

Tekniikan kandidaatintyö

Ensihoidossa käytettävien lämmittävien ja viilentävien tuotteiden kemialliset reaktiot

Lappeenranta 2019

Mika Kolehmainen

TIIVISTELMÄ

Tekijä: Mika Kolehmainen
Ohjaaja: Akatemiatutkija, TkT Katri Laatikainen
Nimi: Ensihoidossa käytettävien lämmittävien ja viilentävien tuotteiden kemialliset reaktiot
Osasto: LUT Kemiantekniikka
Vuosi: 2019

Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Hakusanat: lämpöpakkaus, kylmäpakkaus, ensihoito

Ensihoidossa käytetään kylmäpakkauksia pehmytkudosvammojen ensihoitoon ja lämpöpakkauksia potilaan lämmittämiseen. Markkinoilla on monenlaisia kädenlämmittimiä sekä lämpöpakkauksia ja on havaittu, että jotkin lämmittävistä tuotteista lämpenevät niin kuumiksi, että ne voivat aiheuttaa palovamman. Tämän kandidaatin työn tavoitteena oli selvittää markkinoilta löytyvien lämmittävien ja viilentävien tuotteiden toimintaperiaatteet sekä tarkastella niiden soveltuvuutta käytettäväksi ensihoidossa. Kokeellisessa osuudessa tarkasteltiin liukenemis- ja kiteytymisprosesseissa saavutettavia maksimi lämpötiloja ja lämmöntuoton kestoa. Kokeita tehtiin 25°C, 30°C ja 37°C lämpötiloissa. Tehtyjen kokeiden perusteella liukeneminen tuottaa tai sitoo lämpöä vain hyvin lyhyen ajan verrattuna kiteytymiseen. Kiteytymisessä lämmöntuotto on tasaisempaa ja saavutettu maksimilämpötila on matalampi kuin syntyneen yhdisteen sulamispiste.

SISÄLLYS

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Johdanto | 3 |
| 2 | Kylmä ja kuuma ensihoidossa | 4 |
| 3 | Kemialliset lämmittävät ja viilentävät tuotteet | 5 |
| 3.1 | Lämmittävät tuotteet | 5 |
| 3.2 | Viilentävät tuotteet | 8 |
| 4 | Prosessin lämmöntuotto | 9 |
| 4.1 | Yleisesti | 9 |
| 4.1.2 | Liukeneminen | 9 |
| 4.1.3 | Kiteytyminen | 10 |
| 4.2 | Eksotermiset prosessit lämmöntuottajana | 11 |
| 4.3 | Endotermiset prosessit lämmönsitojina | 15 |
| | KOKEELLINEN OSA | 17 |
| 5 | Koejärjestelyt | 17 |
| 5.1 | Käytetyt kemikaalit ja esikäsittely | 17 |
| 5.2 | Kokeiden tekeminen | 18 |
| 6 | Tulokset ja tulosten tarkastelu | 20 |
| 7 | Yhteenvedo ja johtopäätökset | 29 |
| | LÄHDELUETTELO | 31 |

1 Johdanto

Ensihoidossa ei aina ole saatavilla sähköä, joten monikäyttöisten kylmien- ja kuumien geelipakkauksien säilyttäminen ei ole aina mahdollista. Tämän takia kemialliset lämpö- ja kylmäpakkaukset, jotka voidaan säilyttää huoneenlämmössä ja aktivoida tarvittaessa ovat erityisen käytännöllisiä. Lämmittäviä tuotteita käytetään ensihoidossa potilaan lämpimänä pitämiseen ja viilentäviä tuotteita pehmytkudos vammojen ensihoitoon (Soar et al. 2010.).

Lämpöpakkauksien lämmöntuottoa on tutkittu ja on havaittu, että raudan hapettumiseen perustuvat lämpöpakkaukset voivat saavuttavat selvästi ruumiinlämpöä korkeampia lämpötiloja, lisäksi näissä lämpöpusseissa ympäristön lämpötilan kasvaminen tehostaa lämmöntuottoa (Kaila, 2018). Lämpöpakkauksissa hidaskasvu lämpötilan nousu ympäristön lämpötilan kasvaessa on vaarallista, jos lämpöpusseja käytetään tajuttomien potilaiden lämpimänä pitämiseen, sillä tällöin potilas ei välttämättä kykene itse ilmoittamaan, että pussi on lämmennyt liian kuumaksi. Tajunnan heikkeneminen ja tajuttomuus ovat tyypillisiä vakavan hypotermian oireita (Singh et al. 2007).

Lämpöpusseja käyttäessä lämpöpussi annetaan potilaalle ja usein potilas peitellään. Kun lämpöpussi on peitelty alkaa sen ympäristön nousta, jos lämmöntuotto tehostuu ympäristön lämpötila kasvaessa, on palovamman riski potilaalle merkittävä. Ihoa vasten oleva lämpöpakkaus voi aiheuttaa palovammoja; esimerkiksi syvä palovamma muodostuu 20 minuutissa vaikka lämpötila on vain 52°C (Härmä et al. 1996).

Markkinoilla olevien lämmittävien ja viilentävien tuotteiden toiminta perustuu liukenemiseen, kiteytymiseen tai kemialliseen reaktioon. Liukenemisessä kiinteäaine liukenee veteen ja sitoo tai vapauttaa lämpöä (Smith 2015). Kiteytymisessä ylikylläinen liuos jähmettyy ja vapauttaa lämpöä (McAfee ja Jumper 1991). Raudan hapettuminen on kemiallinen reaktio, joka tarvitsee toimiakseen vettä ja happea. Kaupallisissa tuotteissa vesi on valmiina ja tuote aktivoidaan rikkomalla ilmatiivis pakkaus (Kaila 2018).

Liukeneminen voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen: partikkelin irrottaminen kiintoaineesta, liuoksen vuorovaikutusten rikkominen ja uusien vuorovaikutusten muodostuminen partikkelin ja liuoksen välille. Aineita, joilla on pieni liukenemislämpö tuottavat lämpöä liuetessaan ja suuri liukenemislämpö tarkoittaa, että aine sitoo lämpöä. (Smith 2015)

Kiteytymisessä ylikylläisestä liuoksesta saadaan kiteistä ainetta. Ylikylläinen liuos voidaan tehdä esimerkiksi liuottamalla ainetta korkeammassa lämpötilassa aineen liukenevuuden mukainen määrä ja antamalla liuoksen jäähtyä, jos kyseisen aineen liukoisuus kasvaa lämpötilan noustessa. Ylikylläinen liuos ei aina kiteydy heti ja liuos voi pysyä nestemäisenä, vaikka sitä jäähdytetään. Tällainen liuos on metastabiili ja voi alkaa kiteytymään, kun se saa energian ensimmäisen kiteen muodostumiseen. Kiteytyminen tuottaa lämpöä ja tällaista ylikylläisen liuoksen kiteytymistä hyödynnetään joissain lämpöpusseissa. (McAfee ja Jumper 1991)

Tämän kandidaatin työn tarkoituksena on tutkia ympäristön lämpötilan vaikutusta lämpö- ja kylmä pusseihin soveltuvien kemikaalien lämmöntuottoon. Työ koostuu kirjallisesta ja kokeellisesta osasta. Kirjallisessa osuudessa käydään läpi aiheeseen liittyvää perusteoriaa ja selvitetään markkinoilta löytyvien ensihoidossa käytettävien lämmittävien- ja viilentävien tuotteiden toimintaperiaatteet sekä etsitään vastaavia ympäristöystävällisiä vaihtoehtoja korvaamaan käytössä olevia tuotteita. Työn kokeellisessa osuudessa tutkitaan ympäristön lämpötilan vaikutusta kirjallisuudesta löydettyjen ympäristöystävällisten eksotermisten ja endotermisten prosessien lämmöntuottoon. Kokeissa kiinnitetään erityisesti huomiota saavutettuun maksimi lämpötilaan ja lämmöntuoton keston.

2 Kylmä ja kuuma ensihoidossa

Kylmähoitoa käytetään monien lihasvammojen kuten esimerkiksi nilkan nyrjähtämisen ensihoitoon. Kylmähoidon teho perustuu ihon ja lihaksen lämpötilan laskemiseen, joka supistaa verisuonia ja näin vähentää verenvirtausta viilennetylle alueelle. Kylmä lievittää kipua, hidastaa aineenvaihduntaa ja vähentää turvotusta. (Malanga, Yan ja Stark, 2014.) Tyypillisiä tilanteita ensihoidossa, joissa kylmä pusseja käytetään ovat esimerkiksi nivelen sijoiltaan meno, lihasvammat ja lämpöhalvaus (Queensland Ambulance Service, n.d.).

Alilämpöisyys eli hypotermia on määritelmän mukaan tila, jossa potilaan ruumiinlämpötila on alle 35 °C. Syitä alilämpöisyyteen voivat olla esimerkiksi kylmä ympäristö, sairaus tai vamma, jonka takia kehon lämmönsäätely häiriintyy. (Singh et al. 2007.)

