

Netta Vinkvist

Juomateollisuuden laatumittauksissa käytettyjen laitteistojen vertailu ja säädöt

PBA-b-laitteisto ja DR-10-laite

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioalan koulutusohjelma

Opinnäytetyö



Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Netta Vinkvist Juomateollisuuden laatumittauksissa käytettyjen laitteistojen vertailu ja säädöt 93 sivua + 22 liitettä 1.12.2015
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma
Ohjaajat	Lehtori Kirsi Perkiömäki Laboratoriopäällikkö Kaisa Tapani Laboratoriokemisti Sari Pöllänen
<p>Opinnäytetyö suoritettiin Sinebrychoff Supply Company Oy:n laadunvarmistuksessa. Työn tavoitteena oli vertailla neljää PBA-b-laitteistoa ja neljää DR-10-laitetta keskenään ja selvittää, antaako jokin laitteista eroavia tuloksia ja selvittää mahdollisten eroavaisuuksien syyt.</p> <p>Opinnäytetyössä käytettiin Miesellin Easy Diet Differentiaali Refraktometriä (DR-10) ja Anton Paarin Packaged Beverage Analyzer for Beer (PBA-b) -laitteistoa, joka sisältää näytteensyöttäjän, tiheysyksikön, alcolyzer-mittausyksikön, sameusyksikön ja pH-yksikön.</p> <p>PBA-b-laitteistojen välillä vertailtiin vesi- ja ilmatarkastusten tuloksia. PBA-b-laitteistoille otettiin käyttöön uudet vertailunäytteet sekä tehtiin työohje tuotteen alkoholipitoisuuden tarkistamiselle. DR-10-laitteella vertailtiin light-juomien pitoisuuksien tuloksia keskenään sekä viikoittain suoritettujen analyysien tuloksia.</p> <p>PBA-b 03 -laitteisto antoi hieman korkeampia tuloksia muihin laitteistoihin verrattuna ja PBA-b 04:llä saatiin mittauksissa suurempaa keskihajontaa. Kun kaikkien laitteistojen tuloksia vertailtiin rinnakkain tilastollisesti, ei huomattu minkään laitteiston antavan poikkeavia tuloksia. DR-10 antoivat keskenään toistettavia tuloksia opinnäytetyön puitteissa.</p>	
Avainsanat	PBA-b, DR-10, alkoholi, light -juoma

Author	Netta Vinkvist
Title	Comparison and adjustment of the quality measurement in beverage industry
Number of Pages	93 pages + 22 appendices
Date	1.12.2015
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Kirsi Perkiömäki, Senior Lecturer Kaisa Tapani, Laboratory Manager Sari Pöllänen, Laboratory Chemist
<p>This thesis was made at Sinebrychoff Supply Company Ltd's the Quality Assurance. The aim was to compare four PBA-b devices and four DR-10 devices to each other to find out if some devices give differing results and what the reasons for the differences are.</p> <p>This thesis was conducted with Miselli Easy Diet Differential Refractometer (DR-10) and Anton Paar Packaged Beverage Analyzer for Beer (PBA-b)-device, which contains a sampler, a density meter unit, an alcolyzer-device, a turbidity unit and a pH-unit.</p> <p>Water and air check results were compared between the PBA-b-equipment. The PBA-b system was measured with new reference samples and work instructions for checking the percentage of alcohol in the product were made. The DR-10 device was used to compare the results of light beverage concentrations as well as the results of weekly analyzes.</p> <p>PBA-b 03 apparatus gave slightly higher results compared to the other equipment and PBA-b 04 gave measures with a larger standard deviation. When the results were compared statistically side by side, none of the equipment gave diverging results. DR-10 gave repeatable results with each other within the framework of the thesis.</p>	
Keywords	PBA-b, DR-10, alcohol, light beverage

