisuutena prosessi, kuten myös arvioinninkin tulisi olla. Arviointi tapahtuu ajan jaksena, eikä se voi rajoittua vain yhteen hetkeen.

Arviointiprosessi jakautuu opiskelijan taustan, prosessin, asenteen ja tuotoksen arviointiin.⁵¹ Taustalla tarkoitetaan oppijan lähtötilanteen toteamista projektin alkuvaiheessa, sekä projektin aikana ilmeneviä tekijöitä, joihin oppija ei voinut itse vaikuttaa. Prosessilla tarkoitetaan sekä yksilön että ryhmän toiminnan arviointia. Yksilöarvioinnissa keskitytään oppijan oman oppimisen ja työskentelyn analysointiin ja kehittämiseen. Ryhmän arvioinnissa keskitytään tiimin tehokkuuden, ryhmän sisäisten ja ulkoisten vuorovaikutussuhteiden

sekä ryhmän sisäisen toiminnan arviointiin. Asennetta arvioitaessa kiinnitetään huomiota ryhmän ja sen jäsenten kykyyn suhtautua työskentelyyn ja yhteistyökumppaneihin projektin eri vaiheissa. Oppijan oppimishalulla on suuri merkitys asennetta arvioitaessa. Tuotosta arvioitaessa kiinnitetään huomiota projektin aikana syntyviin moninlaisiin tuloksiin, joihin lukeutuvat niin konkreettiset kuin abstraktitkin asiat. Jotta tällainen arviointiprosessi olisi mahdollista toteuttaa, vaatii se huolellista dokumentointia koko opintojakson ajan. Tällaisen dokumentoinnin muotona on havaittu toimiviksi erilaiset oppimispäiväkirjat ja portfolioit. Oppimispäiväkirjoihin kerätään tietoa oppimisprosessin aikana tapahtuvasta toiminnasta ja oppimisesta. Oppimista arvioidaan oppijoiden projektioppimiselleen asettamien tavoitteiden pohjalta. Portfoliota käyttäessään oppijat voivat kerätä erilaista näyttemateriaalia opintojakson ajalta, jota ohjaaja voi käyttää arviointinsa tukena. Myös erilaiset muistilistat toimintoihin, eri ohjauksetojen erinäisten tavoitteiden täyttymisen ja työnkulun seuraaminen sekä erimuotoisen itsearvioinnin toteuttaminen avustavat ohjaajaa arviointiprosessissa.⁴⁹

Nykyään tiedetään, että oppiminen ei rajoitu pelkästään yksilöllisten kykyjen sallimiin rajoihin, vaan myös oppimisympäristöllä ja kontekstilla on vaikutusta siihen, mitä ja miten yksilö oppii. Oppiminen nähdään siis jatkuvasti kehittyvänä prosessina ja mahdollisuutena.⁵¹ Näistä seikoista johtuen arvioinnin on keskityttävä entistä enemmän osaamisen ja taitamisen arviointiin, jolloin traditionaalisten arviointitapojen mukaisesta objektiivisesta oppimistulosten mittaamisesta on luovuttava. Uudet arviointitavat korostavat ensisijaisesti oppimisen itsearvioinnin ja kehittävän arvioinnin merkitystä. Projektioppimista arvioitaessa voi käyttää hyväkseen seuraavia ohjeita ja huomioita:^{49,51,52}

- itsearviointi – oppijan oman suorituksen arviointi
- vertaisarviointi – toisten oppijoiden arviointi
- ryhmäarviointi – yhteisen toiminnan arviointi

- ohjaajan arviointi – arvioi oppijoita erikseen ja ryhmänä
- ohjaajan itsearviointi – oman suorituksen arviointi ja sen merkitys oppimistuloksiin
- projektin vaikutus oppijoihin ja ympäristöön
- tuotoksen hyvän laadun vaatiminen
- tulosten ja tuotosten arviointi
 - oppimispäiväkirja, portfolio, työnkulku, ohjauskertojen tehtävät, tiimipalaverien anti, motivaatio, oppijan yleinen kehitys, tavoitteet, tulokset, toiminnan perustelu, loppuraportti, tulosten esitys

5 TUTKIMUKSEN TOTEUTUS

5.1 Tutkimuksen tausta

Tämä tutkimustyö on osa Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen analyttisen kemian laboratoriotöiden uudistamishanketta. Tässä kehittämistutkimuksessa suunnitellaan Jyväsjärven vesianalyysiin perustuva laboratoriotyö, joka toteutetaan projektiluontoisesti pienryhmätyöskentelynä syksystä 2014 alkaen. Erikoistyössä tutkitaan projektiluontoisen oppimisen soveltuvuutta ja mielekkyyttä yliopistotason laboratoriotöiden suoritustapana. Sen lisäksi erikoistyön tarkoituksena on selvittää, miten projektiluontoinen laboratoriotyö suunnitellaan, jotta se soveltuisi 2. vuoden kemian opiskelijoiden suoritettavaksi. Projektityön suorittamisesta saatavan hyödyn tulisi olla mahdollisimman suuri samalla, kun työn suorittaminen olisi opiskelijoille mahdollisimman mielekästä ja työelämätaitoja harjoittavaa.

Aiemmin samankaltaisia hankkeita on suunniteltu ja testattu esimerkiksi Englannissa Huntingdonin yliopistossa biologian ja kemian laitoksella.¹ Samoin Yhdysvalloissa Kansasin yliopistossa on suunniteltu ja testattu ryhmätyöskentelyn kautta suoritettavia kemian laboratoriotöitä, jotka perustuvat tosielämän ongelmiin.⁵⁸ Pohjois-Kentuckyn yliopistossa on yhdistetty analyttisen kemian teoriakurssin sisältö suoraan luentojen jälkeen suoritettaviin laboratoriotöihin.¹¹ Töistä siirrytään kurssin edetessä itsenäisen

tutkimusprojektin suunnitteluun ja suorittamiseen. Myös Indianan yliopistossa ja Mainessa Batesin yliopistossa on tehty tutkimusta projektiluontoisesta oppimisesta ja sen vaikutuksesta opiskelijoiden laboratorio-opintoihin ja ammatilliseen kehittymiseen.^{7,8} Erikoistyössä suunniteltavassa laboratoriotyössä työhön tehdyt valinnat pohjautuvat aiempien tutkimusten tuloksiin.

5.2 Tutkimuksen tavoitteet

Tutkimuksen tavoitteena on suunnitella projektioppimisen malliin pohjautuva laboratoriotyö aiemmin tutkitun tiedon pohjalta. Tutkimustietoa kerätään muiden tutkijoiden julkaisuista, joihin viitataan laboratoriotyön sisällöllisten valintojen kohdalla. Tietoa kerätään tukemaan projektioppimisen avulla saavutettavia oppimistuloksia. Työn on tarkoitus olla suoritettavissa Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen uudistetuissa Analyttisen kemian työt KEMA210 -kurssissa. Projektioppimiseen ja tosielämän ongelmiin pohjautuvan työn on tarkoitus parantaa opiskelijoiden oppimistuloksia ja motivaatiota analyttisen kemian laboratoriotyöskentelyä kohtaan.⁷ Projektityöskentelyn aikana on tarkoitus oppia laboratoriotyöskentelyn ja näytteen käsittelyn kannalta korvaamattomia taitoja, kuten laboratoriovälineiden käyttöä, liuosten valmistamista, punnitsemista sekä työturvallisuutta, huolellisuutta ja työskentelytarkkuutta. Näiden taitojen ohella projektityöskentely ohjaa oppijaa jakamaan vastuuta, vuorovaikuttamaan monipuolisesti, argumentoimaan mielipiteitään, osallistumaan oppimisprosessiin yhtäläisellä panoksella muiden kanssa ja harjoittamaan tiedonhakua. Tämän lisäksi myös ryhmän sisäinen itsearviointi ja ohjautuvuus paranee.^{11,51} Ryhmätyöskentelyssä vastuun ottaminen omasta ja ryhmän oppimisesta on tärkeää projektin onnistumiselle ja oppimistavoitteiden saavuttamiselle. Oppimistulosten ja työskentelymotivaation oletetaan parantuvan projektityöskentelyn myötä.^{52,55}

Yksilöllisen stressin uskotaan myös vähentyvän vastuun jakamisen myötä ja oppijan näkemysten oletetaan monipuolistuvan samalla, kun opitaan sosiaalisia ja metakognitiivisia taitoja. Projektioppimisen avulla voidaan kehittää sosiaalisia, kognitiivisia ja akateemisia taitoja, jotka ovat työelämään siirtymisen kannalta ensisijaisen tärkeitä. Edellä mainitut taidot ovat myös osana LuK-tutkinnon opetussuunnitelman osaamistavoitteita.⁵⁹

6 PROJEKTIOPETUKSELLINEN VESIANALYTIikka YLIOPISTO-OPETUKSESSA

6.1 Taustaa

Tutkailtaessa kemian historiaa aina Embedoclesin ja Heraclituksen esisokraatikkojen aikakaudesta (600 – 400 eaa.) nykypäivään mahtuu aikavälille monta merkittävää käännettä. Keskiajan alkemiasta (1400 – 1500-luvulla) siirryttiin palamista selittävään Flogiston-teoriaan 1600-luvun lopulla, jonka aikana Euroopassa alkoi luonnontieteiden vallankumous (1700-luku). Tätä seurasi kolme analyttisen kemian mullistavaa askelta (1. 1800-luvun lopulla, 2. 1939-luvun jälkeen ja 3. 1990-luvulla).⁴⁸ Tällä hetkellä eletään ensimmäisen ja toisen askeleen siivittämää analyttisen kemian kolmatta mullistavaa askelmaa. Tällä askelmalla tiede voi viimein vastata kysymysten ”mitä?” ja ”kuinka paljon?” lisäksi myös kysymyksiin ”kuinka tarkasti?”, ”kuinka varmasti?”, ”kuinka mielekkäästi?”, ”kuinka nopeasti?” ja ”kuinka taloudellisesti?”. Uudet mahdollisuudet tieteessä ovat luoneet ajan kuluessa uusia tarpeita niin kuluttajien arkeen kuin tieteen opetukseen. Jotta näihin tarpeisiin kyettäisiin vastaamaan, täytyy tarkastella nykyisiä tieteen opetuksen menetelmiä ja kehittää tarvittaessa uusia, sekä tutkia menetelmien toimivuutta nykyisten tarpeiden alla. Se, minkä uskottiin toimineen 50 vuotta sitten tieteen opetuksessa, ei välttämättä vastaa nyky-yhteiskunnan kehityksen ja työelämän vaatimuksiin.

6.2 Analyttisen kemian oppimistavoitteet LuK-tutkinnossa

Luonnontieteiden kandidaatin (LuK) tutkintoon tähtäävän kemian koulutuksen tavoitteena on yliopiston opetussuunnitelman (YOPS) mukaan antaa opiskelijalle pääaineensa perusteiden tuntemus ja valmiudet tieteelliseen ajatteluun sekä tieteellisten työskentelytapojen hallitsemiseen.⁵⁹ Koulutuksen tavoitteena on myös antaa edellytykset jatkuvaan oppimiseen ja oman alan kehityksen seuraamiseen sekä hankitun tiedon soveltamiseen työelämässä. Kandidaatin tutkintoon johtava koulutus perustuu kemian tutkimukseen ja alan ammatillisiin käytäntöihin. Kemian LuK-tutkinnon pitkäjänteinen tavoite on johdatella opiskelija valmistumaan tutkimus- ja opetustoiminnan hallitsevaksi alansa ammattilaiseksi – opettajaksi tai kemistiksi. Tämän tavoitteen täytyessä kemian laitokselta valmistuvalla filosofian maisterilla on käsitys nykyaikaisesta kemiasta ja siitä, miten se liittyy ihmisten jokapäiväiseen elämään nyky-yhteiskunnassa. LuK-tutkinnon tavoitteiden kokonaisvaltainen toteutuminen vaatii opintokokonaisuuksilta huolellista suunnittelua ja loppuun vientä sekä visiota tavoitteita asetettaessa ja ammattitaitoa tavoitteisiin pyrittäessä.