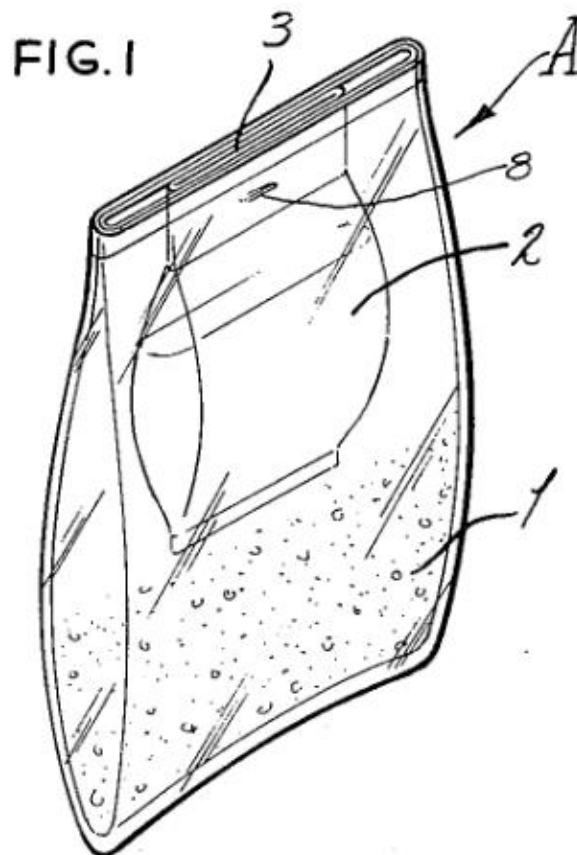
Ruumiinlämmön laskeminen vähentää solujen hapenkulutusta noin 6 % jokaista astetta kohti. Kun ruumiinlämpötila on 28 °C, on solujen hapenkulutus puolittunut ja tämän takia hypotermia voi suojata aivoja sekä tärkeitä elimiä hapenpuutteesta johtuvista vaurioista. (Soar et al., 2010.) Tarkoituksellisesti aiheutetun hypotermian eli terapeuttisen hypotermian tehosta ensihoidossa ei ole aukotonta todistetta, mutta menettelystä ei ole merkittävää haittaa potilaalle (Kämäräinen et al. 2009).

Hypotermisen potilaan ensihoidossa pyritään eristämään potilas kylmästä ympäristöstä, estämään jäähtyminen ja saamaan potilas nopeasti sairaalaan. Potilaan lämpimänä pitämiseen voidaan käyttää esimerkiksi huopaa tai avaruuslakanaa. Kemialliset lämpöpakkaukset ovat erityisen hyödyllisiä potilaan lämmittämiseen ja lisäjäähtymisen ehkäisemiseen ennen kuin potilas saadaan sairaala hoitoon. (Soar et al. 2010.)

3 Kemialliset lämmittävät ja viilentävät tuotteet

3.1 Lämmittävät tuotteet

Osassa kaupallisista kertakäyttöisistä lämpöpusseista hyödynnetään vedettömän yhdisteen korkeaan liukenemislämpöä. Tällaisen lämpöpussin rakenne on kaksiosainen ja se koostuu kahdesta sisäkkäisestä pussista. Tyypillinen lämpöpussi, jossa vesi on pienemmässä pussissa pakkauksen sisällä, on esitetty kuvassa 1. Lämpöpussi aktivoidaan rikkomalla vesi pussi puristamalla pakkausta, jonka jälkeen reagoivat aineet sekoitetaan keskenään ravistamalla pussia. (Daley 1994). Tyypillisesti käytettyjä yhdisteitä tällaisessa lämpöpussissa ovat kalsiumkloridi (CaCl_2) ja magnesiumsulfaatti (MgSO_4) (Daley 1994, Gossett 1977).



Kuva 1 Kaksiosaisen pussin rakenne (Gossett 1977)

Kahden erillisen pussin muotoilua voidaan käyttää muihinkin prosesseihin kuin liukenemiseen. Markkinoilta löytyy esimerkiksi natriumtiosulfaatin kiteytymiseen perustuvia kertakäyttöisiä lämpöpusseja (BAXTER 1991). Näissä natriumtiosulfaatin kiteytymiseen perustuvissa lämpöpusseissa on sisemmässä pussissa ylikylläinen natriumtiosulfaatti liuos ja ulommassa pussissa kiteistä natriumtiosulfaattia. Kun sisempi pussi rikotaan ylikylläinen natriumtiosulfaatti liuos pääsee kosketuksiin valmiiden kiteiden kanssa ja alkaa kiteytymään vapauttaen lämpöä. (Shakhashiri 1983)

Monien markkinoilta löytyvien kädenlämmittimien toiminta perustuu raudan hapettumiseen. Tällaisessa tuotteessa rautajauhe, vesi, aktiivihiihi ja natriumkloridi on pakattu ilmatiiviiseen pakkaukseen. Kun pakkaus avataan, rautajauhe pääsee kosketuksiin hapen kanssa ja alkaa ruostua vapauttaen lämpöä (Kaila 2018). Markkinoilta löytyy myös itsestään lämpeneviä peitteitä käytettäväksi esimerkiksi sairaaloissa, joiden toiminta perustuu raudan hapettumiseen (Mölnlycke 2011).

Markkinoilta löytyy monikäyttöisiä tuotteita, jotka perustuvat siihen, että tuote voidaan palauttaa alkuperäiseen tilaan esimerkiksi lämmittämällä tai tuotteessa käytetään erillistä polttoainetta ja tuote voidaan täyttää uudelleen.

Natriumasettiin kiteytymiseen perustuva lämpöpussi on suosittu esimerkiksi sukeltajien keskuudessa. Tuotteessa on muovisessa pakkauksessa ylikylläinen alijäähtynyt natriumasettiin vesi liuos ja pieni teräksinen levy (Kuva 2). Natriumasettiin liuos on metastabiilissa tilassa ja levyn taivuttaminen toimii häiriönä, joka saa aikaan kiteytymisen. Kiteytyminen vapauttaa lämpöä ja täysin kiteytynyt pussi voidaan regeneroida keittämällä sitä vedessä, kunnes kaikki kiteet ovat liuenneet. (McAfee ja Jumper 1991)



Kuva 2 Natriumasettiin lämpöpussi (Rutland Industries)

Lisäksi markkinoilla on palamiseen perustuvia monikäyttöisiä lämmittimiä. Näissä tuotteissa on monikäyttöinen yksikkö, jossa polttoaine palaa ilman, että syntyy merkittävää tulipalon vaaraa. Esimerkki tällaisesta tuotteesta on pelastustoimintaan suunniteltu Heatpac Personal Heater HPU 33400, jonka rakenne on esitetty kuvassa 3. Tässä tuotteessa on paristolla toimiva tuuletin, joka puhaltaa ilmaa tulipesän läpi ja ulos laitteesta olevasta reiästä. Käytössä potilaan päälle asetetaan kankaasta valmistettu liivi, joka kiinnitetään polttoyksikköön, jolloin liivi täyttyy kuumalla ilmalla. Tuotteen lämmitystehoa säädelään muuttamalla ilmanottoaukon kokoa ja palavana aineena on puuhiili. (Conover 2001)



Kuva 3 Heatpac Personal Heater HPU 33400 (Conover 2001)

3.2 Viilentävät tuotteet

Kylmápussien rakenne on samanlainen kaksiosainen kuin lämpöpusseilla. Niiden toiminta perustuu endotermiseen liukenemiseen. Kylmápussi käynnistetään rikkomalla vesipussi, puristamalla pakkausta ja sekoittamalla pussin sisältö ravistelemalla. Kylmápusseissa käytettyjä kemikaaleja ovat muun muassa ammoniumnitraatti, kalsium- ja ammoniumnitraatti, urea ja ammonium kloridi (Gossett 1977, Dunshee ja Chang 1984)

4 Prosessin lämmöntuotto

4.1 Yleisesti

Monet prosessit tapahtuvat spontaanisti suuntaan, jossa systeemin epäjärjestys kasvaa. Tärkeitä käsitteitä reaktion spontaanisuuden tarkastelussa ovat entropia (S), Gibbsin energia (G) ja entalpia (H). Entalpia tarkkaa arvoa ei saada laskettua, sillä entalpian arvo riippuu systeemin sisäenergiasta. Entalpian muutos on helppo selvittää vakioaineessa prosessissa, sillä tällöin siirtyvä lämpömäärä on suoraan entalpian muutos. Entalpian muutos voidaan myös määrittää prosessissa, jossa paine ei pysy vakiona. (Risto L ja Jukka T, 1982)

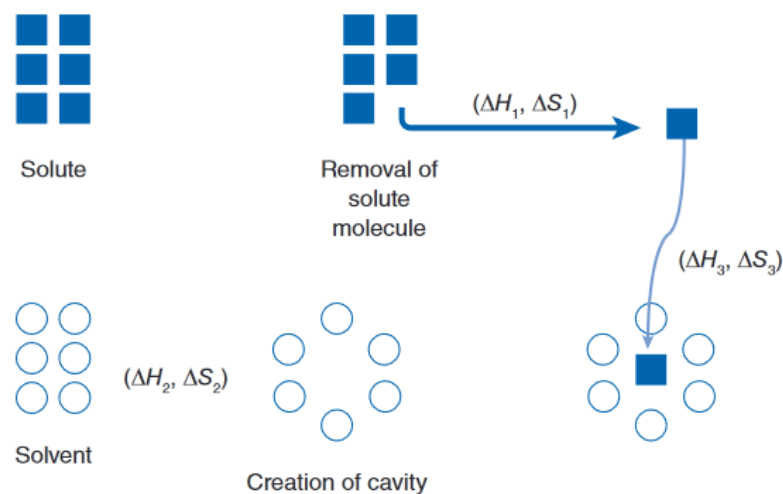
Entropia kuvaa systeemin epäjärjestystä ja epäjärjestyksen kasvaessa myös entropia kasvaa. Kaikki spontaanit prosessit menevät kohti suurempaa epäjärjestystä, täten eristetyssä systeemissä entropia määrittää prosessin spontaanisuuden. Entropia ei kuitenkaan kuvaa spontaanisuutta avoimessa systeemissä, esimerkiksi nestemäisen veden ei pitäisi jähmettyä ollenkaan, sillä jään entropia on pienempi kuin nestemäisen veden. Gibbsin energia huomioi lämpöenergian siirtymisen systeemin ja ympäristön välillä, joten se kuvaa paremmin prosessin spontaanisuutta. (Risto L ja Jukka T, 1982)

Eksoterminen prosessi on määritelmän mukaisesti prosessi, jossa entalpian muutos on pienempi kuin nolla $\Delta H < 0$, joten prosessissa vapautuu lämpöenergiaa. Vastaavasti endotermisessä prosessissa entalpian muutos on suurempi kuin nolla eli $\Delta H > 0$ ja lämpöenergiaa sitoutuu prosessissa. (Risto L ja Jukka T, 1982)

4.1.2 Liukeneminen

Liukenemista hyödynnetään niin lämpöpusseissa kuin kylmäpusseissa. Liukenemisessä on kyse yhdisteessä ja liuottimessa olevien sidosten purkautumisesta, ja uusien sidosten muodostumisesta yhdisteen ja liuottimen välille (Smith 2015).