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Työn teoria	1
2.1	PBA-b laitteisto	1
2.1.1	Näytteensyöttäjä	2
2.1.2	Tiheysyksikkö	4
2.1.3	Sameus-mittausyksikkö	6
2.1.4	Alcolyzer-yksikkö	8
2.1.5	pH:n mittausyksikkö	12
2.2	Refraktometri	12
2.2.1	Toiminta	13
2.2.2	Rakenne	13
2.2.3	Prisma	13
2.2.4	DR-10	14
2.3	Spektrofotometri	15
2.3.1	Toiminta	16
2.3.2	Rakenne	17
2.4	Titraus	18
2.5	Tislaus	19
2.6	Light-juoma	19
2.6.1	Makeutusaineiden rakenne	19
2.6.2	Sitruunahappo	20
2.7	Alkoholituote	21
2.7.1	Etanoli	21
2.7.2	Olut	22
2.7.3	Siideri	22
3	Reagenssit ja mittalaitteet	22
3.1	Reagenssit	22
3.2	Mittalaitteet	23
4	Työn suoritus	24

4.1	PBA-b-laitteisto	24
4.1.1	Vertailunäyte	24
4.1.2	Ilma- ja vesitarkistus	25
4.1.3	Tarkistaminen tunnetulla alkoholiliuoksella	25
4.1.4	pH-yksikön säätö	25
4.1.5	Hypokloriitti-pesu	25
4.1.6	Mittausohjelman valinta PBA-b-laitteistolla	25
4.2	DR-10	26
4.2.1	Tuoteveden arvon mittaaminen	26
4.2.2	Nollakalibrointi	26
4.2.3	Prisman ja hydrauliiikan puhdistus	27
4.2.4	Laitteen alustus ja tarkistus ultrapuhtaalla vedellä	27
4.2.5	Tarkistaminen tunnetulla liuoksella	27
4.2.6	DR-10:n tuoteohjelmien tarkistus	28
5	Tulokset	29
6	Päätelmät	29
6.1	PBA-b	29
6.2	DR-10	31
	Lähteet	32

Liitteet (vain työn tilaajan käyttöön)

Liite 1. Siidereiden valmistus ja punnitustulokset

Liite 2. Työohje: PBA-b-laitteiston ohjelman valinta alkoholituotteelle

Liite 3. PBA-b 03 vertailunäytteiden tulokset

Liite 4. PBA-b 04 vertailunäytteiden tulokset

Liite 5. PBA-b 05 vertailunäytteiden tulokset

Liite 6. PBA-b 06 vertailunäytteiden tulokset

Liite 7. PBA-b 03 vertailunäytteiden F- ja t-testit

Liite 8. PBA-b 04 vertailunäytteiden F- ja t-testit

Liite 9. PBA-b 05 vertailunäytteiden F- ja t-testit

Liite 10. PBA-b 06 vertailunäytteiden F- ja t-testit

Liite 11. PBA-b 03 ja PBA-b 06 väliset F- ja t-testit vertailunäytteille

Liite 12. PBA-b 04 ja PBA-b 05 väliset F- ja t-testit vertailunäytteille

Liite 13. PBA-b 03 vesitarkistusten tulokset

Liite 14. PBA-b 04 vesitarkistusten tulokset

Liite 15. PBA-b 05 vesitarkistusten tulokset

Liite 16. PBA-b 04 vesitarkistusten tulokset

Liite 17. Vesitarkistusten ANOVA

Liite 18. PBA-b 03 ilmatarkistusten tulokset

Liite 19. PBA-b 04 ilmatarkistusten tulokset

Liite 20. PBA-b 05 ilmatarkistusten tulokset

Liite 21. PBA-b 06 ilmatarkistusten tulokset

Liite 22. Ilmatarkistusten ANOVA

Lyhenteet

BIB	<i>Back In Box</i> , laatikkoon pakattu juomatiiviste
DMA	<i>Density Meter Apparatus</i> , tiheysmittari
DR	<i>Differential Refractometer</i> , differentiaalinen refraktometri
EBC	<i>European Brewing Convention Scale</i> , eurooppalaisten panimoiden yhteissopimus asteikko
NIR	<i>Near-Infrared</i> , lähi-infrapuna
PBA-b	<i>Packaged Beverage Analyzer for Beer</i> , pakattujen olutjuomien analysaattori
PFD	<i>Package Filling Device</i> , näytteenlävistäjä
RD	<i>Refractometric Degree</i> , taitekerroin
SG	<i>Specific Gravity</i> , ominaispaino
UV	<i>Ultraviolet</i> , ultraviolettisäteily
VIS	<i>Visible</i> , näkyvä valo