Kemian laitoksen tutkimustoiminta on laajaa kaikilla pääainealueilla, joihin lukeutuu myös analyttinen kemia. Tutkimusryhmät tekevät usein yhteistyötä teollisuuden, muiden yliopistojen ja tutkimuslaitosten kanssa erilaisissa perus- ja soveltavissa tutkimushankkeissa. Kyseisiin tutkimushankkeisiin kuuluvat myös kemian laitokselle tehtävät opinnäytetyöt, kuten kandidaatin tutkielma.⁵⁹ Analyttisessä kemiassa tutkimus ja opetus tähtäävät pääasiassa uusien analyttisten menetelmien kehittämiseen. Ympäristö on keskeisessä osassa analyttisen kemian tutkimusta, joten sen käyttäminen osana yliopisto-opetusta luo yhteyden uuden tutkimuksen ja koulutuksen välille. Ympäristönäytteiden analysoinnit suoritetaan nykyisin pääasiassa atomiabsorptio-, atomiemissio- ja UV-Vis -laitteistoilla, jotka lukeutuvat osaksi uusia tietokoneohjattuja instrumentaalisia näytteen tutkimusmenetelmiä. Näiden menetelmien käyttöä

tutkimuksessa harjoitellaan kemian laitoksen laboratoriotyökursseilla ennen luonnontieteiden kandidaatin tutkielman suorittamista.

6.2.1 Kemian LuK-tutkinnon tieteelliset osaamistavoitteet

Kemian alan ammattilaisen oletetaan osaavan alansa peruskäsitteet ja perusteoriat. Perusteorioiden hallitsemisen oletetaan antavan opiskelijalle mahdollisuuden laajentaa ja syventää osaamistaan maisteriopintoihin siirtyessään. Tiedon hakemisen ja lähdekriittisyyden kehittymisen oletetaan kehittyvän LuK-tutkinnon aikana, uuden tiedon omaksumisen ja jäsentämisen ohella.⁵⁹ Valmius jatkaa kemistin tai opettajan opintoja vaatii raportointitaidon kehittymisen ohella myös tutkimusmenetelmätietoa ja kiinnostusta sekä halua kehittää omaa osaamistaan. Esimerkiksi laboratoriossa toimiminen vaatii usein uuden tiedon hakemista ja sen omaksumista. Tietoa täytyy tällöin osata myös soveltaa ja jäsentää. Tämän lisäksi työskentelyn aikana tehtyjä valintoja ja tuloksia on osattava perustella ja raportoida. Jotta opiskelija voisi kehittyä kemian alan ammattilaiseksi, on hänen tunnettava alansa liittyvät ammatilliset haasteet ja kyettävä vastaamaan yksinkertaisiin kysymyksiin ajatuksiaan argumentoiden. Kemian LuK-tason opiskelijalta oletetaan tiedon hankkimisen ja jäsentämisen osaamisen lisäksi tieteenalansa tekstien ymmärtämistä ja arviointikykyä. Tiedonhaun ja perusmenetelmien osaamisen johdosta opiskelijoiden tulisi kyetä soveltamaan oppimaansa uusien ongelmien ratkaisuun lähikehityksen vyöhykkeellä. Tämä on eräänä valintakriteerinä esimerkiksi projektioppimisen harjoittamiselle ja sen onnistumiselle yliopisto-opetuksessa.^{1,7,11,36} Kandidaatilla oletetaan olevan käsitys siitä, miten kemia liittyy tieteenalana yksilön arkipäivään ja yhteiskuntaan. Tämän oletuksen täyttyminen edellyttää opiskelijoiden jokapäiväisen elämän liittämistä kemian kursseilla esitettäviin teorioihin ja asioihin jo hyvin varhaisessa vaiheessa yliopisto-opintoja. Tällaista ajattelua tukee esimerkiksi ympäristön liittäminen laboratoriotöihin tutkittaessa muun muassa oikeita luonnonnäytteitä.⁵⁸ Samoin

luennoilla opetettavan teorian tiedon liittäminen luonnonilmiöihin tai yhteiskuntaan edistää siltausta kemian ja arkipäivän välillä. Tämän on havaittu olevan myös oppijoiden oppimisen kannalta johdonmukainen lähestymistapa uusien abstraktien asioiden opettamisessa.⁶⁰ Myös lukioden valtakunnallisen opintosuunnitelman eräänä tavoitteena on selittää jokapäiväistä elämää, luontoa, teknologiaa ja ilmiötä kemian oppisisältöjen kautta.⁶¹ LuK-tutkinnon suorittaneen opiskelijan oletetaan kykenevän seuraamaan asiantuntijaryhmien toimintaa ja viestimään yhteistyökumppaneilleen ryhmissä käsiteltyjä asioita. Opiskelijalla oletetaan myös olevan ryhmätyöskentelyyn vaaditut valmiudet ja hänen oletetaan kykenevän pienimuotoiseen konsultointiin sekä tutkimustulosten suulliseen ja kirjalliseen raportointiin. Useat projektioppimista tutkineet henkilöt ovat havainneet oikein toteutetun projektityöskentelyn vaikuttavan positiivisesti edellä mainittuihin oppimis- ja tutkintotavoitteisiin.^{36,49,51,52,54,55,58}

6.2.2 Kemian LuK-tutkinnon sisällölliset osaamistavoitteet

Analyttisen kemian laboriotyökurssin sisältöä ja toteutustapaa suunniteltaessa on pyrittävä rakentamaan siltoja analyttisen kemian teoriakurssien ja suunniteltavan laboriotyökurssin välille.⁷ Tällöin suunnittelun lähtökohdaksi täytyy ottaa samaan aikaan laboriotyökurssin kanssa suoritettavien analyttisen kemian kurssien sisällöt osaamistavoitteineen. Näitä tavoitteita täytyy käyttää hyväkseen laboriotyökurssin sisällön ja osaamistavoitteiden suunnittelussa sekä opetustavan valinnassa. Laboriotöiden suunnittelussa on tiedostettava myös opiskelijoiden esitiedot kemian teorian, termistön ja käytännön työskentelyn osalta. Jotta tällaisia oletuksia voidaan tehdä, täytyy tarkastella aiemmin suoritettuja kemian teoria- ja laboriotyökursseja.

Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella suoritetaan samaan aikaan Analyyttisen kemian työt KEMA210 -kurssin kanssa kaksi analyyttisen kemian teoriakurssia. Nämä kurssit ovat Analyyttinen kemia KEMA203 ja - KEMA204. Analyyttisen kemian teoriakurssien esitietoihin kuuluvat viisi kemian perusopinnot kurssia KEMP111-115.⁵⁹ Kemian perusopinnot kurseissa on useita analyttiseen kemiaan kuuluvia osa-alueita ja näin ollen myös osaamistavoitteita, jotka voidaan olettaa opituiksi analyttisen kemian kurssien alkaessa. Näihin tavoitteisiin kuuluvat muun muassa reaktioyhtälöiden kirjoittaminen ja tasapainottaminen, stoikiometria, konsentraatiolaskut, kemiallinen tasapaino, reaktiokinetiikan alkeet, hapot, emäkset, puskuriliuokset, pH-laskut, happo-emäsreaktioihin liittyvät käsitteet ja ilmiöt, happo-emäs-titrauskäyrän tulkitseminen, kemian merkitys yhteiskuntaan sekä ilmiöihin ja arkipäivään. Analyttisen kemian työt -kurssin esitietoihin kuuluu myös Johdatus laboratoriotöihin KEMA200 -kurssin sisältö. Tämä kurssi tutustuttaa opiskelijat muun muassa turvalliseen laboratoriotyöskentelyyn, reagenssien oikeaoppiseen käsittelyyn, liuosten tarkan tilavuuden mittaamiseen sekä elintarvikekemian, luoden siltoja kokeellisen työskentelyn, jokapäiväisen elämän ja kemian peruskäsitteiden välille. Kurssin suorittaneen opiskelijan voidaan olettaa ymmärtävän veden pH:n muuttuminen oksidien ja suolojen vaikutuksesta sekä osaavan yksinkertaisen mitta-analyttisen työn ja kompleksometrisen titrauksen periaatteet. Johdatus laboratoriotöihin -kurssin käyneen henkilön voidaan olettaa myös hallitsevan työselostuksen kirjoitustaidon ohella perusasiat kvalitatiivisesta ja kvantitatiivisesta työskentelystä sekä tunnistavan laboratoriotyöskentelyyn liittyvät käsitteet kuten refluksointi, titraus, tislauk, uutto ja synteesi. Edellä mainittuja tietoja ja taitoja voidaan käyttää hyväksi tehtäessä oletuksia opiskelijoiden esitiedoista, heidän aloittaessaan KEMA210 -kurssin suorittamisen. Nämä oletukset auttavat oleellisesti kurssimateriaalin sekä projektityön analyysiosuuden suorittamiseen ohjaavien demonstraatiotöiden suunnittelussa. Kyseisten töiden tarkoitus on tutustuttaa opiskelijat laboriokurssilla suoritettavan projektityön analyysivaiheessa käytettäviin tutkimusmenetelmiin ja tutkimuslaitteistoihin.

Suunniteltaessa KEMA210 -kurssin laboratiivisen osuuden ja analyttisen kemian teoriakurssien sisältöjen välille luotavia siltausmahdollisuuksia, täytyy tarkastella KEMA203 ja KEMA204 -kurssien osaamistavoitteita.⁵⁹ Mahdollisia yhteyksiä kurssien välille voidaan tehdä laboratoriokurssin demonstraatiotöiden ja opiskelijoiden omien analyysien aikana. Esimerkiksi on mahdollista luoda yhteys happo-emäsreaktioihin titrauksen muodossa, reaktioyhtälöiden tasapainottamiseen konsentraatiolaskujen avulla, puskuriliuoksiin puskurikapasiteettia laskemalla, ionivahvuuteen ioniselektiivisillä elektrodeilla, pH-laskuihin kuvaajien tulkinnalla, EDTA:oon titrauksen avulla sekä elektrodeihin, potentiometriaan, redox-reaktioihin, elektrolyysiin, näytteenottoon ja -käsittelyyn sopivilla mittauslaitteistoilla ja niistä saatavien tulosten analysoimisella. Tämän lisäksi näytteenoton ja näytteen esikäsittelyn merkitystä voidaan korostaa tutkimalla niiden suoranaista vaikutusta eri mittausmenetelmillä saataviin analyysituloksiin. Tällä hetkellä voidaan myös tarkastella eri analyysimenetelmien soveltuvuutta erilaisten näytteiden analysoinnissa, mikä on myös eräs KEMA204 -kurssin osaamistavoitteista. Tällöin analyysimenetelmiin liittyvien teoreettisten lähtökohtien ymmärrys kasvaa samalla, kun työkohtaisten analyysimenetelmien perustaidot karttuvat. Tämä on taas osaltaan eräs KEMA210 -kurssin osaamistavoitteista. Myös indikaattori- ja vertailuelektrodien teorian liittäminen laboratoriotyöskentelyyn on mahdollista esimerkiksi ioniselektiivisten elektrodien yhteydessä. Samalla voidaan tutustua Nernstin yhtälöön sähkökemiasta saatavan informaation avulla, jolloin voidaan laskea esimerkiksi tasapainovakioita, normaalipotentialeja, pitoisuuksia ja kennopotentialeja.⁴⁵ Ioniselektiivisiä elektrodeja käytettäessä on myös oiva mahdollisuus piirtää tapahtumasta kuvia, jolloin mikromaailman ilmiöitä voidaan kuvata symboleita ja makromaailmaa yhdistelemällä.⁶⁰

6.2.3 Analyyttisen kemian työt KEMA210 -kurssin osaamistavoitteet

Kurssin opetustapaa uudistettaessa täytyy opetussuunnitelman joustavaksi muokkaamisen jälkeen keskittyä muokattavan kurssin opetussisältöön ja kurssin jälkeisiin osaamistavoitteisiin. Työskentelytapaa valittaessa on hyvä nähdä jo ennalta tavoitteet, joihin tähdätä. Uudistettavan KEMA210 -kurssin tavoitteena on, että kurssin käynyt opiskelija on päässyt käyttämään erilaisia analyttiseen kemiaan kuuluvia analyysimenetelmiä ja hallitsee käytettyjen analyysimenetelmien perustaidot eri aineita määritettäessä. Kurssin suorittaneen opiskelijan oletetaan osaavan myös analyysimenetelmiin liittyvät teoreettiset lähtökohdat.⁵⁹ Analyttisen kemian työt -kurssilla opiskelijat tutustutetaan eri analyysimenetelmiin demoluontoisesti, jotta työtavat, laitteisto ja välineistö tulevat heille tutuiksi. Demonstraatiotöissä ja lopulta opiskelijoiden omissa analyyseissä käytettäviin määritysmenetelmiin kuuluvat muun muassa AAS, FES, UV-Vis, ISE, permanganaattititraus, gravimetria, happo-emästitraus (katso sivu "2"/otsikko "2.2"). Valittavassa opettajajohtoisesta demonstraatiotyöskentelystä poikkeavassa työtavassa (liite 1.) voidaan siis käyttää tarvittaessa edellä mainittuja määritysmenetelmiä ja niihin liittyviä tietoja ja taitoja.