Liukenemista voidaan pitää kolmivaiheisena prosessina. Ensiksi on liuoksessa olevien sidosten esimerkiksi vety sidoksen rikkominen, tämän jälkeen on kiderakenteen rikkominen. Lopuksi kiderakenteesta irronnut partikkeli muodostaa sidoksia liuoksen kanssa. Liukenemista on havainnollistettu kuvassa 2. (Smith 2015).



Kuva 4 Liukenemisen havainnollistaminen (Smith 2015).

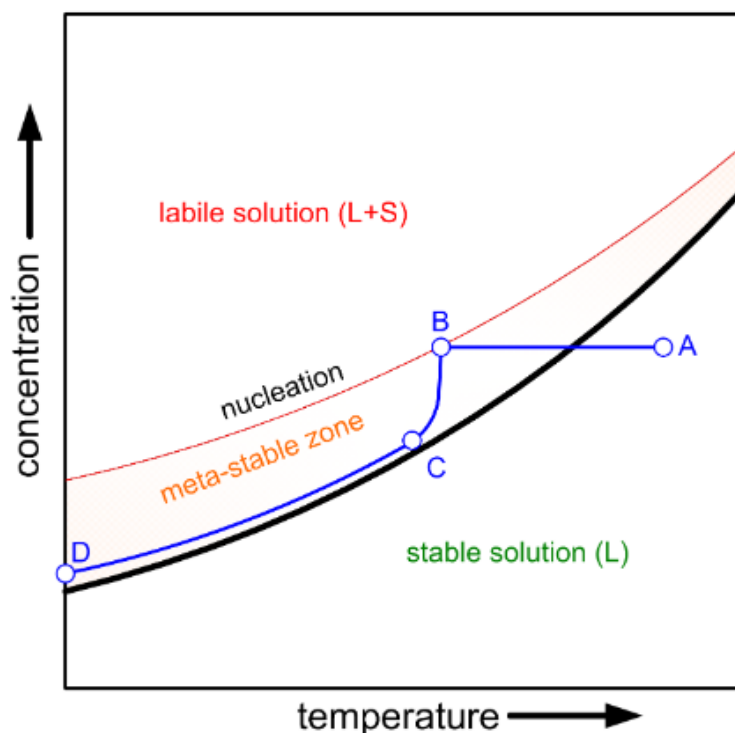
4.1.3 Kiteytyminen

Kiteytyminen on prosessi, jossa liuottimeen liuennut aine kiteytyy ja erottuu omaksi faasikseen. Kiteytymisprosessin ensimmäinen vaihe on nukleaatio, jonka lopputuloksen muodostuu siemenkide. Kun siemenkide on syntynyt alkaa kiteen kasvaminen ja kiteytyminen havaitaan makroskooppisella tasolla. (Kashchiev 2000)

Nukleaatio on kiteytymisen ensimmäinen vaihe ja nukleaatiossa muodostunut kide toimii kiteytymisen alkupisteenä. Primaarinen nukleaatio voi olla homogeeninen tai heterogeeninen. Homogeenisessä nukleaatiossa liuoksessa ei ole vieraita partikkeleita eli nukleaatio tapahtuu homogeenisessä liuoksessa. Heterogeenisessä on vieraita partikkeleita tai esimerkiksi pinta, josta kiteytyminen alkaa. Kun kiteytyminen alkaa valmiista kiteestä on kyseessä sekundäärinen nukleaatio. (Kashchiev 2000)

Kiteytymisessä ajava voima on ylikylläisyys, joka saa aikaan uusien kiteiden muodostumisen ja kasvamisen. Ylikylläisyys voidaan saada monella tavalla esimerkiksi haihduttamalla liuotinta tai jäädyttämällä liuosta hyödyntäen sitä, että liukenevuus riippuu lämpötilasta. Kiteytymisessä muodostuu ennalta määrätty kidehila ja vapautuu lämpöä, koska liuos saavuttaa matalamman energian tilan. (Kashchiev 2000). Kuvassa 5 on esitetty lämpötilaa laskemalla tehtävä kiteytys. Lämpötilan laskeminen vähentää liukoisuutta, jolloin

saadaan ylikylläinen liuos. Syntynyt ylikylläinen liuos on metastabiili eikä se kiteydy ilman siemenkidettä. Kun jäädyttämistä jatketaan, tapahtuu lopulta spontaanisti nukleaatio ja muodostuu siemenkide. Kiteiden muodostuminen ja kasvaminen laskee liuoksen konsentraatiota ja estää ylikylläisen liuoksen syntymisen, kun lämpötilaa lasketaan. (ETH Zurich, 2018)



Kuva 5 Ylikylläisyyden saaminen lämpötilaa laskemalla. (ETH Zurich, 2018)

4.2 Eksotermiset prosessit lämmöntuottajana

Tässä työssä esitellyt eksotermiset reaktiot ovat samanlaisia kuin lämpöpakkauksissa käytetyt ja tarkoituksena on löytää turvallisia ja ympäristöystävällisiä vaihtoehtoja olemassa oleville reaktioille. Reaktiot voidaan jakaa liukenemiseen, kiteytymiseen ja kemialliseen reaktioon.

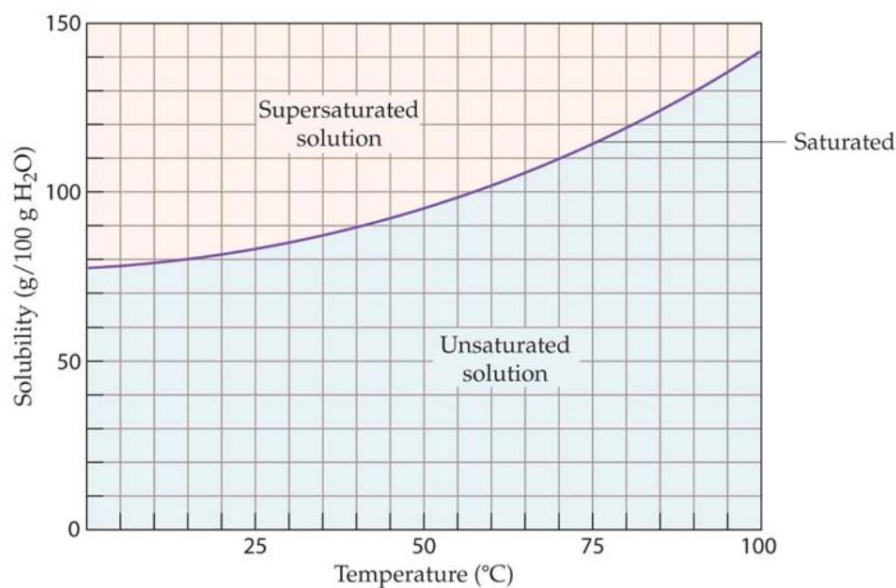
Liukeneminen on eksoterminen prosessi, jos entalpian muutos on negatiivinen. Taulukossa 1 on listattu eri aineiden molaarisia liukenemisentalpioita, joiden liukeneminen veteen tuottaa lämpöä. Taulukosta nähdään myös, että vahvojen happojen ja hydroksidien

liukeneminen on eksotermisen, mutta syntynyt liuos on voimakkaasti hapan tai emäksinen, joten ne eivät sovellu käytettäväksi lämpöpusseissa.

Taulukko 1 Eksotermisiä liukenemislämpöjä puhtaassa vedessä 25°C ellei toisin mainita. (Lide 2018 ja Martinez 1992)

| Aine | $\Delta_{sol}H^0, kJ/mol$ |
|--|---------------------------|
| <i>LiCl</i> | -37.03 |
| <i>HCl</i> | -74.8 (15°C) |
| <i>HNO₃</i> | -33.3 (15°C) |
| <i>CaCl₂</i> | -82.9 (15°C) |
| <i>MgSO₄</i> | -91.2 (15°C) |
| <i>LiOH</i> | -23.56 |
| <i>NaOH</i> | -44.51 |
| <i>KOH</i> | -57.61 |
| <i>NaC₂H₃O₂</i> | -17.32 |
| <i>KC₂H₃O₂</i> | -15.33 |

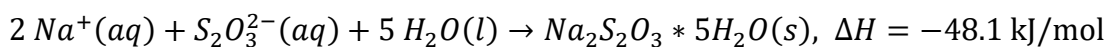
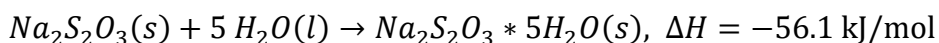
Lämpöpusseissa voidaan hyödyntää ylikylläisen liuoksen kiteytymistä. Natriumasetaatti ja natriumtiosulfaatti ovat esimerkkejä tällaisista lämpöpusseissa käytettävistä aineista (Shakhashiri 1983, McAfee ja Jumper 1991). Kuvassa 6 on esitetty natriumasetaatin veteen liukenevuuden riippuvuus lämpötilasta ja siinä nähdään alue, jolla natriumasetaatin vesiliuos on ylikylläinen.