1 Johdanto

Opinnäytetyö suoritettiin Sinebrychoff Supply Company Oy:n laadunvarmistuksessa Keravalla keväällä 2015. Laadunvarmistus toimii osana Sinebrychoffin tuotantoa, ja sen keskeisenä periaatteena on tuotteiden laadunvalvonta. Sinebrychoff on Suomen johtavin oluiden, siidereiden sekä virvoitus- ja energiajuomien valmistaja. [1.]

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tarkastella laadunvarmistuksessa eniten käytössä olevien laitteiden tarkastuksia ja säätöjä. Laitteina olivat differentiaalin refraktometri (DR, Differential refractometer), jota käytetään light-juomien sokeri- ja happopitoisuuden määrittämiseen ja PBA-b (Packaged Beverage Analyzer for Beer), jolla mitataan alkoholituotteista erilaisia parametreja. Opinnäytetyöhön sisältyi myös uuden vertailunäytteen ajo PBA-b-laitteistolle, differentiaalisen refraktometrin tuotteiden mittausohjelmien tarkistus sekä työohjeen luonti PBA-b:lle, kun tuotteen resepti muuttuu tai tuote on uusi.

Opinnäytetyössä oli käytössä neljä PBA-b-laitteistoa, jotka koostuivat monesta erillisestä mittausyksiköstä. Jokainen yksikkö määrittää tuotteesta tiettyä parametria ja ilmoittaa lasketun arvon. PBA-b -laitteisto on suunnattu alkoholituotteiden alkoholin määrittämiseen, mutta useiden mittausyksiköiden avulla saadaan mitattua myös tuotteen muita parametreja.

Differentiaalinen refraktometri mittaa light-juomien pitoisuuksia heijastuskulman avulla. Laite laskee juoman sisältämän brix%:n, joka saadaan laskettua happopitoisuuden avulla. [2.] Opinnäytetyössä käytössä oli neljä DR-10-laitetta.

2 Työn teoria

2.1 PBA-b laitteisto

PBA-b-laitteisto rakentuu monesta mittausyksiköstä. Näytteensyöttäjä on ensimmäisenä, jonka jälkeen on tiheysmittari, alcolyzer, sameusyksikkö ja viimeisenä pH -yksikkö. Tiheysyksiköllä mitataan näytteen ominaispaino ja tiheyttä, alcolyzer-yksiköllä mitataan alkoholin tilavuus- ja painoprosenttia, kantavierrettä sekä väriä. Sameusyksikkö mittaa nimensä mukaan sameutta ja pH-mittari näytteen pH:ta. Kaikki yksiköt on esitelty alla omina kappaleinaan. Kuvassa 1 on esitetty PBA-b-laitteisto, jossa näytteensyöttäjänä on näytekaruselli.



Kuva 1. PBA-b-laitteisto [3]

2.1.1 Näytteen syöttäjä

PBA-B-laitteistossa voidaan käyttää näytteen syöttäjänä joko näytekarusellia tai näytteenlävistäjää. Näytteenlävistäjä eli PFD (Package Filling Device) imee näytteen suoraan näyteastiasta. PFD lävistää näyteastian kannen ja käyttää kompressoitua ilmaa apuna näytteen saamiseksi pakkauksesta. Paine kaasuna käytetään ilmaa tai typpeä. Näytteenlävistäjä on esitetty kuvassa 2. [4.]



Kuva 2. PFD-näytteen syöttäjä [5]

XSample 122-näytekaruselli on automaattinen näytteensyöttäjä. Näytekaruselli pyörittää näytevialeja, joista neula imee näytteen sisään peristalttisen pumpun avustuksella. Näytekaruselli on esitetty kuvassa 3.