6.3 Laboratoriotyökurssin opetusmenetelmän valinta

Tutkittavien näytteiden pienentyneet näytetilavuudet ja analyttien entistä pienemmät partikkelikoot ovat johdattaneet analyttista kemiaa kehittymään erityisesti instrumentaalisten tutkimusmenetelmien suuntaan. Nykyisin käytetään paljon aikaa ja resursseja uusien TAS-laitteiden (Total Analysis System) kehittämiseen.⁴⁸ Tällaisten laitteiden tarkoituksena on automatisoida lopulta kaikki työvaiheet näytteenotosta ja näytteenkäsittelystä aina näytteen analyysivaiheeseen ja tulkintoihin asti. Tuotekehittäjien ja tutkijoiden tavoitteena on siis minimoida tutkimukseen käytettävien resurssien (aika,

työntekijät, näytteiden kuljetuskulut, jne.) määrä, samalla pyrkien mahdollisimman luotettavaan lopputulokseen.⁶² Näin katoavat käytännössä kaikki ihmisestä johtuvat näytteenottoon, sen käsittelyyn ja analyysiprosessiin liittyvät karkeat virheet. Tällainen kehitys on johtanut yliopistot suuntaamaan laboratorio-opetustaan vanhoista klassisista kvalitatiivisista ja kvantitatiivisista analyysimenetelmistä kohti uusia instrumentaalisia analyysimenetelmiä. Samalla luentokurssien sisältö on ajautunut entistä teoreettisempaan suuntaan, jotta instrumentaalisten analyysimenetelmien kemiallinen ja fysikaalinen teoriatausta tulisi tutuksi. Vaikka yliopistot ovat saaneet kritiikkiä varsinkin vanhojen kvalitatiivisten tutkimusmenetelmien vähetessä opetussuunnitelmista, on kehitys kulkenut kohti uusia instrumentaalisia menetelmiä.

Tietoyhteiskuntamme tottuessa uuteen teknologiaan ja vaatiessa uudenlaista osaamista ja uusia toimintatapoja, täytyy opetuksessa kuitenkin muistaa aloittaa teknologian osalta perusasioista. Jotta opiskelijat kykenevät lopulta työelämässään käyttämään uutta teknologiaa tehokkaasti hyväkseen, täytyy heidän ensin ymmärtää, miten tähän pisteeseen on päädytty. Instrumentaaliset tutkimusvälineet tarjoavat nopean ja tarkan tavan analysoida aineita, mutta ne eivät kuitenkaan kerro, mitä on tapahtunut ennen lopullista analyysivaihetta. Analyysin kannalta oleellisiin kysymyksiin, kuten "mistä näyte on haettu ja miten?", "miten näyte on kestävä ja miksi?", "miksi tätä kyseistä analyysimetodia voidaan käyttää tämän aineen selvittämiseen?", "onko näytteestä poistettu joitain aineita ennen määrittystä?", "kuinka paljon kaikkeen on kulunut aikaa ja vaivaa?", "millaista suunnittelua ja millaisia resursseja prosessi kokonaisuudessaan vaatii?", on saatava vastauksia. Opiskelijan täytyy pystyä myös itse vastaamaan tulevaisuudessa edellä mainittuihin kysymyksiin analyysiprosessia suunnitellessaan ja tuloksia raportoidessaan. Muutoin opiskelija ei saa kokonaiskuvaa prosessista eikä hänelle näin ollen kehity tarvittavia valmiuksia tulevaa työelämää varten. Opiskelijoiden on oltava selvillä analyysin vaatimuksista ja analyysiä ympäröivästä terminologiasta,

jonka käytöstä ja opettamisesta vastaavat ensisijaisesti yliopisto-opettajat.⁴⁸ Työelämässä kasvavina vaatimuksina ovat tulosten tarkkuus ja varmuus, joita täytyy tarkastella erilaisten virhetyyppien ja -laskujen avulla. Tämän lisäksi tuloksia täytyy pystyä tulkitsemaan ja refleктоimaan sekä tuomaan julki ja esittämään muille.⁷ Työelämässä tällaisella menettelyllä tähdätään mahdollisimman tarkkaan ja sensitiiviseen analyysiin, joka on kaiken lisäksi kustannustehokas. Jotta tällaisia kustannustehokkaita ja mahdollisimman tarkkoja menetelmiä voitaisiin tutkia ja kehittää, täytyy työntekijöiden pystyä toimimaan yhtenäisenä ryhmänä, jossa osataan esittää näkemyksiä, kuunnella toisia ja argumentoida mielipiteitä. Myös yhteistyön harjoittaminen teollisuuden, muiden yliopistojen ja tutkimuslaitosten kanssa on suositeltavaa jo opiskeluvaiheen tutkimushankkeissa.⁵⁸ Opetuksen on siis pyrittävä täyttämään nämä vaatimukset jo koulutuksen aikana ennen opiskelijoiden työelämään siirtymistä. Eräs tapa näihin tarpeisiin vastaamiseen piilee projektioppimisessa (liite 1).^{7,36,51,52,58}

6.4 Projektioppimiseen pohjautuva laboratoriotyö

Syyslukukauden kestäväälle analyttisen kemian työt KEMA210 -kurssille suunniteltiin kahdeksan viikkoa kestävä projektityö "Vesinäytteen analysointi" (liite 1). Kurssi toteutetaan kokonaisuudessaan 18 viikon aikana, joista 17 viikkoa on ohjattua työtä. Tästä ajasta yhteensä neljä viikkoa käytetään projektityön suunnitteluun ja kolme viikkoa projektityön laboratiivisen osan suorittamiseen. Projektityön suunnittelukertojen välissä on yhdeksän opettajajohtoista demonstraatioluontoista harjoituskertaa. Kurssi päättyy projektityöstä tehtävään loppuseminaariesitykseen, joka pidetään luentosalissa tai auditoriossa. Seminaariin osallistuvat kaikki kurssilla olleet opiskelijat ja jokainen projektityön suorittanut ryhmä laatii tilaisuuteen esitelmän työstään. Seminaarin jälkeen projektiryhmiä ohjanneet opettajat jakavat takaisin

tarkastetut loppuraportit, jotka ryhmät ovat laatineet suorittamistaan projektitöistä. Viimeisen työviikon ja seminaariesityksen välissä on yksi vapaa viikko, joka on tarkoitettu opiskelijoiden itsenäiseen työskentelyyn. Tähän lukeutuvat projektityöstä tehtävän loppuraportin kirjoittaminen ja seminaariesityksen valmisteleminen (liite 1: liitteet 1 ja 2).

Oppimisprojektin sopivaksi pituudeksi on havaittu tutkimusten mukaan viidestä viikosta enintään yhteen lukuvuoteen (4 - 5 jaksoa) kestävä toteutusjakso.^{1,52} Veden tutkimiseen perustuvia projekteja on testattu useissa yliopistoissa ja niiden on todettu harjoittavan analyyttiseen kemiaan kuuluvien laitteistojen, teoretietojen ja käytännön taitojen ohella myös itseohjautuvuutta ja kriittistä ajattelua sekä sosiaalisia taitoja.^{11,36} Tosielämään liittyvien ongelmien ratkaiseminen, kuten veden tutkiminen, on todettu opiskelijoiden motivaatiota kasvattavaksi tekijäksi projektioppimisessa.^{1,7,8,11,36,58} Opiskelumotivaation kasvamisen johdosta opiskelijat ovat olleet myös halukkaita käyttämään ylimääräistä työjärjestykseen kuulumatonta aikaa projektiansa suorittamiseen.⁸ Tämän lisäksi tosielämän ongelmat luovat yhteyksiä arkipäiväisten asioiden ja kemian välille, mikä on myös yksi LuK-tutkinnon tieteellisistä osaamistavoitteista.⁵⁹ Projektien myötä opiskelijoiden ja opettajien välisen yhteistyön on havaittu tiivistyneen samalla, kun oppimistulokset ovat parantuneet.¹

Ennen projektin varsinaista analyysivaihetta toteutettavat demonstraatiot on havaittu toimivaksi työtavaksi laitteistojen ja laboratoriokäytäntöjen sekä aihepiiriin kuuluvan terminologian opetuksessa.^{1,7,11,36,54,58} Demonstraatiot kestävät neljä tuntia kerrallaan, minkä on havaittu olevan sopiva pituus yhdelle laboratoriokerralle.⁷ Projektityön etenemisen seuraamiseen ja tutkimussuunnitelman sekä työtapojen tarkempaan suunnitteluun tarkoitetuissa ohjauskerroissa ryhmä harjoittelee myös projektityöskentelyssä tarvittavia ryhmässä toimimisen taitoja.¹¹ Demonstraatioiden opiskelijälähtöinen tavoite on tutustuttaa opiskelijat projektityössään

mahdollisesti käytettäviin analyysimenetelmiin, kun taas ohjauskertojen tarkoitus on parantaa ryhmädynamiikkaa ja ohjata projektiryhmää toimimaan rationaalisesti yhteisen päämäärän saavuttamiseksi.⁵¹

Projektityöstä kirjoitettavan työselostuksen tai loppuraportin päämääränä on koota projektiryhmäläisten ajatukset siitä, mitä tehtiin ja miksi, mikä oli tutkimuksen tausta, millainen oli aikataulutusta, mitä aineita määritettiin ja millä menetelmillä, minkälaisia tuloksia saatiin, ovatko tulokset luotettavia, mitä tulokset kertovat, onko ryhmä tyytyväinen lopputulokseen ja mitä voisi tehdä toisin? Jos kurssista halutaan antaa arvosana, voi raportti olla yksi arvosteluun vaikuttavista tekijöistä.^{1,54} Kurssin päättävä loppuseminaari on havaittu toimivaksi tavaksi päättää opintojakso tyylikkäästi. Sen aikana opiskelijat pääsevät esittelemään tutkimustöitään ja tuloksiaan muille opiskelijoille ja ohjaajille.^{1,11} Opiskelijat voivat ottaa halutessaan kantaa toisten tutkimuksiin ja vertailla tutkimustuloksia ryhmien kesken sekä keskustella tuloksista rakentavasti.³⁶ Seminaarikokemusta voi syventää töistä tehtävillä käytävillä asetettavilla julisteilla tai plakaateilla.⁵⁸ Projektien pohjalta voidaan myös luoda internetsivuja ja esimerkiksi yliopiston kotisivulla on mahdollista mainostaa järjestettävää seminaaria ja siellä käsiteltäviä erillisiä projektitöitä. Italiassa Triesten yliopistossa on jaettu seminaarin jälkeen opiskelijoille osallistumistodistuksia, minkä johdosta tapahtumaan on saatu kongressimainen vaikutelma.³⁶