Kuva 6 Natriumasetaatin liukenevuus veteen (Corwin 2011)

Natrium asetaatin kiteytyminen on nykyään paljon käytetty prosessi monikäyttöisissä lämpöpusseissa ja tämä reaktio voi saavuttaa 58 °C lämpötilan, joka on natriumasetaatti trihydraatin normaali sulamispiste. Lämpöpussin lämpötila ei nouse yli syntyneen hydraatin sulamispisteen sillä ylimääräinen lämpö, joka ei vapaudu ympäristöön sulattaa syntyneitä kiteitä sitoen energiaa ja vapauttaen sitoutuneet vesimolekyylit. (McAfee ja Jumper 1991)

Natriumtiosulfaatin kiteytymisreaktio käynnistetään kertakäyttöisissä lämpöpakkauksissa lisäämällä muutama kide kiinteää natriumtiosulfaattia ylikylläiseen natriumtiosulfaatti liuokseen. Kiteytymisen voidaan ajatella koostuvan kahdesta vaiheesta, joista ensimmäisessä vaiheessa muodostuu kide ja toisessa tapahtuu hydraatin muodostuminen. Ensimmäisen kiteen muodostuminen vaatii energiaa, joten reaktion käynnistämiseksi pitää liuokseen tuoda energiaa tai valmis kide. (Shakhashiri 1983)



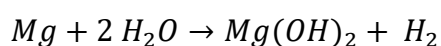
Taulukko 2 Hydraattien sulamispisteitä (Xie et al, 2017)

| Hydraatti | Sulamispiste (°C) | Sulamislämpö (J/g) |
|---------------------------|-------------------|--------------------|
| $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ | 58 | 226-264 |
| $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ | 49 | 220 |
| $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ | 28 | 174 |
| $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | 32.4 | 248 |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 48.5 | 202 |
| $NH_4Al(SO_4)_2$ | 95 | 269 |

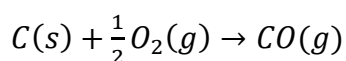
Kertakäyttöisissä kädenlämmittimissä ja itsestään lämpenevissä peitteissä hyödynnetään raudan hapettumisreaktiota. Raudan hapettumisessa eli ruostumisessa on kyse sähkökemiallisessa korroosiossa, jossa suolaa sisältävä vesiliuos toimii elektrolyytinä. Rauta hapettuu ja muodostaa oksideja ja hydroksideja. (Kaila 2018)

Kaila (2018) on selvittänyt työssään yksityiskohtaisesti raudan hapettumisreaktiota ja sen säätelyä. Reaktiota voidaan säädellä muuttamalla pääkomponenttien: rauta, vesi, natriumkloridi ja aktiivihiiilen määriä sekä käyttämällä vedensitojaa. Ympäristön lämpötila ja happi pitoisuus vaikuttavat reaktiossa saavutettuun maksimilämpötilaan.

Muidenkin metallien hapettumista voidaan hyödyntää lämmöntuottamiseen. Ongelmana esimerkiksi maa-alkalimetallien hyödyntämisessä on se, että reaktiosta syntyy hydroksidi ja vetyä (Risto L ja Jukka T, 1982). Magnesium on aine, jonka hapettumisreaktiota hyödynnetään lämmöntuotossa esimerkiksi itsestään lämpenevissä ruokapakkauksissa eli niin kutsutuissa MRE (Meal, Ready-to-Eat) -pakkauksissa. Reaktio tapahtuu normaalisti hyvin hitaasti ja reaktion nopeuttamiseksi magnesiumin joukkoon lisätään rautaa ja natriumkloridia. (Lamensdorf 1996)



Monikäyttöisissä lämmittimissä, joissa poltetaan polttoainetta, tapahtuu palamista eli polttoaine reagoi hapen kanssa. Syntyvät reaktiotuotteet riippuvat palavasta materiaalista, hapenmäärästä ja lämpötilasta. Hiilen palaessa runsaassa hapessa muodostuu hiilidioksidia. Jos happea on liian vähän, muodostuu myrkyllistä hiilimonoksidia (Risto L ja Jukka T, 1982).



Lämmittimissä hiilimonoksidin muodostuminen on haitallista, joten niissä käytetään katalyyttiä (Conover 2001). Sopivalla katalyytillä saadaan epätäydellisessä palamisessa syntyvät tuotteet poistettua palokaasuista (Herman C. ja Frey R. 2001).

4.3 Endotermitiset prosessit lämmönsitojina

Tässä työssä keskityttiin endotermissiin prosesseihin, jotka soveltuvat käytettäväksi kylmäpakkauksissa.

Kiteytyminen on aineen olomuodon muutoksena jäähmettyminen ja siten eksoterminen, kuitenkin sen käänteinen prosessi sulaminen on endoterminen. Natriumasetaatin kiteytymiseen perustuva lämpöpakkaus voidaan regeneroida sulattamalla kova natriumasetaatti trihydraatti takaisin nesteeksi. Kiteiden sulattaminen on endoterminen prosessi, mutta tämä prosessi ei sovellu kylmä pakkauksiin sillä se vaatii hydraatin sulamispistettä korkeamman lämpötilan tapahtuakseen (McAfee ja Jumper 1991).

Kaupalliset kylmäpussit perustuvat kiinteän aineen liukenemiseen. Esimerkiksi urean liukeneminen veteen on endoterminen prosessi, jota käytetään kylmäpakkauksissa. (Gossett 1977)

Taulukossa 3 on listattu aineita, joiden liukeneminen veteen on endoterminen.

Taulukko 3 Liukenemislämpöjä puhtaassa vedessä 25°C ellei toisin mainita. (Lide 2018 ja Martinez 1992)

| Kemikaali | $\Delta_{sol}H^0, kJ/mol$ |
|---------------------------------------|---------------------------|
| <i>NaCl</i> | 3.88 |
| <i>KCl</i> | 17.22 |
| <i>NH₄Cl</i> | 14.78 |
| <i>NH₄NO₃</i> | 25.69 |
| <i>K₂SO₄</i> | 23.8 (15°C) |
| <i>KNO₃</i> | 34.89 |
| <i>CO(NH₂)₂</i> | 15 (15°C) |

Taulukoista 1 esitettyjen lämpöpusseissa käytettyjen kemikaalien liukenemislämmön ovat itseisarvoltaan selvästi suurempia, kuin taulukossa 3 esitettyjen kylmäpusseissa käytettyjen kemikaalien.

KOKEELLINEN OSA

5 Koejärjestelyt

Kokeellinen osa koostuu lämpökaapissa tehdyistä liukenemis- ja kiteytymiskokeista. Kokeiden tarkoituksena on tutkia reaktioissa saavutettuja maksimi lämpötiloja ja lämmöntuoton kestoa.

5.1 Käytetyt kemikaalit ja esikäsittely

Työssä käytettävät kemikaalit ja niiden valmistajat on koottu taulukkoon 1. Kideveden poistamiseksi magnesiumsulfaattia sitä kuivattiin uunissa lisäksi, koska käytetty kalsiumkloridi oli vanhaa, myös se kuivattiin uunissa. Kummatkin aineet levitettiin ohueksi kerrokseksi kuivauksen ajaksi ja niitä kuivattiin kaksi ja puolituntia 150°C lämpötilassa, jonka jälkeen kalsiumkloridi poistettiin uunista. Magnesiumsulfaatin kuivaamista jatkettiin vielä kaksi tuntia ja lämpötilaksi asetettiin 220°C.

Taulukko 4 Käytettyjen kemikaalien tiedot

| Kemikaali | Merkki | Laatu | Valmistaja |
|---------------------|---|---------------------|---------------|
| Ammoniumkloridi | NH ₄ Cl | | YA-Kemia OY |
| Kaliumkloridi | KCl | <i>pro analysis</i> | J.T. Baker |
| Kalsiumkloridi | CaCl ₂ | <i>purum</i> | Fluka |
| Magnesiumkloridi | MgCl ₂ | <i>pro analysis</i> | Alfa Aesar |
| Magnesiumsulfaatti | MgSO ₄ *7 H ₂ O | <i>pro analysis</i> | Merck |
| Natriumasettaatti | NaC ₂ H ₃ O ₂ | <i>pro analysis</i> | Allied Signal |
| Natriumtiosulfaatti | Na ₂ S ₂ O ₃ *5 H ₂ O | <i>pro analysis</i> | Merck |
| Urea | CH ₄ N ₂ O | 98 % | Aldrick |

5.2 Kokeiden tekeminen

Reaktion lämmöntuoton mittaamiseksi mitattiin liuoksen lämpötilaa. Työssä tehtiin liukenemiskokeita ja kiteytymiskokeita. Liukenemiskokeet suoritettiin kolmessa eri lämpötilassa (25°C, 30°C ja 37°C) kiertoilmauunissa. Tutkittavaa ainetta punnittiin 10g dekanterilasiin ja vettä lisättiin jokaisessa lämpötilassa teoreettisen liukoisuuden mukainen määrä, jotka on esitetty taulukossa 2. Dekanterilasiin laitettiin foliosta tehty kansi, jossa oli pieni reikä lämpömittaria varten. Käytetty lämpömittari mittasi liuoksen lämpötilaa minuutin välein. Toistettavuuden varmistamiseksi kaikki liukenemiskokeet toistettiin 25°C lämpötilassa toistettiin kolme kertaa. Urealle kokeet tehtiin eri tavalla kuin muille aineille, koska se oli käytetyistä kemikaaleista ainoa rakeinen ja pystyttiin jauhamaan. Urealle tehtiin yksi koe rakeiselle urealle samalla tavalla kuin kaikki muut kokeet, yksi koe jauhetulle urealle ja yksi koe rakeiselle urealle ilman folio kantta. Muissa lämpötiloissa ureaa ei jauhettu.