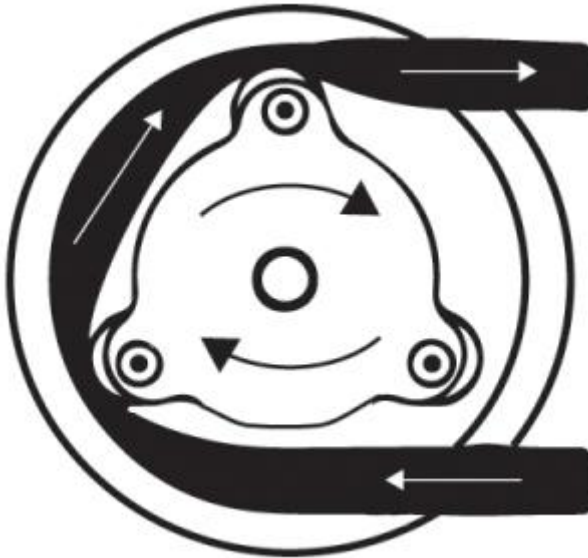
Kuva 3. XSample 122-näytekaruselli [6]

Xsample 122:lla on erilaisia täyttötapoja. Ensimmäinen esimerkki täyttötavasta on ”eteenpäin ainoastaan”, siinä peristalttinen pumppu pyörii kellonsuuntaan asetetun ajan verran. Täyttöprosessissa luodaan ilma-aukko, joka estää pisaroita palaamasta neulaan täyttöprosessin jälkeen. Toinen menetelmä on ”eteen/taakse”, jossa peristalttinen pumppu pyörii eteen- ja taaksepäin viisi kertaa asetetun täyttöajan jälkeen. Tämä auttaa poistamaan ilmakuplat, jotka ovat takertuneet mittaussolun seinämiin. Täyttöprosessin jälkeen on luotu ilma-aukko, joka estää tippoja valumasta takaisin neulaan. Kolmas täyttötapa on ”eteenpäin ilma-aukon kanssa”, jossa ilmatyyny on luotu täyttöprosessin alussa. Opinnäytetyössä oli käytössä ”eteenpäin ainoastaan”-täyttötapaa. [7.]

Peristalttinen pumppu

Peristalttinen pumppu, joka on esitetty kuvassa 4, on eräänlainen syrjäytyspumppu, jota käytetään erilaisten nesteiden pumppaamiseen tasaisesti. Neste on taipuisan putken sisällä, joka kiertää pyöreää pumpun pesää. Roottori, jossa on useita teloja, puristaa telan kohdalta taipuisan putken suljetuksi, jolloin neste pakotetaan liikkumaan putkessa eteenpäin. Peristalttisen pumpun

suurin etu on sen erottautuminen pumppumekanismin väliaineesta, jolloin neste liikkuu tasaisesti eteenpäin. Letkut ovat joustavia, joten nesteen tilavuudessa on eroja. [8.]



Kuva 4. Peristalttisen pumpun toiminta [8]

2.1.2 Tiheysyksikkö

Tiheysmittari (DMA, Density Meter Apparatus) mittaa näytteen tiheyttä, josta voidaan laskea ominaispaino (SG, Specific Gravity). Nesteen ominaispaino kertoo, kuinka paljon näytteen tiheys eroaa veden tiheydestä. Veden tiheys on $1,0000 \text{ g/cm}^3$. Jos neste on tiheämpää kuin vesi, sen tiheys on suurempi kuin $1,0000 \text{ g/cm}^3$. Jotta nesteen ominaispaino voidaan laskea, on tiedettävä näytteen tiheys. Näytteen tiheys ρ määritellään jakamalla näytteen massa sen tilavuudella (kaava 1). SG saadaan laskemalla kaavalla 2, jossa näytteen laskettu tiheys jaetaan puhtaan veden tiheydellä.

$$\rho = \frac{m_{\text{näyte}}}{v_{\text{näyte}}} \quad (1)$$

$$\text{SG} = \frac{\rho_{\text{näyte}}}{\rho_{\text{vesi}}} \quad (2)$$

Tiheyteen ja ominaispainoon vaikuttavat näytteen sisältämä hiilidioksidi (CO_2), näytekarusellissa näytteistä poistetaan CO_2 , kun taas PFD:n näytteistä sitä ei poisteta. DMA-mittausyksikkö on termостоitu $+ 20 \text{ °C}$:n lämpötilaan, sillä tiheys ja ominaispaino ovat lämpötilasta riippuvaisia. [9.]