6.4.1 Projektin suoritus

Projekti toteutetaan 3 - 5 hengen ryhmissä, jotka ovat kooltaan sopivia projektiluontoisessa laboratoriotyöskentelyssä.^{1,58} Ryhmäkoon kasvaessa on ilmennyt vaikeuksia logistiikkajärjestelyissä, ajan hallinnassa, resursseissa (laitteistot, tarvikkeet, jne), tilajärjestelyissä, oppimisen kohdentamisessa ja seuraamisessa.⁷ Projektiryhmä kokoontuu 4 kertaa erillisiin kaksituntia

kestäviin pienryhmätapaamisiin.^{51,52} Tapaamisissa käsitellään ohjaajan läsnäollessa projektin kannalta olennaisia, ennalta määrättyjä aihealueita, joista laaditaan palautettava raportti ryhmänohjaajalle (liite 1: taulukko 1).¹ Ryhmän on lähetettävä raportti ohjaajalleen viimeistään kaksi päivää ennen seuraavaa ohjauskertaa. Tällöin ohjaaja ehtii tarkastaa palautetun raportin ja käyttää raporttia hyväkseen seuraavan ohjauskerran suunnittelussa. Projektityön laboratiivisen osan suorittamiseen on varattu kolme erillistä laboratorioskertaa. Jos tutkittavia aineita ei saada määritettyä kyseisillä laboratorioskertoilla, on mahdollista järjestää vielä neljäs laboratorioskerta. Kerta sijoittuu viimeisen varatun laboratorioskertan ja loppuseminaariviikon väliin jäävälle ohjaustoiminnasta tyhjälle viikolle (liite 1: taulukko 1: viikko 51). Tällöin voidaan olettaa, että laboratorioaikaa on tarpeeksi käytössä analyysien suorittamiseksi.^{1,7,11}

6.4.2 Projektiryhmän toiminta

Projektiryhmän tehtävänä on opiskella aktiivisesti projektityön aihepiiriin liittyvää teoria- ja taustatietoa, jota ryhmä hankkii erillisistä lähteistä hakemalla ja tutustumalla annettuun lähdekirjallisuuteen.^{7,8,11} Ryhmässä tehdään tiiviisti yhteistyötä koko projektin ajan. Projektin tuomat tehtävät jaetaan tasapuolisesti ryhmäläisten kesken. Ryhmän sisäinen yhteistyö, joka perustuu keskusteluun, suunnitteluun, tasaiseen työnjakoon, kannustamiseen ja yhdessä oppimiseen, on avainasemassa projektin onnistumisessa.⁸ Projektista tehdään tutkimussuunnitelma, jonka edistymistä seurataan ohjaustilaisuuksissa (liite 1: liite 1).³⁶ Tutkimussuunnitelman kehittyessä projektin tausta, tavoite, aikataulu ja suoritustapa selkeytyvät sekä ohjaajalle että ryhmäläisille.⁵⁸ Tutkimussuunnitelmaa valmisteltaessa ryhmässä opitaan kuuntelemaan toisten mielipiteitä ja perustelemaan omia näkemyksiään. Jokaisen ryhmän jäsenen on pyrittävä harjoittamaan edellä mainittuja sosiaalisia taitoja projektin aikana.

Opiskelijoiden mielenkiinnon tutkimusaihetta ja tutkimuksen tekemistä kohtaan on havaittu kasvavan itse tehtyjen päätösten myötä.^{7,36}

6.4.3 Projektin ohjaajan toiminta

Projektioppimisessa ohjaajalla on monia rooleja, joista hänen on oltava tietoinen.⁵² Projektiryhmää ohjaava opettaja toimii projektin aikana ryhmätapaamisten vetäjänä, projektityön kehityksen valvojana, työskentelyn seuraajana sekä oppimisen tukijana ja resurssina.^{1,8,11,36,58} Projektityön edetessä opettajan rooli työskentelynohjaajana ja tiedonvälittäjänä vähenee opiskelijan roolin muuttuessa tiedon vastaanottajasta tiedonvälittäjäksi. Tämän muutoksen myötä itseohjautuvuuden lisääntyessä opiskelijoista on havaittu kehittyvän itsevarmempia työskentelijöitä.⁸ Vaikka ohjaaja valvoo projektiryhmän tutkimussuunnitelman edistymistä, kuuluu projektiryhmälle tutkimussuunnitelman sisäisten valintojen teko.^{7,11}

6.4.4 Laboratoriotyön tutkimustehtävä

Tutkimuksessa (Liite 1) selvitetään, miten paljon Jyväsjärven vedestä määritettyjen aineiden (Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Pb, Cl, F, N) pitoisuudet eroavat Suomen sosiaali- ja terveystieteiden tutkimuskeskuksen asettamista talousveden laaturajoista. Kyseisiä tutkimukseen valittavia aineita on käytetty onnistuneesti myös muissa luonnon vesianalyysiin perustuvissa projektitöissä.^{1,36} Projektiryhmän tehtävänä on valita vesiprojektin alussa kolme vedestä määritettävää ainetta. Ryhmäkoon ollessa 3 - 5 opiskelijaa voidaan olettaa, että 3 tutkittavaa ainetta on sopiva määrä.^{7,36} Tutkittavien aineiden valinnan jälkeen ryhmä etsii kirjallisuudesta sopivia analyysimenetelmiä kyseisille aineille ja valitsee analyysivaiheessa käytettävät menetelmät.^{7,11,36} Menetelmistä ainakin yhden on oltava instrumentaalisista tutkimusmenetelmistä poikkeava. Kolmesta tutkittavasta aineesta yksi aine määritetään kahdella eri menetelmällä, joista

saatavia kvantitatiivisia tuloksia vertaillaan keskenään.¹ Vertailussa kiinnitetään huomiota käytettyihin määritysmenetelmiin ja niistä saataviin erilaisiin tuloksiin. Tuloksia vertailtaessa tulee pohtia miksi kyseisillä menetelmillä saatavissa tuloksissa ilmenee todennäköisesti eroa samaa ainetta tutkittaessa.⁷ Projektin lopullisen analyysituloksen perusteella saadaan tietoa Jyväsjärven veden nykyisestä tilasta, joka tulee huomioida osaltaan työstä kirjoitettavassa loppuraportissa ja seminaariesityksessä. Tutkimuskohteena Jyväsjärvi on mielenkiintoinen, koska sen veden nykyiseen tilaan saattaa vaikuttaa edelleen järven rannalla sijaitsevan Mattilanniemen entisen kaatopaikka-alueen lisäksi vuosia sitten Tourujoen mukanaan kuljettamat teollisuusjätteet. Näitä taustatietoja voidaan käyttää hyväksi pohdittaessa Jyväsjärven nykyistä tilaa analyysitulosten perusteella. Jos vedestä löydetään tavallista suurempia pitoisuuksia tutkittavia aineita, täytyy tällöin pyrkiä päättämään, mistä poikkeavuus aineiden pitoisuuksissa voi johtua.³⁶

6.4.5 Kurssin suorittaminen, arvostelu ja arviointi

Kurssi arvostellaan hyväksyty-hylätty-periaatteella. Kurssin suorittamiseksi opiskelijalta vaaditaan sitoutumista kurssin työskentelyaikoihin ja osallistumista kurssin tapahtumiin. Opiskelijan täytyy osallistua projektityöhön valmentaviin tapaamiskertoihin, joissa tehdään muun muassa ryhmiin jako, valitaan projektityön aihe, sovitaan kurssin aikatauluista, harjoitellaan demonstraatioluontoisesti yleisimpiä analyttisen kemian analyysimenetelmiä sekä laitteistoja, välineistöä, laboratoriokäyttäytymistä ja työselostuksen kirjoittamista.¹ Näihin tapaamiskertoihin kuuluvat projektiryhmän ohjaukset, valmentavat demonstraatiot ja projektiryhmien itsenäiset laboratorio-osuudet. Edellä mainittujen asioiden lisäksi ryhmäläisten on osallistuttava tasapuolisesti projektityöstä kirjoitettavan loppuraportin suunnitteluun ja kirjoittamiseen sekä seminaariesityksen valmisteluun ja sen esittämiseen muille projektiryhmille.¹¹ Ryhmäläisten tulee arvioida raportoinnissaan projektiryhmän toimivuutta ja

työnjaon onnistumista. Epätasaisesti toteutetun työnjaon on havaittu johtaneen projektityön epäonnistumiseen.⁵⁸ Mahdollisista poikkeuksista työohjelmaan, henkilökohtaisista poissaoloista ja niiden korvaamisesta sovitaan erikseen projektiryhmän ohjaajan kanssa.

Kurssin tapahtumien läsnäolopakollisuus pohjautuu kurssin arvosteluperiaatteeseen, joka on numeroton dikotominen arvosana. Opiskelijoiden täytyy tällöin osoittaa osaamisensa ja sitoutumisensa opintojaksoon ja sen suorittamiseen olemalla läsnä ohjauksissa ja demoissa.⁵⁸ Tämän lisäksi heidän täytyy osallistua projektin etenemistä johdattelevien tehtävien tekemiseen, raporttien kirjoittamiseen ja seminaariesitelmän laatimiseen. Projektiryhmää ohjaavan opettajan tehtävänä on seurata opiskelijoiden läsnäoloa ja työskentelyä opintojakson aikana.⁵² Jos opintojaksosta annetaan numeerinen suhteasteikollinen arvosana tai kvalitatiivinen ordinaaliasteikollinen arvosana, täytyy arvosteluun vaikuttavat tekijät eritellä ja päättää tekijöiden vaikutus arvosanaan. Opintojaksosta annettava arvosana voi koostua esimerkiksi raporteista ja seminaariesityksestä (55 %), työskentelyä ohjaavista tehtävistä (10 %), laboratoriotyöskentelystä (5 %), muistiinpanoista / laboratoriopäiväkirjasta / portfolioista (5 %) ja projektin suorituksesta (25 %).¹¹

Laborioryökurssille säädettyjen oppimistavoitteiden saavuttamista voidaan arvioida esimerkiksi OPS-pohjaisella formatiivisella ja summatiivisella arvioinnilla.⁶³ Kurssin aikana jatkuvaa, opetuksen aikana tapahtuvaa formatiivista arviointia ovat esimerkiksi työskentelyä ohjaavat tehtävät, raportit ja tutkimussuunnitelma. Näiden asioiden lisäksi myös laboratoriotyöskentelyn seuraaminen, muistiinpanot, laboratoriopäiväkirja, portfolio sekä projektin etenemisen ja projektiryhmän toiminnan seuraaminen kuuluvat formatiiviseen arviointiin. Edellä mainittuihin arviointitehtäviin voi liittää myös haastattelu- ja itsearviointiosuuksia. Formatiivisella arvioinnilla arvioidaan oppijan oppimisen lisäksi oppimista ohjaavien prosessien toimivuutta ja opiskelijoiden

lähtötasotietoja eli arvioinnilla on myös diagnostinen puolensa.^{64,65} Formatiivisen arvioinnin avulla voidaan siis tarvittaessa kehittää ja parantaa käytettyjä opetusmenetelmiä ja kurssin opetusmateriaaleja. Näihin lukeutuvat esimerkiksi laboratoriotyön (Liite 1) lopussa olevat liitteet ja lähdemateriaalit. Diagnostisen arvioinnin ja oppimisprosessin seuraamisen lisäksi formatiivista arviointia käytetään myös oppijoiden motivoimiseen ja heidän oppimisprosessinsa tavoitteiden täsmentämiseen.⁶⁵ Formatiivisen arvioinnin menetelmät ovat usein laadullisia, joten jokaiseen erilliseen arviointitehtävään on määriteltävä erikseen arvioinnin tavoitteet. Laboratoriokurssista voidaan tehdä myös summatiivista arviointia, jota käytetään kurssin loppuvaiheessa opintasuoritusten kokoavana arviointina.⁶⁴ Summatiivisella arvioinnilla selvitetään, miten hyvin kurssin oppimistavoitteet täyttyivät. Laboratoriotyökurssilta saadaan summatiiviseen arviointiin sopivaa tietoa esimerkiksi projektiryhmien tuottamasta loppuraportista ja seminaariesityksestä. Summatiivisen arvioinnin analyysitulokset tuovat kurssin arviointiin myös prognostisen lisäarvon.⁶⁵ Sen avulla voidaan ennustaa kurssin tämän hetkisen suorituksen perusteella saavutettavia oppimistuloksia. Samoin kuin formatiivista arviointia, niin myös summatiivista arviointia voidaan käyttää opetusmenetelmän ja kurssimateriaalin kehittämiseen, pyrittäessä parempiin oppimistuloksiin.