Kuva 7 Käytetty koejärjestely lämpökaapissa

Taulukko 5 Käytetyt liukenevuudet, g/l

| Kemikaali | 25 °C | 30 °C | 37 °C |
|--------------------|-------|-------|-------|
| Ammoniumkloridi | 370 | 400 | 460 |
| Kaliumkloridi | 240 | 370 | 370 |
| Kalsiumkloridi | 830 | 1000 | 1000 |
| Magnesiumkloridi | 530 | 560 | 560 |
| Magnesiumsulfaatti | 370 | 390 | 420 |
| Urea | 1000 | 1250 | 1430 |

Kiteytymiskokeissa käytettiin samanlaista koejärjestelyä, kuin liukenemiskokeissa. Ero liukenemiskokeisiin on se, että kiteytymiskokeissa dekantterilasissa oli valmiina ylikylläinen liuos ja kiteytyminen käynnistettiin lisäämällä muutama kide.

Ylikylläinen natriumasetaatti liuos valmistettiin punnitsemalla 20g kidevedetöntä natriumasetaattia ja lisäämällä yhteensä 10 ml ionivaihdettua vettä, jonka jälkeen astia laitettiin lähes kiehuvaan vesihauteeseen. Vettä lisättiin, jotta kaikki kiteet liukenisivat vielä 6 ml eli vettä lisättiin yhteensä 16 ml. Natriumasetaatin liukenevuus huoneenlämpötilassa on noin 500g/l, mutta 100°C lämpötilassa liukenevuus on noin 1700g/l. Kun kaikki kiteet olivat lienneet, kaadettiin ylikylläinen liuos toiseen puhtaaseen dekantterilasiin jäähtymään. Tässä vaiheessa muodostui helposti kiteitä, jos puhtaaseen dekantterilasiin pääsi muodostumaan kiteitä, siirretään dekanteri lasi takaisin lämpöhauteeseen ja aloitetaan kiteiden uudelleen sulattaminen. Kun kiteitä ei muodostu, voidaan dekantterilasi peittää foliolla ja sen annetaan jäähtyä. Jäähtymisen aikana tarkistetaan, että liuos ei ole alkanut uudelleen kiteytyä ja jäähtymistä voi nopeuttaa laittamalla liuoksen jääkaappiin.

Natriumasetaatilla tehtiin kolme toisto koetta lämpökaapissa 25 °C samanlaisella koejärjestelyllä kuin kuvassa 3.

Kokeen jälkeen syntyneet kiteet sulatetaan lämpöhauteessa. Vettä lisätään muutama millilitra, koska vettä haihtuu liuoksen ollessa lämpöhauteessa. Kiteiden sulamista pystyy nopeuttamaan ja veden haihtumista vähentämään käyttämällä dekantterilasissa esimerkiksi foliokantta.

Käytetty natriumtiosulfaatti oli kidevedellistä, joten sitä punnittiin 20g, johon lisättiin 5 ml vettä. Kokeiden välillä kiteiden uudelleen sulatus tehtiin samoin kuin natriumasetaatin. Viimeistä koetta varten liuokseen lisättiin 20 g kidevedellistä natriumtiosulfaattia ja tehtiin ylikylläinen liuos.

Kokeet natriumtiosulfaatilla tehtiin foliolla eristetyssä dekanterilasissa huoneenlämpötilassa. Dekanteri lasi vuorattiin kahdella kerroksella foliota ja kanteen tehtiin pieni reikä lämpömittaria ja kiteiden laittamista varten. Tällä koejärjestelyllä tehtiin mittaukset natriumasetaatille ja kahdella eri määrällä natriumtiosulfaattia.

6 Tulokset ja tulosten tarkastelu

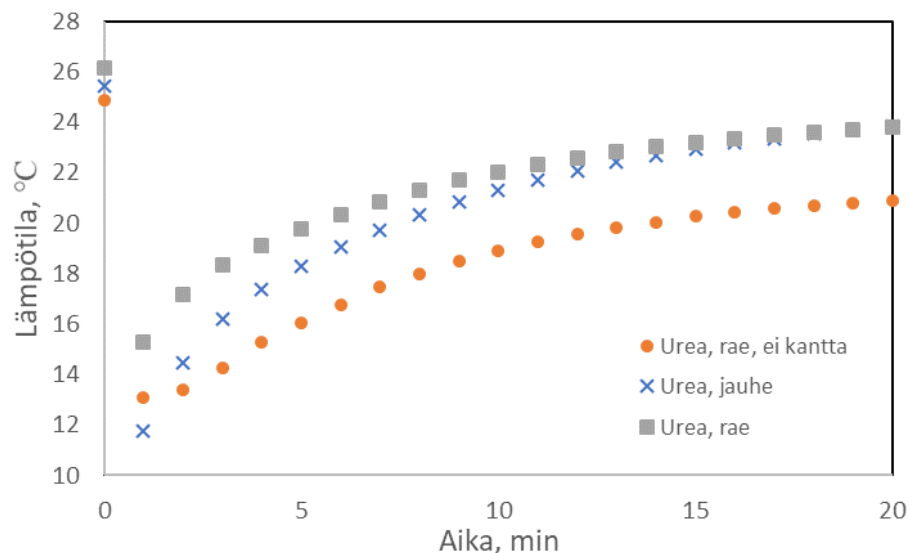
Mitatut eksotermisten liukenemisten maksimi lämpötilat ja endotermisten minimi lämpötilat on esitetty taulukossa 6. Kokeissa, jotka toistettiin kolme kertaa, on merkitty keskilämpötila ja lämpötilan vaihteluväli. Magnesiumkloridin mitatut lämpötilat ylittivät mittarin mittausalueen maksimi arvon, joka oli 100°C. Kaikissa mittauksissa oli lopussa jäljellä liukenematonta kiintoainetta ja nestettä.

Tulosten toistettavuus oli hyvä, vaikka mittari mittasi lämpötilaa minuutin välein ja tästä syystä mitattu lämpötila poikkeaa todennäköisesti hieman todellisesta huippulämpötilasta. Magnesiumkloridilla saadut tulokset ei ole luotettava sillä se ylittää mittarin merkityn mittausalueen lisäksi, vaikka liuos kiehui ei kaikki neste kiehunut pois.

Taulukko 6 Mitatut maksimi- ja minimi lämpötilat eri ympäristön lämpötiloissa

| Kemikaali | 25 °C | 30 °C | 37 °C |
|--------------------|-----------------|---------|---------|
| Endoterminen | | | |
| Ammoniumkloridi | 9,7°C ± 1,8°C | 12,5°C | 17,8°C |
| Kaliumkloridi | 18,0°C ± 1,0°C | 21,6°C | 26,8°C |
| Urea | 15,3°C | 16,8°C | 20,7°C |
| Eksoterminen | | | |
| Kalsiumkloridi | 62,5°C ± 1,6°C | 65,7°C | 72,5°C |
| Magnesiumkloridi | 105,8°C ± 4,5°C | 109,9°C | 113,5°C |
| Magnesiumsulfaatti | 55,6°C ± 3,4°C | 58,1°C | 62,3°C |

Kuvassa 8 on esitetty urealla 25 °C lämpötilassa tehdyissä kokeissa saadut koetulokset. Rakeisen urean partikkelikoko oli noin 1 mm ja tulosten perusteella rakeisen urean jauhaminen tehosti liukenemista. Jauhetulla urealla saavutettiin 3,5°C matalampi minimilämpötila. Lisäksi kuvasta 8 nähdään, kuinka kannen puuttuessa haihtuminen laskee liuoksen lämpötilaa noin kolmella asteella jokaisessa mittauspisteessä ja liuoksen lämpötila ei saavuta 25 °C lämpötilaa, johon lämpökaappi on asetettu.



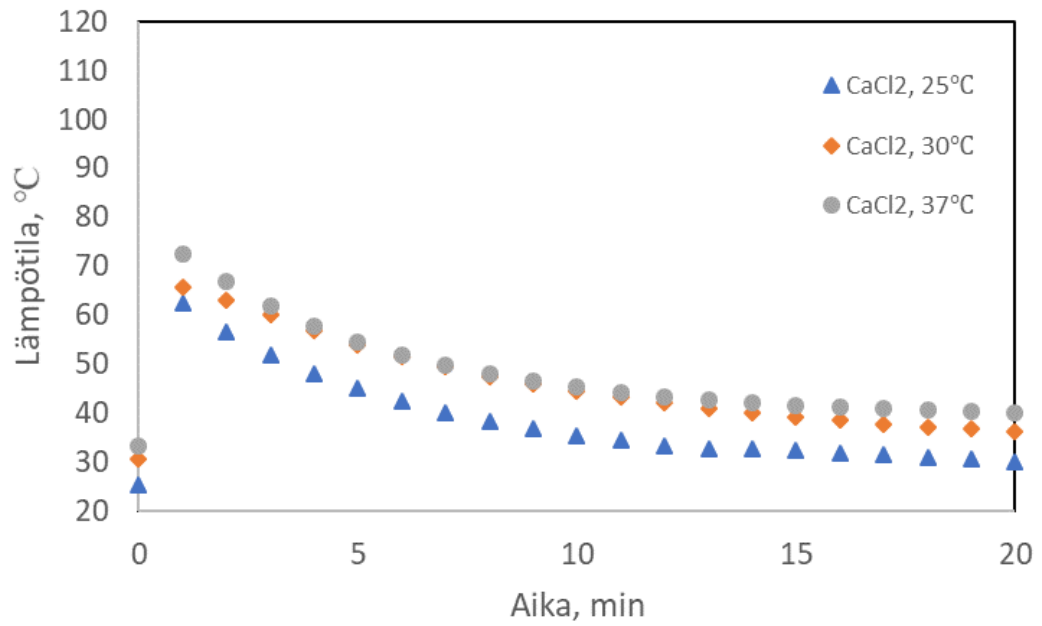
Kuva 8 Liukenemiskokeet urealla kokeet 25°C lämpötilassa

Taulukoon 7 laskettu liukenemisessa saavutettu lämpötilan muutos verrattuna ympäristön lämpötilaan. Endotermisissä liukenemisissä ympäröivän lämpötilan nostaminen lisäsi lämpötilan laskua ja eksotermisissä lämpötilan nousu pieneni lämpötilan noustessa. Kokeissa valittiin veden määrä aineen liukoisuuden perusteella mittaustempätilassa, joten jatkuvan sekoituksen puuttuessa kaiken kiintoaineen liukeneminen vaatii paljon aikaa. Eksotermisissä liukenemisissä liukenematon kiintoaine muodosti astian pohjalle kovan kerroksen, joka saattaa selittää lämpötilan muutoksen laskun ympäristön lämpötilan kasvaessa. Haihtuminen on voimakkaampaa, kun lämpötila on korkeampi ja käytetty mittari mittasi lämpötilaa minuutin välein, joten erityisesti maksimi lämpötilassa on hieman vaihtelua.