Värähtelevä U-putki -metodi

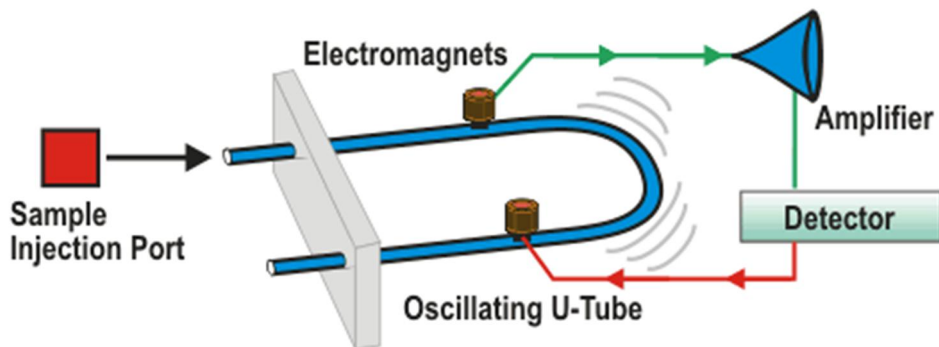
Värähtelevä U-putki -menetelmää käytetään mitattaessa nesteiden todellista tiheyttä. Näyte syötetään U-muotoiseen boorisilikaattilasiputkeen, joka alkaa värähdellä ominaisella taajuudellaan. Ominainen taajuus muuttuu, riippuen näytteen tiheydestä. Tiheys on riippuvainen lämpötilasta, joten mittausyksikkö on tarkasti termостоitu + 20 °C:n lämpötilaan. Kuvassa 5 on esitetty u-putki. [9.] Tiheys lasketaan jakson värähtelyjen ja referenssi värähtelyn osamääränä (kaava 3).

$$\text{Tiheys} = KA \times Q^2 \times f_1 - KB \times f_2 \quad (3)$$

KA, KB = laitteistovakio

Q = värähtelyjen osamäärä

f1, f2 = korjauskerroin lämpötilalle, viskositeetille ja epälineaarisuudelle



Kuva 5. U-putki tiheysyksikössä [10.]

Ilmantiheys (g/cm³) lasketaan käyttämällä seuraavaa kaavaa, jossa suhteellinen kosteus on 50 % (kaava 4). Vedentiheyden laskemiseen käytetään Spiewech/Bettin kaavaa (kaava 5)

$$\rho = \frac{0,34844 \times p - 0,5 \times (0,252 \times \pm 2,0582)}{\frac{273,15 + t}{1000}} \quad (4)$$

$$\rho = \frac{\sum_{n=0}^5 a_n \times t^n}{1+b \times t} \quad (5)$$

$$a_0 = 9,9983952 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$$

$$a_1 = 1,6952577 \times 10^1 \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{ kg/m}^3$$

$$a_2 = -7,9905127 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-2} \text{ kg/m}^3$$

$$a_3 = -4,6241757 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-3} \text{ kg/m}^3$$

$$a_4 = 1,0584601 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-4} \text{ kg/m}^3$$