7 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää yliopistoon soveltuva ja analyttisen kemian laboratorioperustaiseen opettamiseen tarkoitettu laboratoriotyö sekä siihen liittyvä opetusmateriaali. Aineistoanalyysiin liittyvien tutkimustulosten perusteella on mahdollista ja myös aiheellista vaihtaa vanhaan yksilötyöskentelyyn ja suoraviivaisiin työohjeisiin pohjautuva laboratorio-opetuksessa käytetty työskentelymuoto. Tutkimustulosten perusteella laboratoriokursseilla aiemmin käytetty opetustapa voidaan korvata projektiopetuksella, joka työmuotona tukee ryhmätyöskentelyä ja itsenäistä päätöksentekoa.^{51,52}

7.1 Opinnäyte- ja laboratoriotyön sisällölliset valinnat

Opinnäytetyössä kehitettiin projektioppimiseen pohjautuva laboratoriotyö, jonka suunnittelussa käytettiin hyväksi projektioppimista tutkineiden tutkijoiden tutkimustuloksia. Tämä mahdollisti vesianalyysiin perustuvan laboratoriotyön muokkaamisen sellaiseksi, että sen sisällöllinen muotoilu noudattaa tarkoin hyväksi todettuja piirteitä projektioppimisen esilletuonniksi ja työn suorittamiseksi. Kokonaisuudessaan laboratoriotyön ohjeistus ohjaa ja opastaa samalla sekä projektiryhmien työskentelyä valvovia opettajia että

oppijoita. Laboratoriotyön lisäksi tarkempaa yksityiskohtiin paneutuvaa lisätietoa projektioppimisesta on saatavana opinnäytetyöstä.

Laboratoriotyötä ja opinnäytetyön sisältöä kehitettäessä on huomioitu LuK-tutkinnon edellyttämät tieteelliset ja sisällölliset oppimistavoitteet. Näiden tavoitteiden täyttymismahdollisuuksia on arvioitu myös projektioppimisen avulla, jolloin aineistotutkimuksessa on havaittu, että projektiopetuksella voidaan työelämän kannalta saavuttaa aikaisempaa parempia oppimistuloksia.^{1,7,8,11,36,50,58} LuK-tutkinnon oppimistavoitteissa ja nykyisin vallitsevana trendinä myös tieteiden opettamisessa halutaan painottaa opetettavan aineen merkitystä yhteiskuntaan ja luontoon. Laboratoriotyössä tämä on huomioitu luonnonvesiaiheella, joka liittyy kiinteästi jokaisen arkeen ja on näin asetelmaltaan tuttu ja tutkimusongelmana oppijalle havainnollinen ja mielenkiintoinen.

Opinnäytetyössä on esitelty vesinäytteenoton ja sen suunnittelun pääpiirteet seikkaperäisesti. Esimerkiksi tämän vuoksi opinnäytetyötä voidaan käyttää lähdemateriaalina projektioppimiseen perustuvalla laboratoriotyöllä. Laboratoriotyön ja opinnäytetyön sisällöissä on otettu huomioon myös Jyväskylän yliopiston analyttisen kemian laboratoriotyöt KEMA210 -kurssin osaamistavoitteet, joihin kuuluvat muun muassa opinnäytetyössä läpikäytyt analyysimenetelmät ja niiden teoreettiset lähtökohdat.⁵⁹ Laboratoriotyökurssilla harjoitellaan myös raportointia ja seminaariesityksen tekoa, jotka ovat huomioitua ja ohjeistettua kehitetyssä laboratoriotyössä.

7.2 Tutkimuksen jatkaminen

Opinnäytetyössä suoritettua aineistoanalyysiin perustuvaa kehitystutkimusta on mahdollista jatkaa esimerkiksi haastattelu-, havainnointi- tai

kyselytutkimuksella. Tällä hetkellä opinnäytetyössä suoritettu tutkimus ja sen avulla kehitetty laboratoriotyö perustuu suurimmaksi osaksi muista tutkimuksista saatuun tutkimustietoon. Jotta projektioppimiseen pohjautuvan laboratoriotyön soveltuvuutta Jyväskylän yliopiston analyyttisen kemian laboratoriotyökurssilla pystyttäisiin tutkimaan tarkemmin ja työn toimivuudesta voitaisiin olla täysin varmoja, olisi tutkimusta jatkettava edelleen. Tällä hetkellä ei vielä tiedetä osataanko projektiopetus ottaa käyttöön tarvittavalla asiantuntemuksella ja ylittääkö projektioppimisen hyödyt sen käyttöönottoon ja suorittamiseen liittyvät vaikeudet.⁵⁰

7.2.1 Tutkimusmenetelmät

Tutkimusta jatkettaessa sen tilastoyksiköksi voitaisiin valita joko projektiryhmät tai kurssin suorittaneet yliopisto-opiskelijat. Jos tutkimusta jatkettaisiin esimerkiksi kyselytutkimuksella, voisi tutkimuslomakkeen alkutietojen (oppijan sukupuoli, ikä, opiskeluvuosien määrä) lisäksi laatia järjestys- eli ordinaaliasteikollisen vastaustaulukon, joka on likert-asteikollisesti eli viisiportaisesti rakennettu. Myös luokittelu- eli nominaaliasteikollista vastaustaulukkoa olisi mahdollista käyttää, mutta tällöin mittaaminen tapahtuisi ainoastaan kvalitatiivisilla muuttujilla eli muuttujan luokan tunnistamisella.⁶⁶ Tällöin havaintoaineiston mahdollisessa tilastollisessa tarkastelussa käytettävien testien määrä on rajallisempi, verrattaessa järjestysasteikollisten muuttujien tutkimisessa käytettävien menetelmien määrään. Vastaustaulukkoa seuraisi muutama väite ja avoimia kysymyksiä, jolloin vastaajan mielipide tulisi kuulluksi vielä tarkemmin ja persoonallisemmin.

Tutkimus voitaisiin suorittaa myös haastattelututkimuksena tai yhdistämällä havainnointitutkimuksen ja haastattelututkimuksen. Tällöin tilastoyksikkönä toimisivat edelleen projektiryhmät tai erilliset opiskelijat, mutta tutkimukseen

osallistuvien perusjoukko valittaisiin esimerkiksi tietyt kriteerit täyttävistä henkilöistä tai ryhmistä. Tällöin perusjoukko voitaisiin valita esimerkiksi havainnoimalla oppijoiden ja ryhmien käyttäytymistä laboratoriossa tai ohjaustilanteissa. Tämän jälkeen perusjoukosta valituille tilastoyksiköille suoritettaisiin haastatteluosuus, joka olisi ryhmä- tai yksilöhaastattelu, riippuen tilastoyksikön valinnasta. Tutkimuksen luotettavuusvirhettä voitaisiin korjata yhdistelemällä edellä mainittuja tutkimusmenetelmiä ja niistä saatavia tietoja. Tällöin olisi mahdollista käyttää hyväksi aineisto- ja menetelmätriangulaatiota. Jos aineistolle tehtäisiin tilastollisia testejä, niin olisi mahdollista suorittaa myös analyysimenetelmien triangulaatio.

7.2.2 Tutkimuksen luotettavuus

Tutkimuksen luotettavuutta voidaan parantaa triangulaatiomenetelmien ohella standardoimalla tutkimukseen osallistuvien oppijoiden valintaolosuhteet ja tutkimuksen suorituksen ajankohta, kesto sekä suoritussympäristö. Tutkimukseen osallistuvilla opiskelijoilla ei saa olla meneillään normaaliolosuhteista poikkeavaa opiskeluviikkoa, koska se voi vaikuttaa poikkeavasti opiskelijoiden sen hetkisiin mielipiteisiin. Tutkimuksen suoritusaajan olisi hyvä olla keskipäivän jälkeen, jolloin opiskelijat ovat halutessaan ehtineet aterioida ja ovat virkeitä toimimaan. Suoritussympäristön olisi hyvä olla vakio eli tutkimus tulisi suorittaa normaaleina opiskelupäivinä tutuissa tiloissa, eikä esimerkiksi tenttiviikolla tuntemattomassa luentosalissa. Tutkimukseen osallistuvien valmistelu ja informointi (saatekirje, tutkija itse kertomassa) tulisi suorittaa jokaisen tutkimukseen osallistuvan henkilön tai ryhmän kohdalla huolella ja samalla tavalla. Jos tutkimus suoritetaan havainnoinnin ja haastattelun yhdistelmänä, niin opettajaa voisi konsultoida opiskelijoiden ja ryhmien sen hetkisestä tilasta. Näin tutkimuksen luotettavuutta vähentävien tekijöiden vaikutus saataisiin mahdollisimman pieneksi opiskelijan taustojen ja sen hetkisen tilan osalta. Opiskelijoilla voi olla

meneillään elämässään asioita, jotka vaikuttavat negatiivisesti tutkimuksen luotettavuuteen. Tutkija ei välttämättä itse huomaa näiden tekijöiden vaikutusta oppijan vastauksiin.

Oppijoiden mielenkiintoon kurssia ja opetettavaa ainetta kohtaan, sekä menestykseen opetettavassa aineessa, vaikuttaa osaltaan myös opettajan toiminta. Tähän tutkija voi kiinnittää huomiota havainnoinnin yhteydessä. Kyselytutkimuksessa on hyvä kiinnittää huomio siihen, että kyselylomake laaditaan mahdollisimman selkeäksi ja sopivan pituiseksi kohdejoukkoa silmällä pitäen. Tällöin tutkimukseen osallistuvien opiskelijoiden on mielekästä ja mahdollisimman helppoa vastata vaadittuihin kysymyksiin. Jos tutkimuksessa ilmenee negatiivisia tapauksia, jotka poikkeavat selvästi normaaleista tutkimustuloksista, on ne analysoitava ja arvioitava erikseen. Näin tutkimuksen validiteetti paranee. Tutkijan tulee myös tiedostaa omien esitietojensa ja olettamustensa vaikutus tutkimustiedon analyysivaiheessa - johtopäätöksiä tehdessään. Tuolloin ennakko-olettamusten vaikutus tutkimustuloksiin saadaan mahdollisimman vähäiseksi. Tutkijan esitietojen tiedostamisen ohella tulosten analysointia voi harjoitella samalla, kun valittujen tutkimusmenetelmien toimivuutta testataan käytännössä ennen varsinaisen tutkimuksen aloittamista.

LÄHTEET

1. R.J. Arnold, The Water Project: A Multi-Week Laboratory Project for Undergraduate Analytical Chemistry, American Chemical Society, *J. Chem. Educ.* **2003**, 80, 58.
2. Motiva 21.11.2013. Vedenkulutus. Saatavilla osoitteessa: http://www.motiva.fi/koti_ ja_ asuminen/ mihin_ energiaa_ kuluu/ vedenk_ ulutus.
3. K.M. Vuori, *Suomen pintavesien tyypittelyn ja ekologisen luokittelujärjestelmän perusteet*, Painos, Suomen ympäristökeskus, Helsinki, 2006.
4. E. Hakola 14.07.2011. Veden laatuvaatimukset. Saatavilla osoitteessa: <http://www.sci.fi/~ehakola/vesi/terveys/terveysr.htm>.
5. Ympäristöhallinto 26.06.2013. Kaivoveden tutkiminen. Saatavilla osoitteessa: http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Rakentaminen/Rakennushanke/Talotekniset_jarjestelmat_LVI/Vedenh_ ankinta_kaivosta/Kaivoveden_tutkiminen.
6. Sosiaali- ja terveysministeriö 15.01.2014. Asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Saatavilla osoitteessa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2000/20000461>.
7. J.K. Robinson, Project-based learning: improving student engagement and performance in the laboratory, Springer-Verlag, **2013**, 405, 7-13.
8. T.J. Wenzel, A New Approach to Undergraduate Analytical Chemistry, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 470A-475A.
9. I. Kettunen, Vesistötietoa näyttöenteenottajille 1, Suomen ympäristökeskus, Helsinki, **2008** 1-34.