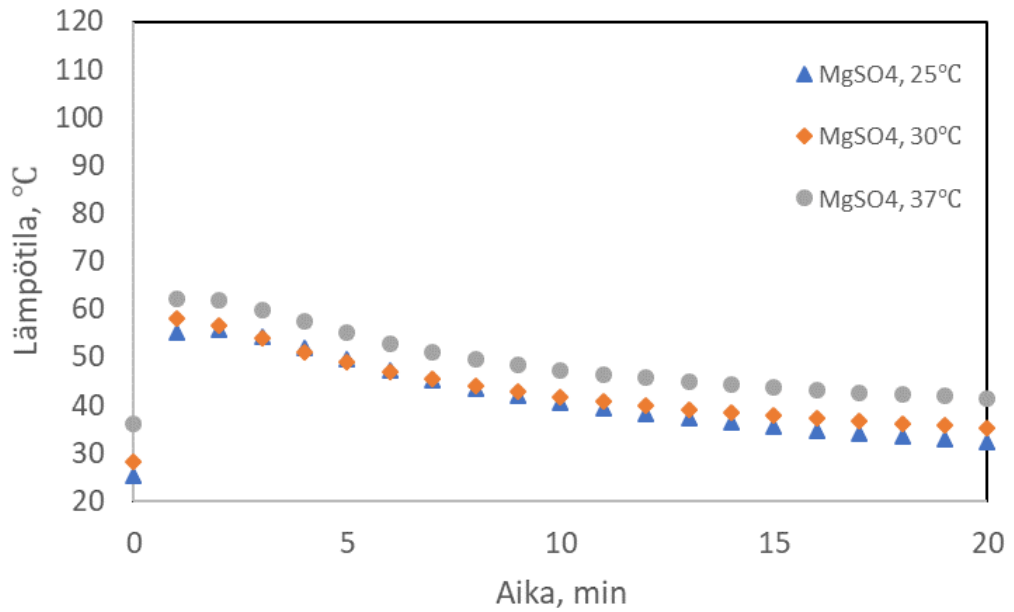
Taulukko 7 Lämpötilan muutos ympäristön lämpötilasta maksimi tai minimi lämpötilaan

| Kemikaali | 25 °C | 30 °C | 37 °C |
|--------------------|-------|-------|-------|
| Endoterminen | | | |
| Ammoniumkloridi | -15.3 | -17.5 | -20.7 |
| Kaliumkloridi | -7.0 | -8.4 | -10.2 |
| Urea | -9.7 | -13.2 | -16.3 |
| Eksoterminen | | | |
| Kalsiumkloridi | 37.5 | 35.7 | 35.5 |
| Magnesiumkloridi | 80.8 | 79.9 | 76.5 |
| Magnesiumsulfaatti | 30.6 | 28.1 | 25.3 |

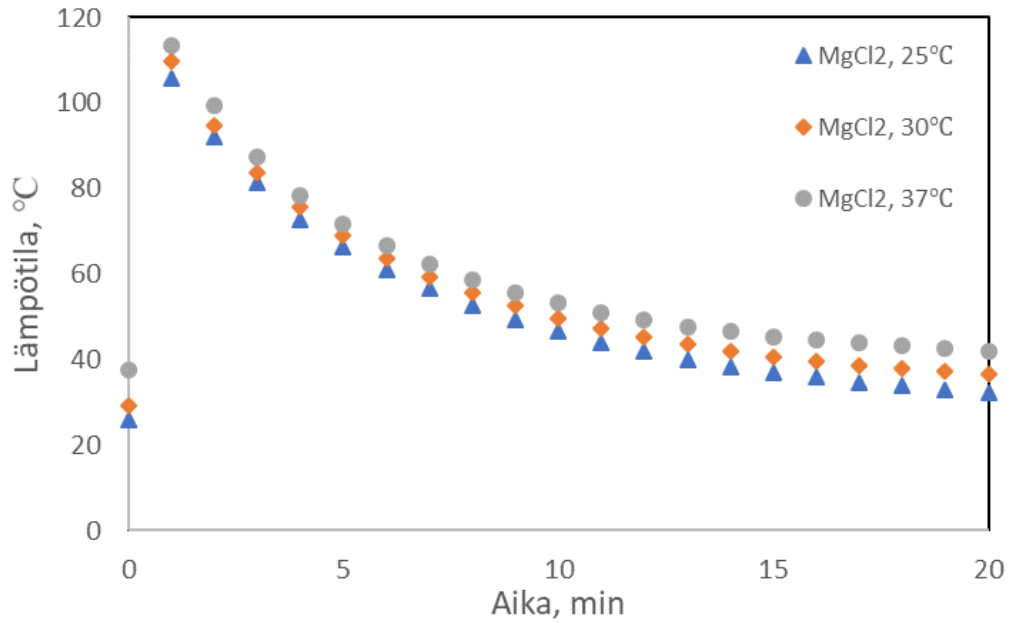
Kuvissa 9-11 on esitetty mittausten tulokset, joissa liukeneminen oli eksoterminen. Toistokokeissa saaduista tuloksista 25°C lämpötilassa on laskettu keskiarvo ja muissa lämpötiloissa ei tehty toistokokeita. Magnesiumkloridin lämpötila kuvassa 11 on selvästi yli veden kiehumispisteen, mutta vaikka vesi kiehui mittauksen alussa kaikki vesi ei kiehunut pois.



Kuva 9 Kalsiumkloridin liukenemisen lämpötila ympäristön lämpötiloissa 25°C, 30°C ja 37°C.

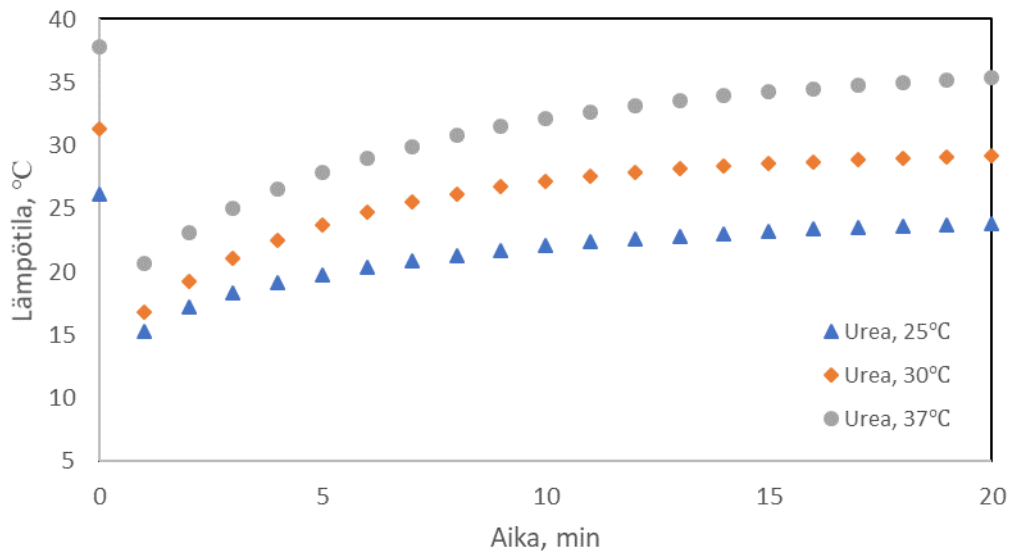


Kuva 10 Magnesiumsulfaatin liukenemisen lämpötila ympäristön lämpötiloissa 25°C, 30°C ja 37°C.

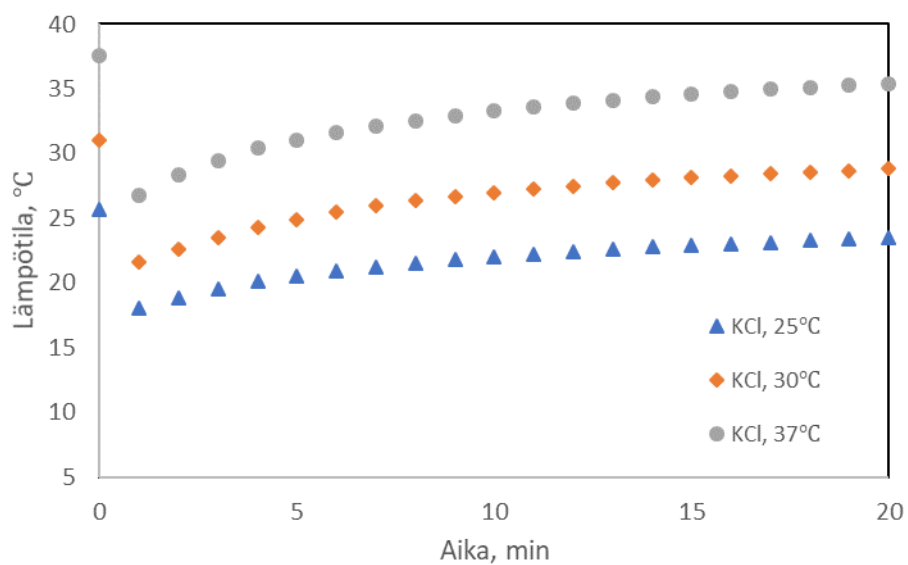


Kuva 11 Magnesiumkloridin liukenemisen lämpötila ympäristön lämpötiloissa 25°C, 30°C ja 37°C.