$$a_5 = -2,8103006 \times 10^{-10} \text{ }^\circ\text{C}^{-5} \text{ kg/m}^3$$

$$b = 1,6887236 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

2.1.3 Sameus-mittausyksikkö

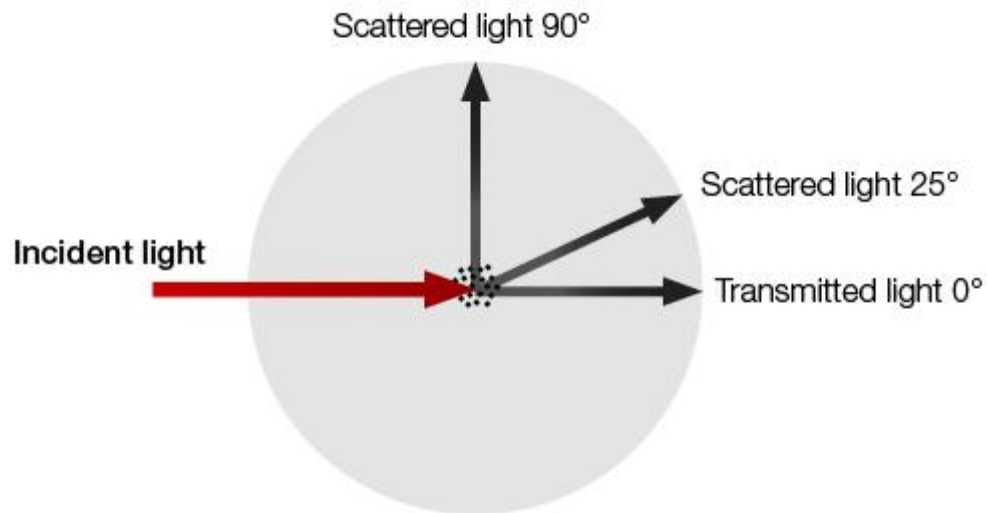
HazeQC ME mittausyksikkö, joka on esitetty kuvassa 6, on kolmekulmainen sameusmittari, joka määrittää nesteiden sameutta alueella 0 - 100 EBC (European Brewing Convention Scale) korkealla tarkkuudella. Mittausyksikkö antaa kolme erilaista sameustulosta kolmella eri kulmalla (0 °, 25 °, 90 °), käyttäen mittauksessa valon aallonpituutta (650 nm). Kokonaissameus on kaikkien kolmen detektorin signaalien summa. Kokonaissameus on täysin riippumaton partikkelikoon jakautumisesta näytteen sisällä. [11.]



Kuva 6. HazeQC ME mittausyksikkö [12]

Sameus vähentää näytteen valonläpäisevyyttä, mikä aiheutuu näytteeseen suspendoituneista hiukkasista. Hiukkasten sameuspitoisuus voidaan määrittää näytteestä mittaamalla sen optisia ominaisuuksia, kuten valon sirontaa ja absorptiota. Nefelometriaa, valon sirontaa, pidetään parempana menetelmänä kuin absorptioon mittaamista, koska menetelmä on herkempi ja toistettavampi. Valonsironta riippuu näytteessä olevien hiukkasten lukumäärästä, koosta ja muodosta, väristä sekä taitekertoimesta. Sameusarvo määritetään vertaamalla näytteen ja standardin aiheuttamaa valonsirontaa samoissa olosuhteissa. [13.] Kuvassa 7 on laitteen käyttämät mittauspisteet. HazeQC ME mittausyksikkö laskee sameuden kolmen mittauksen summasta (kaava 6).

$$\text{Sameus} = \text{Sameus}_{0^\circ} + \text{Sameus}_{25^\circ} + \text{Sameus}_{90^\circ} \quad (6)$$



Kuva 7. HazeQC ME:n mittausperiaate [12]

2.1.4 Alcolyzer-yksikkö

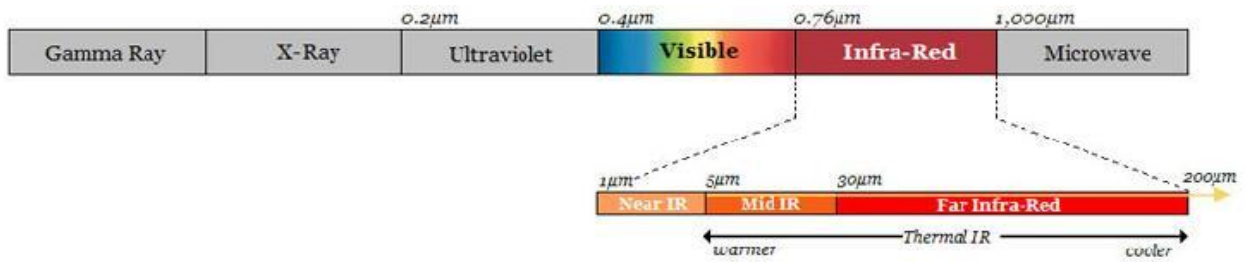
Alcolyzer on mittausyksikkö, jolla voidaan määrittää useita parametreja alkoholituotteista. Tärkeimmät mittausparametrit ovat alkoholin paino- ja tilavuusprosentti, kantavierre ja näytteen väri. Kuvassa 8 on esitetty Alcolyzer-yksikkö.