10. I. Kettunen, *Vesistötietoa näyttöentottajille 2*, Suomen ympäristökeskus, Helsinki, **2008** 35-78.
11. H. Bullen, *Student-driven independent research projects: developing a framework for success in analytical chemistry*, Northern Kentucky University, **2012**, 404, 927.
12. E. Kuusisto, *Hydrologinen vuosikirja 2006–2010 / Hydrological Yearbook 2006–2010, -Suomen ympäristö 8/2012*, Helsinki, **2012** 208-234.
13. Suomen ympäristökeskus 11.12.2012. Sähköisesti siirrettävät pintavesien vedenlaatutiedot. Saatavilla osoitteessa:
<http://www.ymparisto.fi/print.asp?contentid=425609&lan=fi&clan=fi>.
14. V. Luukkonen, *Vesistön tilan seurannassa käytettävät analyysimenetelmät*, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Lappeenranta, 2011.
15. Y. Madrid and Z.P. Zayas, *Water sampling: Traditional methods and new approaches in water sampling strategy*, **2007**, 26, 293-299.
16. S. Mitra and R. Brukh, *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*, Painos, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey Institute of Technology, 2003; 2003, ss. 1-36.
17. M.P. Stainton, Capel J. and Armstrong F. A. J., *The Chemical Analysis of Fresh Water*, 2. Painos, Freshwater Institute, Winnipeg, 1977.
18. SFS-EN ISO 5667-1, *Water quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*, 2. Painos, Suomen Standardoimisliitto SFS, Helsinki, 2006.
19. Research Unit of Mining & Metallurgical Waste Management, *General procedure for the sampling of surface water and groundwater*, Kreikka; Hania, **2009**.

20. N. F. Gray, *Water technology: an introduction for environmental scientists and engineers*, 3. Painos, Elsevier Ltd, Lontoo, 2010.
21. Reference resources of State, Australian and International standards for water quality monitoring, *Water assessment and planning brach - Community sampling protocols & standards*, Department of Primary Industries Water & Environment, 2004.
22. V. Valpasvuo, *Uusi vesilaki voimaan vuoden alusta*, Suomen Kuntaliitto, Helsinki **2011**.
23. SFS-EN ISO 5667-4, *Water quality - Sampling - Part 4: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*, 1. Painos, Suomen Standardoimisliitto SFS, Helsinki, 1987.
24. SFS-EN ISO 5667-3, *Water quality - Sampling - Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples*, 3. Painos, Suomen Standardoimisliitto SFS, Helsinki, 2003.
25. VWR International 05.08.2013. We Enable Science. Saatavilla osoitteessa: <https://fi.vwr.com/app/Home>.
26. GWM-Engineering Oy 22.07.2013. Veden laadun ja maaperän näytteenotto- ja mittausteknologia, geotekniset mittauslaitteet. Saatavilla osoitteessa: <http://www.gwm-engineering.fi>.
27. KC-Denmark 02.08.2013. Van Dorn water sampler. Saatavilla osoitteessa: <http://www.kc-denmark.dk/products/water-sampler/van-dorn-water-sampler.aspx>.
28. American Fisheries Society 01.06.2007. Fisheries Techniques Companion Visuals. Saatavilla osoitteessa: http://fishwild.vt.edu/afs/AFS_education_fisheries_techniques_visuals_c_hap_4_add.htm.

29. Wildlife Supply Company 16.01.2014. Alpha Water Samplers. Saatavilla osoitteessa:
http://www.wildco.com/Alpha_Water_Samplers_Vertical.html.
30. ENVCO - Environmental Equipment Supplier 13.01.2014. Teflon Kemmerer Water Sampler. Saatavilla osoitteessa:
<http://www.envcoglobal.com/catalog/product/kemmerer-bottles/teflon-kemmerer-water-sampler.html>.
31. Hoskin Scientific 16.01.2014. Water Quality Sampler. Saatavilla osoitteessa:
http://www.hoskin.ca/catalog/index.php?main_page=product_info&cPath=1_56_102&products_id=675.
32. Forestry Suppliers 16.01.2014. Solinst Peristaltic Pump Model 410. Saatavilla osoitteessa: http://www.forestry-suppliers.com/product_pages/View_Catalog_Page.asp?mi=41261&title=Solinst%AE+Peristaltic+Pump+Model+410.
33. TradeKorea 16.01.2014. Large Flow Rate Peristaltic Pump. Saatavilla osoitteessa: http://www.tradekorea.com/sell-leads-detail/S00048042/Large_Flow_Rate_Peristaltic_Pump.html#.Utg5urSLL04.
34. N. Paaso, M. Mäntynen, A. Vepsäläinen, T. Laakso, *Posivan vesinäytteenoton kenttätyöohje*, Olkiluoto, 2003.
35. L. Deshpande, *Water Quality Analysis Laboratory Methods*, National Environmental Engineering Research Institution, 2010.
36. G. Adami, A New Project-Based Lab for Undergraduate Environmental and Analytical Chemistry, American Chemical Society, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 253.
37. Kymen Vesi Oy 2013. Talousveden analyysitulokset. Saatavilla osoitteessa: <http://www.kymenvesi.fi/Vesitietoa/Veden%20laatu/vesianalyysi/>.

38. J.R. Dean, A.M. Jones, D. Holmes, R. Reed, A. Jones, J. Wayers, *Practical Skills in Chemistry*, 2. Painos, Pearson, England, Harlow, 2011.
39. P.O. Lehtonen, B. Mannila, M.L. Sihvonen, *Laboratorioalan analyttinen kemia*, 1. Painos, Opetushallitus, Helsinki, 2004.
40. The Perkin-Elmer Corporation, Analytical methods for atomic absorption spectroscopy, United States of America **2005**.
41. P. Patnaik, *Dean's Analytical Chemistry Handbook*, 2. Painos, McGraw-Hill Professional Publishing, New York, 2004.
42. P. Patnaik, *Handbook of Environmental Analysis - Chemical Pollutants in Air, Water, Soil and Solid Wastes*, 2. Painos, Taylor and Francis Group, Florida, 2010.
43. Alternate Energy Systems 20.02.2013. Definitions and Technical Data for LPG, Natural Gas and LPG/Air Mixtures. Saatavilla osoitteessa:
<http://www.altenergy.com/technology/lpgproperties.htm>.
44. R. Thomas, A Beginner's Guide to ICP-MS, Spectroscopy Online, **2001**, 16, 1-79.
45. D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 7. Painos, W.H. Freeman and Company, New York, 2007.
46. J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes and M. Thomas, *Vogel's Textbook Of Quantitative Chemical Analysis*, Pearson Education Limited, Singapore, 2000.
47. Opetushallitus 27.03.2010. Veden alkaliteetin ja asiditeetin määrittäminen potentiometrisesti. Saatavilla osoitteessa:
http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_veden_alkaliteetti_ja_asiditeetti.html.

48. M.I. Karayannis and Constantinos E. Efstathiou, Significant steps in the evolution of analytical chemistry – Is the today's analytical chemistry only chemistry? *Talanta*. **2012**, 102, 7-15.
49. C. Heather, *Project-based learning*, , The University of North Carolina, Chapel Hill, 2010.
50. J.W. Thomas, *A review of research on project-based learning*, The Autodesk Foundation, San Rafael, 2000.
51. P. Vesterinen, *Projektiopiskelu ja -oppiminen ammattikorkeakoulussa*, Jyväskylän yliopisto, **2001**.
52. J. Vesterinen, *Projektioppiminen*, HAMK University of Applied Sciences, 2003.
53. S. Poikela, E. Poikela, *Ongelmaperustainen oppiminen*, Tampereen yliopisto, Tampere, **1997**.
54. D. Yuen, *Project Based Learning*, Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University **2008**.
55. M.R. Kuokkanen, *Projektioppimisen ohjauksen ongelmatilanteet*, Jyväskylän yliopisto, Kasvatustieteen laitos, Jyväskylä, 2001.
56. E. Poikela, S. Poikela, *Conceptions of learning and knowledge - Impacts on the implementation of problem-based learning*, Australian Journal for Higher Education, **1997** 8-22.
57. R. Pelin, *Projektihallinnan käsikirja*, Gummerus, Helsinki, 2002.
58. G.S. Wilson, M.R. Anderson, C.E. Lunte, *Instrumental Analysis at the University of Kansas: An Experiment in Problem-Based Learning*, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 677A-681A.

59. Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta, *Matemaattis-luonnontieteellisen tiedekunnan opinto-opas 2013-2014*, Jyväskylän yliopisto, Jyväskylä, 2013.
60. D. Gabel, Improving Teaching and Learning through Chemistry Education Research: A Look to the Future, American Chemical Society, *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 548.
61. Opetushallitus, Lukion opetussuunnitelman perusteet 2003, Vammala, **2003**.
62. S. Motomizu, Increasing demands on analytical chemistry and chemical analysis, *Talanta*, **2011**, 85, 2251-2253.
63. LukiMat 04.05.2014. Arviointimenetelmät. Saatavilla osoitteessa: <http://www.lukimat.fi/lukimat-oppimisen-arviointi/tietopalvelu/arviointi-kaytannossa/arvioinnin-menetelmat-ja-valineet/arviointimenetelmat>.
64. OK-opintokeskus 04.05.2014. Arvioinnin ulottuvuuksia. Saatavilla osoitteessa: <http://ok-opintokeskus.fi/j%C3%A4rjest%C3%B6arviointi/arvioinnin-ulottuvuuksia>.
65. A. Karjalainen, *Tentin teoria*, Oulun yliopisto, Oulu, 2001.
66. K. Nissinen, Tilastotieteen peruskurssi 1, 1.2. Painos, Matematiikan ja tilastotieteen laitos: Jyväskylän yliopisto, Jyväskylä, **2008**.

LIITTEET

1. Analyyttisen kemian työt: Työ 2. Vesinäytteen analysointi

Liite 1.

Jyväskylän yliopisto
KEMA210

14.08.2014

Analyttisen kemian työt
Työ 2. Vesinäytteen analysointi

Tekijä: Lassi Korhonen

1. Projektityö¹

1.1 Johdanto

Tutkimusprojektin toteuttaminen on yksi osa-alue Analyttisen kemian työt KEMA210-kurssia. Projektin aikana tutustutaan erilaisiin analyttisen kemian tutkimusmentelmiin, tiedonhakuun erityyppisistä kirjallisuuslähteistä, laboratoriokokeiden suunnitteluun ja suorittamiseen sekä tutkimustulosten analysointiin ja raportointiin. Projektityön aikana opitaan ottamaan vastuuta oman työskentelyn ohella myös muiden oppimisesta. Tämän lisäksi projektin aikana kehittyvät ongelmanratkaisu-, vuorovaikutus-, ja itsearviointitaidot stressinsietokyvyn ohella. Projektityö vaatii onnistuakseen tarkkaa suunnittelua, toimivaa ryhädynamiikkaa ja pitkäjänteistä sekä päämäärätietoista työskentelyä.

1.2 Projektin suoritus

Projekti suoritetaan 3 – 5 hengen ryhmässä. Ryhmä kokoontuu projektin aikana 4 kertaa erillisiin 2 tuntia kestäviin pienryhmätapaamisiin (Taulukko 1). Tapaamisissa käsitellään ohjaajan läsnäollessa projektin kannalta olennaisia, ennalta määrättyjä aihealueita, joista laaditaan palautettava raportti. Ryhmä lähettää ohjaajalleen edellisen viikon ryhmätehtävän raportin viimeistään kaksi päivää ennen seuraavaa ryhmätapaamista. Projektityön laboratiivisen osuuden suorittamiseen on varattu neljä erillistä laboratoriokertaa, joiden aikana näytteestä tehtävät määritykset tulee suorittaa (Taulukko 1).