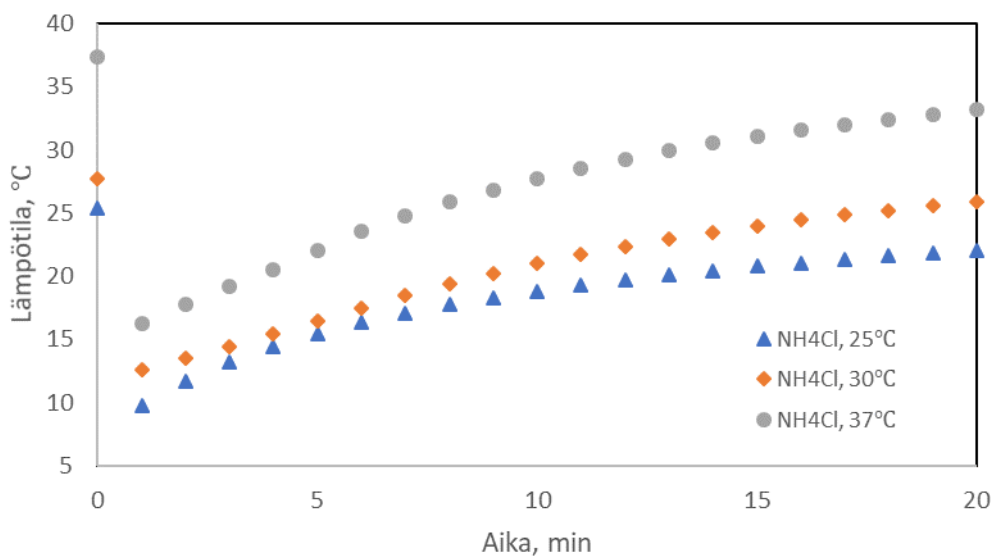
Kuvissa 12-14 on esitetty mittausten tulokset, joissa liukeneminen oli endoterminen. Kalsium- ja ammoniumkloridilla tehdyistä toistokokeista 25°C lämpötilassa on laskettu keskiarvo.



Kuva 12 Urean liukenemisen lämpötila ympäristön lämpötiloissa 25°C, 30°C ja 37°C.



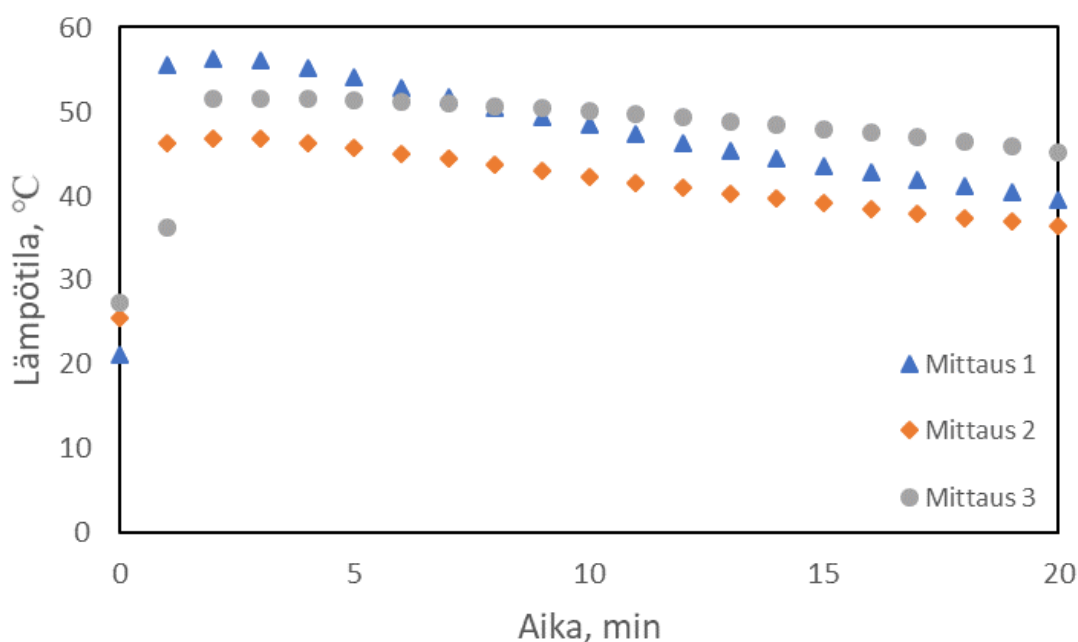
Kuva 13 Kaliumkloridin liukenemisen lämpötila ympäristön lämpötiloissa 25°C, 30°C ja 37°C.



Kuva 14 Ammoniumkloridin liukenemisen lämpötila ympäristön lämpötiloissa 25°C, 30°C ja 37°C.

Natriumasetaatin kiteytyminen toistettiin kolme kertaa lämpökaapissa samanlaisella koejärjestelyllä kuin liukenemiset ja mittauksissa saatu maksimi lämpötila oli välillä 46,9°C - 56,3°C. Kuvassa 15 on esitetty lämpökaapissa tehtyjen kiteytymiskokeiden tulokset.

Suurin lämpötila saavutettiin mittauksessa 1, jossa astiaan pohjalle oli muodostunut kide ennen mittauksen aloittamista, mutta tämä kide ei saanut aikaan koko liuoksen kiteytymistä. Kiteytyminen aloitettiin valmiilla kiteellä ja kiteytymisen lopputulos oli kovempi eikä siinä ollut samanlaista haurasta tikkumaista rakennetta kuin muiden natriumasetaatin kiteytymiskokeiden lopputuotteissa. Ero mittauksien 2 ja 3 maksimilämpötiloissa johtuu todennäköisesti erilaisesta ylikylläisyyden asteesta.



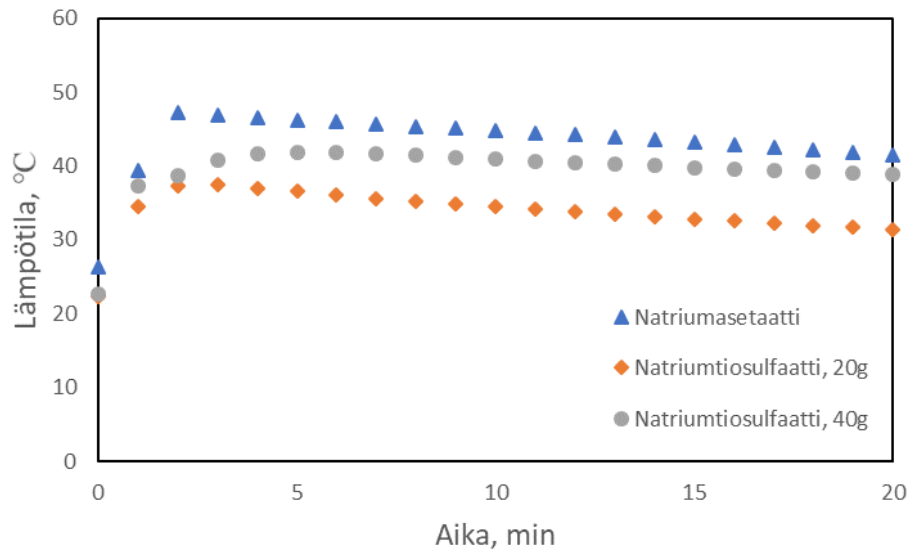
Kuva 15 Natriumasetaatin kiteytymiskokeet lämpökaapissa 25°C lämpötilassa

Kiteytymisessä ympäristön lämpötilan kasvu, johtuen näyteastian eristämisen ei pitäisi vaikuttaa maksimi lämpötilaan ja tätä ominaisuutta testataan eristämällä näyteastia ympäristöstä käyttämällä foliolla. Kuvassa 16 on esitetty eristetyssä astiassa tehtyjen kokeiden tulokset.

Natriumasetaatin kiteytymisessä saavutettava maksimi lämpötila on samaa suuruusluokkaa lämpökaapissa tehdyissä kokeissa sekä eristetyssä astiassa ja erona koejärjestelyiden välillä on lämpötilan lasku nopeus. Näyteastian eristämällä ei mittauksen perusteella ole vaikutusta kiteytymisessä saavutettavaan maksimi lämpötilaan. Eristetyn natriumasetaatti näytteen lämpötila laskee hitaammin kuin lämpökaapissa tehdyissä kokeissa, joten eristetyssä astiassa tehdyissä kokeissa lämmönton kesto ei voi verrata suoraan lämpökaapissa tehtyjen kokeiden tuloksiin.