Taulukko 1. Pienryhmätapaamiset ja laboratoriokerrat:

Tapaamiskerta	Aihe	Käsiteltävät asiat
vko. 37.	Tutkimuksen taustat	Työn aiheen teorian ja taustan läpikäyminen
vko. 40.	Tutkimuksen tavoitteet	Työn tavoitteet ja määritettävät alkuaineet
vko. 43.	Toteutus ja aikataulut	Määritysmenetelmät ja aikataulu
vko. 47.	Toteutus ja aikataulut	Täydellinen tutkimussuunnitelma
vko. 48.	Näytteen määrittäminen	Projektityön laboratiivinen osuus
vko. 49.	Näytteen määrittäminen	Projektityön laboratiivinen osuus
vko. 50.	Näytteen määrittäminen	Projektityön laboratiivinen osuus
vko. 52.	Loppuseminaari	Projektityön päätöstilaisuus

Projektiryhmän tehtävänä on opiskella aktiivisesti projektin aihepiiriin liittyvää teoria- ja taustatietoa, jota ryhmä hankkii tarvittaessa erillisistä lähteistä. Ryhmän on työskenneltävä tiiviisti yhteistyötä tehden koko projektin ajan. Projektin tuomia tehtäviä on pyrittävä jakamaan jokaiselle ryhmäläiselle tasapuolisesti. Ryhmä tekee tutkimussuunnitelmaa (Liite 1) ja työnkulkua koskevat päätökset yhdessä. Jokaisen ryhmän jäsenen on päästävä kertomaan oma perusteltu mielipiteensä työtä koskevista asioista, joten kaikkien mielipiteitä täytyy osata kuunnella. Projektiryhmässä itsereflektio ja omien näkemysten argumentointi ovat tärkeitä taitoja, joita jokaisen ryhmän jäsenen on pyrittävä harjoittamaan projektin aikana.

Projektiryhmää ohjaava opettaja toimii projektin aikana ryhmätapaamisten vetäjänä, projektityön kehityksen valvojana, työskentelyn seuraajana sekä oppimisen tukijana ja resurssina eli niin sanottuna ammatillisena konsulttina, joka neuvoo kysyttäessä. Ryhmällä on projektin kulun kannalta paljon päätäntävaltaa. Ryhmä päättää itse tutkittavat aineet, aineiden määrittämiseen käytettävät tutkimusmenetelmät, projektissa selvitettävät tutkimusongelmat ja aikataulun. Näiden asioiden lisäksi ryhmä arvioi aktiivisesti omaa toimintaansa, vertailee saamiaan tuloksia ja päättää niiden avulla tutkimuksen luotettavuuden ja merkittävyyden. Ryhmä tekee kurssin lopuksi ohjaajalleen palautettavan kirjallisen loppuraportin tutkimustulostensa pohjalta ja esittelee tulokset muille ryhmille päätösseminaarissa. Raportin kirjoittamisessa noudatetaan ”Työselostuksen kirjoitusohjetta” (Liite 2).

1.3 Kurssin suoritus

Analyttisen kemian työt KEMA210-kurssin suorittamiseksi jokaisen ryhmäläisen täytyy osallistua projektityöhön valmentaviin tapaamiskertoihin. Näissä tapaamisissa tehdään muun muassa projektiryhmiin jako, valitaan projektityön aihe, sovitaan kurssin aikatauluista sekä harjoitellaan demoluontoisesti yleisimpiä analyttisen kemian analyysimenetelmiä ja työselostuksen kirjoittamista. Jokaisen ryhmäläisen on osallistuttava projektityön ohjauskertoihin ja laboratorio-osuuksiin. Edellä mainittujen asioiden lisäksi ryhmäläisten täytyy osallistua tasapuolisesti projektityöstä kirjoitettavan loppuraportin suunnitteluun ja kirjoittamiseen, seminaariesityksen (Liite 3) valmisteluun ja sen esittämiseen muille kurssilaisille. Mahdollisista poikkeuksista työohjelmaan, henkilökohtaisista poissaoloista ja niiden korvaamisesta sovitaan erikseen projektiryhmän ohjaajan kanssa.

2. Veden tutkimus¹

2.1 Taustaa

Suomeen perustettiin vuonna 1908 ensimmäinen hydrografinen toimisto. Sen tehtävänä oli kehittää ja suorittaa vesialueiden tutkimustoimintaa tieteellisellä pohjalla. Sotien päätyttyä Suomessa havaittiin nopeasti lisääntyvä vesien saastuminen, minkä seurauksena vesistöntutkimukseen liittyvien hankkeiden rahoitusta lisättiin huomattavasti. Vielä 1950-luvulle asti hydrografiset tutkimukset suoritettiin lähes täysin yliopistoissa. Vuonna 1962 aloitettujen vesistöjen velvoitetarkkailujen saattamana 1970-luvulla otettiin käyttöön pintavesien luokittelurajat. Asetettujen rajojen ensisijaisena tarkoituksena oli vesistöjen suojeleminen. EU:n vesipolitiikan puitedirektiivin myötä Suomen vesistöt jaettiin vuonna 2005 vesienhoitoalueisiin. Nykyisin Suomessa noudatetaan puitedirektiivin määrittelemiä vesistöjen biologisen tilan luokittelukriteereitä. Näiden kriteerien pohjalta sosiaali- ja terveysministeriö on asettanut omat laatuvaatimukset ja -suositusrajat esimerkiksi talous- ja uimavedelle.

2.2 Veden käyttö ja tutkiminen

Suomalainen käyttää päivittäin 90 – 270 litraa talousvettä. Jotta jokaisen Suomessa asuvan ihmisen olisi mahdollista käyttää päivittäin tällainen määrä puhdasta vettä, täytyy veden laatua pystyä tarkkailemaan ja vettä puhdistamaan. Vedestä voidaan tutkia sen biologisen tilan lisäksi myös fysikaalis-kemiallisia oloja. Erilaisilla aineilla on veteen sekä mikrobiologisia että esteettisiä vaikutuksia. Vedestä voi tehdä havaintoja esimerkiksi veden värin, hajun, maun, sameuden ja vaahtoavuuden perusteella. Näiden veden fysikaalisten, silmillä havaittavien ominaisuuksien perusteella voidaan ennustaa eräiden vedessä olevien aineiden olemassaolo. Jotta veden tilasta pystyttäisiin tekemään tarkempia tutkimuksia, täytyy tällöin ottaa käyttöön veden analytiikassa yleisesti käytettyjä tutkimusmenetelmiä. Näitä ovat erilaiset kvalitatiiviset ja kvantitatiiviset aineiden tutkimusmenetelmät sekä nykyään nopeasti yleistyvät instrumentaaliset, tietokoneohjatut määritysmenetelmät.

3. Jyväsjärven vesianalyysi

3.1 Taustaa^{2,3}

Jyväsjärvi sijaitsee 2,0 km:n päässä Jyväskylän keskustasta etelään. Jyväskylän asukkaille järvi tarjoaa talvella mainion ulkoilukohteen jäälle aurattavan luisteluradan muodossa. Kesäisin Jyväskyläläiset pääsevät nauttimaan järvestä uimisen ja lenkkeilyn muodossa. Järveä kiertää kevyen liikenteen väylä, joka tunnetaan Rantaraitina. Järven ylittää kaksi siltaa, joista toinen johtaa Lutakon puolelta Kuokkalaan ja toinen Jyväskylän yliopiston Mattilanniemen kampusalueelta Ylistön kampusalueelle. Matemaattis-luonnontieteellisen tiedekunnan bio- ja ympäristötieteiden laitos käyttää Jyväsjärveä keskeisenä tutkimuskohteenaan, josta veden tilaa seurataan automatisoiduilla tutkimuslaitteilla kaiken aikaa. Hydrografisesti tarkasteltuna järven pinta-ala on 3,3 km² ja se on 78,3 m merenpinnan yläpuolella eli se on suurista järvistä Päijänteen tasolla. Jyväsjärven maksimi syvyys on 25,0 m ja keskisyvyys 7,0 m. Järven rantaviivan pituus on 13,6 km. Merkittävin osa Jyväsjärveen virtaavasta vedestä on Tourujoen tuomaa.

Jyväsjärven historiasta selviää, että järven tila on ollut menneisyydessä varsin heikko. Jyväskylään rakennettiin 1900-luvun alussa koko kaupungin kattava viemäriverkosto. Kaikki kaupungin likavedet laskettiin puhdistamattomana Jyväsjärveen aina 1970-luvulle saakka, kunnes Kuokkalaan valmistui vedenpuhdistamo vuonna 1974. Järveen laskettiin pitkään myös teollisuuden jätevesiä, joita Jyväsjärveen laskeva Tourujoki kuljetti mukanaan. Nykyään Mattilanniemessä sijaitseva Jyväskylän yliopiston kampusalue on rakennettu 1950–1970-luvuilla sijainneen kaupungin kaatopaikan tilalle. Mattilanniemeen kuljetettiin kesäisin jätteitä ja talvisin auraslumiä. Vaikka 1970-luvun alussa Jyväsjärven kalat kuolivat sankoin joukoin veden huonon tilan vuoksi, voitiin kalojen syöntirajoituksesta luopua jo vuonna 1997 veden tilan kohennuttua huomattavasti. Nykyisin Jyväsjärvi on myös uimakelpoinen.

3.2 Tutkimustehtävä

Tutkimuksen tavoitteena on selvittää, kuinka paljon Jyväsjärven vedestä määritettyjen aineiden pitoisuudet eroavat tänä päivänä Suomen sosiaali- ja terveysviraston asettamista talousveden laaturajoista. Projektiryhmän tavoitteena on tehdä vesianalyysi ja tutkia sen avulla Jyväsjärven veteen liuenneiden aineiden määriä. Analyysin jälkeen selvitettyjen aineiden pitoisuuksia tulee verrata Suomen sosiaali- ja terveysviraston asettamiin veden laatuvaatimus- ja suositusrajoihin.

3.3 Määritettävät aineet

Ryhmä valitsee kolme tutkittavaa ainetta (Taulukko 2). Valituille aineille projektiryhmä etsii sopivat määritysmenetelmät. Menetelmistä ainakin yhden on oltava instrumentaalisista tutkimusmenetelmistä poikkeava. Kaikki kolme ainetta määritetään jollakin analyttisen kemian tutkimusmenetelmällä, mutta yksi valituista aineista määritetään kahdella eri menetelmällä. Tämän aineen analyysistä saatavia pitoisuuksia täytyy vertailla ja vertailussa tulee kiinnittää huomiota käytettyihin määritysmenetelmiin.

Taulukko 2. Jyväsjärven vedestä tutkittavat aineet.

Aine	kalsium	magnesium	mangaani	rauta	kupari	lyijy	kloori	fluori	fosfori	typpi
Valitut aineet (rastiruutuun)										

4. Lähteet

1. Lassi Korhonen, Elinympäristöön liittyvä analytiikka yliopisto-opetuksessa, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, 2014.
2. Jorma Keränen, Jyväsjärven tilan kehitys 1840 – 2000 - Pilaantumisen ja elpymisen aikakaudet, Jyväskylän yliopisto, Bio- ja ympäristötieteiden laitos, 2001.
3. Helena Ratinen, Jyväskylän taidemuseo - Aisticity, 30.12.2003, <http://www3.jkl.fi/taidemuseo/toiminta/aisticity/mattilanniemi.htm>.

5. Liitteet

1. Tutkimussuunnitelman runko.
2. Työselostuksen kirjoitusohje.
3. Seminaariesityksen yleisohje.
4. Näihin kohtiin myöhemmin liitteitä kirjallisuudesta vesianalyysiä silmällä pitäen...
5. ...SFS-työohjeet, jne.

Tutkimussuunnitelman runko

Tutkimussuunnitelman laatiminen auttaa kirjoittajaa tutkimuksen aiheen hahmottamisessa, sisällön jäsentämisessä ja aikataulutuksessa. Suunnitelman kirjoittaja tekee tällä tavoin itselleen selväksi, mistä tutkimuksessa on kysymys ja kuinka sen tulisi edetä. Tutkimussuunnitelma tehdään ryhmätyönä ja sen sisältö koostuu tutkimuksen taustasta, tavoitteista ja toteutuksesta. Tutkimussuunnitelma toteutetaan ja palautetaan ohjaajalle kurssin aikataulun mukaisesti. Suunnitelmarungon hahmottamiseksi voi käyttää alla olevaa mallia:

1. Tutkimuksen tausta.

- Johdatus aiheeseen.
- Aiheen teoreettisen taustan ja tärkeyden läpikäyminen.
- Miksi tutkimusaihe on tärkeä ja sitä tutkitaan, mihin sen sisältöä voidaan käyttää?
- Mitä aiheesta tiedetään aiemmin ja mitä uutta tietä tutkimuksesta voidaan saada?
- Muista viittaukset jaettuun tutkimusprojektimateriaaliin ja ryhmän hankkimaan lisämateriaaliin.

2. Tutkimuksen tavoitteet.

- Mikä on tutkimuksen tavoite? (Mitä tutkimuksessa määritetään ja miksi?)
- Ilmoitetaan tutkittavat alkuaineet ja syy niiden valinnalle. (Mikä on valittujen aineiden merkitys ja miksi juuri kyseiset aineet valittiin?)

3. Tutkimuksen toteutus ja menetelmät.

- Tutkimuksen suorituksen aikataulu. (Mitä milläkin laboratorioskerralla tehdään?)
- Ryhmän sisäinen työnjako.
- Valittujen alkuaineiden määrittämenetelmät.
- Muista määrittämenetelmien työohjekohdaiset viittaukset kirjallisuuteen.

4. Lähteet.

- Lähdeluettelon luominen. (Kaikkien tutkimuksessa käytettyjen lähteiden numerointi ja kirjaaminen.)

Työselostuksen kirjoitusohje

Työselostuksella raportoidaan kirjallisesti tieteellisiä tutkimustuloksia. Sen avulla voidaan varmistaa suoritettun työn ja mittausten toistettavuus. Työselostusta voidaan käyttää esimerkiksi selvittämään, miten mittaaja on suorittanut laboratoriotyön laboratiivisen osuuden ja päätenyt saamiinsa tuloksiin. Raportin laatijan johtopäätöksistä ja työnkulun kuvaamisesta selviää yleensä myös syy työn mahdolliselle epäonnistumiselle.

Työohjeen kirjoittamiseen on olemassa useita erilaisia ohjeita, mutta ehdottomasti tärkeimmät sisällölliset kohdat ovat työn tulokset ja se, miten niihin on päädytty. Tärkein ominaisuus työselostukselle on, että sen avulla koulutuksen saanut kemisti ymmärtää työn idean ja pystyy toistamaan työn. Työselostusta kirjoittaessa täytyy muistaa kirjoittaa passiivissa sekä pyrkiä tekstissä tiiviyyteen ja selkeyteen. Työselostuksen laatimisessa voi käyttää alla olevaa mallia:

Tekstinmuotoiluohjeet:

- Fontti: Arial tai Times New Roman.
- Fonttikoko: Kansilehden otsikko 16 tai 18 pt, pääotsikot 16 pt, väliotsikot 14 pt, leipäteksti 12 pt.
- Riviväli: 1,5 pt.
- Sivuntasaukset: Vasen 2,0 cm, oikea 2,0 cm, ylä 2,5 cm, ala 1,5 cm.
- Sivujen numerointi: Kansilehden ei numeroa, seuraavat sivut numeroidaan. Numero sijoitetaan sivun ylä- tai alaosan keskelle, 1 cm:n päähän paperin reunasta.
- Otsikointi: Pää- ja väliotsikoissa käytetään numeroita. Otsikot lihavoidaan.
- Kappaleissa käytetään rivien tasausta.
- Kappaleet erotetaan toisistaan yhdellä tyhjällä rivillä.
- Päättävän tekstikappaleen ja uuden otsikon väliin jätetään kaksi tyhjää riviä.
- Kuvat nimetään ja kuvateksti sekä kuva keskitetään. Kuvateksti sijaitsee kuvan alapuolella ja se erotetaan kuvasta yhdellä tyhjällä rivillä. Lihavointia tai kursivointia ei käytetä.
- Taulukot otsikoidaan. Otsikko sijaitsee taulukon yläpäässä, ennen itse taulukkoa. Otsikkoa ei keskitetä, kursivoida tai lihavoida. Taulukon voi keskittää.
- Kaavat kirjoitetaan omille riveilleen, jotka erotetaan tekstikappaleista yhdellä tyhjällä rivillä. Kaavat numeroidaan ja niihin tulee viitata tekstissä.

Työselostuksen sisällön runko:

1. Kansilehti.

- Työn nimi, kurssikoodi ja kurssin nimi, suorituspaikka (Jyväskylän yliopisto), tekijän nimi, ryhmän nimi tai numero, työn ohjaajan nimi ja päivämäärä.

2. Tiivistelmä.

- Yhteenveto työssä saaduista tuloksista ja työn suoritustavasta.
- Yhteenvedon perusteella lukijan täytyy hahmottaa julkaisun sisältö tutustumatta työhön tarkemmin.
- Mallia voi ottaa tieteellisten julkaisujen abstrakteista.

3. Johdanto.

- Kuvataan yleisesti suoritettu työ ja sen tarkoitus, menemättä syvemmin työn yksityiskohtiin.
- Kerrotaan, mihin kurssiin tai kemian osakokonaisuuteen työ kuuluu, milloin työ tehtiin ja kuinka kauan sen suorittamiseen kului aikaa.

4. Työn teoria.

- Käydään läpi työn kannalta oleellinen teoria, kaavat ja vakiot.

5. Työn suoritus ja tulokset.

- Kuinka työ suoritettiin?
- Mitä laitteistoja työssä käytettiin?
- Laskut tehdään seikkaperäisesti ja niiden avulla saadut tulokset ilmoitetaan virherajoihin. (Laskujen lopputulos ilmoitetaan 0,1 mg:n tarkkuudella.)
- Mittausten tekemisen ja mittalaitteiden käytön selittäminen. (Voi havainnollistaa kuvilla.)
- Työ tulisi olla toistettavissa tämän kappaleen tietojen perusteella.

6. Työn tulosten tarkastelu.

- Oman analyysin arvioiminen. (Onnistuiko työ vai ei ja miksi?)
- Työn tulosten ja suorituksen kriittinen kommentointi. (Työn tuloksia ja suoritusta ei tarvitse kaunistella, tärkeintä on perusteltujen johtopäätösten tekeminen.)
- Tutkimustuloksia voidaan vertailla mahdollisesti löydettyihin kirjallisuusarvoihin tai saatujen tulosten kautta voidaan päätyä erilaisiin johtopäätöksiin.

7. Kirjallisuus/Lähteet.

- Kirjallisuusviitteiden kirjaaminen numerojärjestyksessä.
- Ilmoitetaan tekijän nimi, viitattavan tekstin otsikko, julkaisupaikka, julkaisija, julkaisuvuosi. (Viitattavan tekstin otsikon voi kursivoida ja englannin kielisiä julkaisuja käytettäessä otsikon avainsanat sidesanoja lukuun ottamatta kirjoitetaan suurilla alkukirjaimilla.)
- Lähteisiin tulee viitata tekstissä.

8. Liitteet.

- Millimetripaperille piirretyt kuvaajat, tulosliuskat ja muut työhön oleellisesti liittyvät lisämateriaalit.
- Liitteiden numerointi ja nimeäminen.
- Liitteisiin tulee viitata tekstissä.

Seminaariesityksen yleisohje

Analyttisen kemian laboriotyöt KEMA210-kurssin seminaari on tilaisuus, jossa projektiryhmät pitävät esitelmän muille kurssilaisille tutkimustyöstään ja sen tuloksista. Esityksen laatimisessa ryhmän täytyy kiinnittää huomiota erityisesti johdanto-osuudessa annettavan taustatiedon määrään, laboriotyön tulosten tarkastelun yksityiskohtiin ja niiden esittämisen syvällisyyteen. Seminaarin tavoitteena on jakaa tutkimustuloksia laboriotyöryhmien välillä mahdollisimman selkeästi rajallisessa esitysajassa. Seminaarityön esittämistä on hyvä harjoitella ennen varsinaista esityskertaa. Harjoittelu auttaa ryhmäläisiä hahmottaamaan esitykseen kuluvaan ajan ja näin ollen esitelmän sisällön rajaaminen helpottuu. Hyvässä seminaariesityksessä käsiteltävät asiat ovat olennaisia tutkimuksen kannalta, esityksen kulku on johdonmukaista ja tutkimustuloksista tehdyt johtopäätökset ovat loogisia. Suullisen seminaariesityksen voi rajata neljään pääkohtaan alla olevan ohjeen mukaisesti:

Ohjeet PowerPoint-esityksen laatimiseen:

- Muista väljä teksti, kuvien ja taulukoiden asettelu.
- Luentokalvot ovat puhujan tukena, mutta yleisön luettavissa. Puhuja ei lue suoraan kalvoista.
- Kalvoissa esitetyt kuvat, reaktioyhtälöt, käsitteet, kaaviot ja taulukot tulee käsitellä ja selittää yleisölle.
- Kalvoille kirjatulla sisällöllä painotetaan puhujan valitsemia asioita ja osoitetaan yleisölle niiden olennainen merkitys tutkimuksen kannalta.
- Fontti: Kaikelle tekstille minimissään 16.

Seminaariesityksen sisällön pääkohdat:

1. Aloituskalvo.

- Puhujat huomioivat yleisön. (Tervehtiminen, ryhmäläisten/aiheen esittely, jne.)
- Kansilehteen työn otsikko, projektin tekijät, organisaatio, aika ja esityspaikka.

2. Johdanto.

- Johdatus käsiteltävään aiheeseen. (Esitelmän aihe ja ongelma johon projektityöllä on haettu vastausta.)
- Esitellään tutkimus, jolla vastauksia on haettu. (Analyysimenetelmät, käsitteet, työn kulku, jne.)
- Käytetään aikaa n. 5 – 25 % esityksen kokonaisajasta.

3. Esitelmän keskeinen sisältö.

- Tutkimusmenetelmien tarkempi läpikäyminen. (Olennaisimmat asiat.)
- Tutkimustulosten esittely.
- Miten tutkimustuloksiin on päädytty?
- Mitä tutkimustuloksista selviää? (Vertailua kirjallisuuteen.)
- Kuinka luotettavia tulokset ovat? (Parannettavaa työskentelyyn?)
- Käytetään aikaa n. 70 – 80 % esityksen kokonaisajasta.

4. Yhteenveto.

- Tärkeimpien tulosten kertaus. (Kuulijoiden ymmärrys tutkimusta kohtaan paranee, kun he palauttavat mieleen jo esitettyjä asioita. Maksimissaan 3 asiaa.)
- Tulosten arviointi ja laajempi merkitys. (Miten hyvin tulokset vastasivat johdannossa esitettyihin ongelmiin?)
- Jäikö tutkimuskysymyksiä avoimiksi? (Miten tutkimusta voitaisiin jatkaa, jotta kaikkiin tutkimuskysymyksiin saataisiin vastauksia?)
- Esitelmän päättäminen. (Yleisön huomioiminen, kiitokset mahdollisille yhteistyökumppaneille ja tutkimusta avustaneille henkilöille/tahoille. Jäikö yleisölle kysymyksiä tutkimuksesta/aiheesta?)
- Käytetään aikaa n. 5 – 10 % esityksen kokonaisajasta.