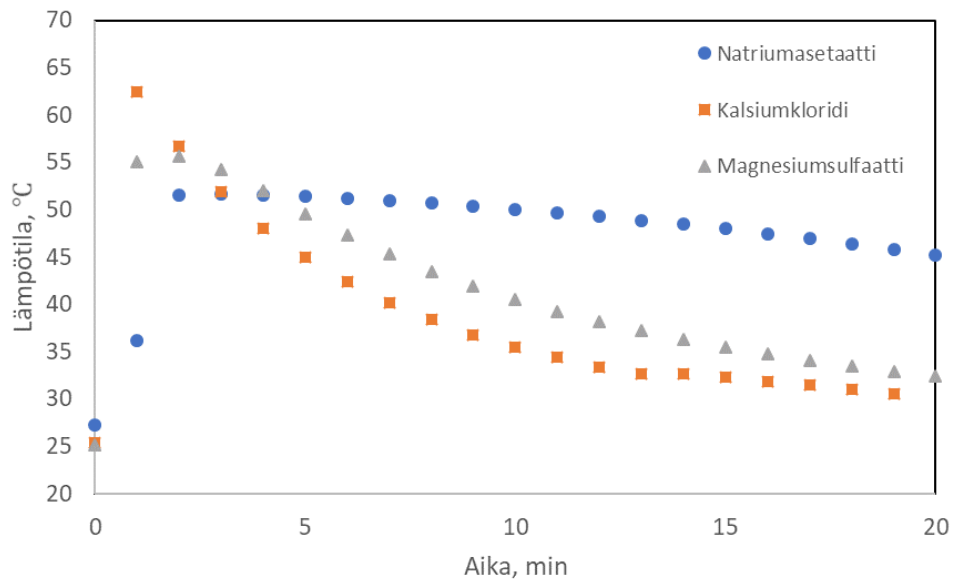
Natriumtiosulfaatin kiteytymisen maksimi lämpötilaa tutkittiin eristetyssä astiassa ja tehtyjen kokeiden tulokset on esitetty kuvassa 16. Kokeessa, jossa käytettiin 20g kidevedellistä natriumtiosulfaattia saavutettiin maksimi lämpötilaksi 37.4°C ja käyttämällä 40g saavutettiin 41.8°C maksimilämpötila. Kokeen perusteella suuremmalla ainemäärällä päästään lähemmäksi syntyvän hydraatin sulamispistettä, mutta kyse voi olla suuresta maksimi lämpötilan vaihtelusta, jollaista havaittiin natriumasetaatin toistokokeissa ja todennäköisin syy maksimi lämpötilan vaihteluun kokeiden välillä ovat erilaiset ylikylläisyysasteet.

Natriumtiosulfaatin kiteytymisessä saavutetut maksimi lämpötilat ovat lähempänä normaalia ruumiinlämpöä kuin natriumasetaatin kiteytymisessä saavutetut maksimilämpötilat, joten natriumtiosulfaatin kiteytymiseen perustuvat lämpötuotteet eivät aiheuta yhtä todennäköisesti palovammoja, kuin natriumasetaatin kiteytymiseen perustuvat tuotteet.



Kuva 16 Kokeet foliolla eristetyssä näyteastiassa huoneenlämpötilassa. Punnittu natriumtiosulfaatti oli kidevedellistä ja siihen lisättiin pieni määrä vettä liuottamisen yhteydessä.

Kuvassa 17 on esitetty liukenemisen ja kiteytymisen lämmöntuoton kesto. Kuvassa on esitetty erään natriumasettaatin kiteytymiskokeen tulos sekä kalsiumkloridin ja magnesiumsulfaatin liukoisuus kokeiden toistokokeiden keskiarvot lämpökaapissa 25°C lämpötilassa. Kuvasta huomaa kuinka liukenemisessä näytteen lämpötila laskee selvästi nopeammin verrattuna kiteytymiseen.



Kuva 17 Lämmöntuoton kesto liukenemisessa ja kiteytymisessä lämpökaapissa 25°C lämpötilassa.

7 Yhteenveto ja johtopäätökset

Työssä tutkittiin liukenemisessa ja kiteytymisessä saavutettavia maksimi ja minimi lämpötiloja sekä niiden lämmöntuoton kestoja. Liukenemisen lämmöntuottoa tutkittiin 25°C, 30°C ja 37°C lämpötiloissa käyttäen liukoisuuden mukaisia vesimääriä. Kiteytymisen lämmöntuottoa tutkittiin 25°C lämpötilassa ja eristetyssä astiassa.

Liukenemisessa lämpötilan nostaminen korotti eksotermisissä liukenemisissä saavutettua maksimi lämpötilaa, mutta lämpötilan nousu ympäristön lämpötilasta maksimi lämpötilaan ei muuttunut merkittävästi. Endotermisissä liukenemisissä lämpötilan nostaminen korotti saavutettua mini lämpötilaa, mutta lämpötilassa tapahtuva lasku oli suurempaa korkeammissa lämpötiloissa. Liukenemisessä lämmöntuotto oli nopeaa ja lyhytaikaista. Lämpöpusseissa nopea lämpeneminen ja jäähtyminen on epäedullista etenkin, jos potilasta on tarkoitus lämmittää pitkä aika. Kylmäpusseja käytetään ensihoidossa eri tavalla kuin lämpöpusseja, joten niihin liukeneminen soveltuu paremmin.

Kiteytymiskokeissa saavutettu maksimilämpötila jäi alle teoreettisen hydraatin sulamispisteen ja maksimilämpötiloissa oli paljon vaihtelua. Kiteytyminen soveltuu paremmin käytettäväksi potilaan lämmittämiseen tarkoitetuissa tuotteissa ensihoidossa, sillä lämmöntuotto on tasaisempaa ja kiteytymiseen perustuvan tuotteen maksimi lämpötilaan ei vaikuta esimerkiksi lämpöpakkauksen peittely. Nykyään paljon käytetty natriumasetaatin kiteytymiseen perustuva lämpöpussi lämpenee niin kuumaksi, että se voi aiheuttaa palovammoja, kuitenkin sopivalla kiteytyvällä aineella kiteytyminen on turvallinen käytettäväksi lämpöpakkauksissa myös tajuttomilla potilailla.

LÄHDELUETTELO

- Baxter Healthcare corporation. (1991). Instant hot pack, large. MSDS. Saatavissa: https://apps.bidmc.org/templatesnew/departments/BID/safetydepartment/uploaded_documents/Instant Hot Packs.pdf
- Conover, K. (2001). The Charcoal Vest: A Hypothermia Treatment Device for Search and Rescue Teams. Saatavissa: <https://www.pitt.edu/~kconover/ftp/Vest.PDF>.
- Corwin, C. (2011). Introductory Chemistry: Concepts and Critical Thinking, 6th Edition.
- Daley, H. (1944). Heat of Solution: Hot Packs. *Journal of Chemical Education* 1944 71 (9), s.791-792.
- Dunshee, K. ja Chang, R. (1984). *United states patent 4462224*. Saatavissa: <https://patents.google.com/patent/US4462224A>
- ETH Zurich. (2018). Crystallization. Työohje. Saatavissa: https://www.ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/mavt/process-engineering/separation-processes-laboratory-dam/documents/practica_in_process_engineering_2/crystallization.pdf
- Gossett, R.L. (1977). *United states patent 4057047*. Saatavissa: <https://patents.google.com/patent/US4057047A>
- Herman, C. ja Frey, R. (2001). Improving Air Quality with Electric Vehicles Electrochemistry Experiment. Saatavilla: <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/CourseTutorials/Tutorials/AirQuality/CatalyticConverter.htm>
- Kashchiev D. (2000). Nucleation Basic theory with applications.
- Kämäräinen, A., Hoppu, S., Silfvast, T. ja Virkkunen, I. (2009). Prehospital therapeutic hypothermia after cardiac arrest - from current concepts to a future standard. *Scandinavian Journal of Trauma, Resuscitation and Emergency Medicine* 2009, 17:53.
- Lamensdorf, M. (1996). *United states patent 5611329*. Saatavissa: <https://patents.google.com/patent/US5611329>
- Lide, R. (2018). *CRC handbook of chemistry and physics, Internet version 2018*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Malanga, G., Yan, N. ja Stark, J. (2014). Mechanisms and efficacy of heat and cold therapies for musculoskeletal injury. *Postgraduate Medicine*, 127(1), s 57-65.
- Martinez, I. (1992). Termodinamica basica y aplicada. Saatavissa: <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/dat1/Heat of solution data.pdf>
- McAfee, L. ja Jumper, C. (1991). The reusable heat pack. *J. Chem. Educ.*, 68 (9), s 780
- Mikko, K. (2018). Raudan hapettumisreaktio lämpöenergian tuottajana. Kandidaatin työ.
- Mölnlycke health care. (2011). Barrier® EasyWarm© active self-warming blanket. Saatavissa: <https://www.molnlycke.com/products-solutions/barrier-easywarm/>

Queensland Ambulance Service: Apply First Aid, eLearning program.

Risto, L. ja Jukka, T. (1982). Yleinen ja epäorgaaninen kemia. Helsinki university press, 17 painos.

Rutland Industries. Tuotekuvaus. Saatavilla: <https://www.rutland.co.za/products/heat-pack-reusable>

Shakhashiri, B. (1983). Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry, Volume 1, s 36-37.

Singh MP, Kumar A, Gupta A. (2007). The Association of Physicians of India, Medicine update, V 17, s 922-926. Saatavissa: http://www.apiindia.org/pdf/medicine_update_2007/161.pdf

Smith, B.T. (2015). Remington Education Physical Pharmacy

Soar, J., Perkins, G., Abbas, G., Alfonzo, A., Barelli, A., Bierens, J., Brugger, H., Deakin, C., Dunning, J., Georgiou, M., Handley, A., Lockey, D., Paal, P., Sandroni, C., Thies, K., Zideman, D. ja Nolan, J. (2010). European Resuscitation Council Guidelines for Resuscitation 2010 Section 8. Cardiac arrest in special circumstances: Electrolyte abnormalities, poisoning, drowning, accidental hypothermia, hyperthermia, asthma, anaphylaxis, cardiac surgery, trauma, pregnancy, electrocution. Resuscitation, 81(10), s 1408-1410.

Härmä, M., Ruokonen, E., Harvima, I. ja Takala, J. (1996). Palovammojen hoito. *Duodecim*, 112(16):1455.

Xie, N., Huang, Z., Luo, Z., Gao, X., Fang Y. ja Zhang, Z. (2017). Inorganic Salt Hydrate for Thermal Energy Storage.