Kuva 8. Alcolyzer-yksikkö [14]

Mittausyksikön toiminta perustuu patentoituun lähi-infrapuna-analyysiin (NIR, Near-Infrared) alkoholinmittauksessa. Väriarvo määritetään valon absorption avulla mittauksessa. Alcolyzer mittaa alkoholin tilavuusprosenttia alueella 0 - 12 %v/v ja väriä alueella 0 - 120 EBC. [15.]

NIR eli lähi-infrapunaspektroskopiaa käytetään määrittäessä alkoholia alcolyzer-yksiköllä. NIR-spektri ulottuu ylemmiltä aallonpituuksilta näkyvän valon alueelle, noin 770 - 2500 nm ($13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Absorboivat sidokset tällä alueella ylivärähtelevät tai ovat yhdistelmä perusvenytyksiä, jotka värähtelevät alueella $3000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Nämä sidokset ovat yleensä C—H, N—H ja O—H. Kun sidokset yhdistyvät muihin ryhmiin, ne värähtelevät NIR-alueella. Koska sidokset ovat yhdistelmiä tai ylivärähtelevät, niiden molaarinen absorptio on alhaisempi ja määrittäysrajana on 0,1 %. [16, s. 473.] Kuvassa 9 on esitetty infrapuna-alueet.



Kuva 9. Infrapuna-alue jaettuna lähi-, keski- ja kaukoinfrapunaan [17]

Alkoholipitoisuus tilavuusprosenttina

Tilavuusprosenttia käytetään yleisesti, jos liuos on valmistettu kahdesta nesteestä. Se on eräs tapa ilmaista seoksen koostumus. Tilavuusprosentteilla ilmoitetaan, kuinka paljon alkoholia tuote sisältää. Alkoholintilavuusprosentti tarkoittaa sitä, kuinka monta millilitraa puhdasta alkoholia on 100 millilitrassa liuosta. [18.] Alkoholintilavuusprosentti lasketaan alcolyzer-mittausyksiköllä käyttämällä spesiaalia funktiota, joka on luotu NIR analyysin avulla alkoholin absorptioiden intensiteettien tuloksina [14].

Alkoholin painoprosentti

Painoprosentti mitataan, jos liuos on valmistettu kahdesta nesteestä. Se on eräänlainen tapa ilmoittaa seoksen konsentraatiota. Painoprosenteilla ilmoitetaan, kuinka paljon alkoholia tuote sisältää. Painoprosentti saadaan laskettua tilavuusprosentin avulla. Painoprosentissa lasketaan, kuinka paljon puhdasta alkoholia on tuotteessa verrattuna sen painoon (kaava 7). [18.]

$$\text{Alkoholi \%w/w} = \frac{\text{alkoholi } \%v \times \rho_{100\% \text{ alkoholi}}}{\rho_{\text{näyte}}} \quad (7)$$

$$\rho_{100\% \text{ alkoholi}} = 0,78924 \text{ g/cm}^3$$

Kantavierre

Kantavierre on mallasjuomia valmistettaessa mäsäyksen jälkeen saatava uute, joka ei vielä ole käynyt. Se kertoo oluen valmistukseen käytettyjen raaka-aineiden (maltaan) määrän. Mitä enemmän mallasta ja muita uutelahteita valmistuksessa on käytetty, sitä vahvempaa olut on. Kantavierrevahvuuden yksikkö on massaprosentti (%). [19.] Kantavierteen laskukaava on esitetty kaavassa 8.


$$p_{w/w} = \frac{[(alkoholi \% \frac{w}{w} \times 2,0665 + Er) \times 100]}{(100 + alkoholi \% \frac{w}{w} \times 1,0665)} \quad (8)$$

Er = Todellinen uute %w/w lasketaan uutteen tiheydestä Tablarien kaavalla.

Väri

Alcolyzer-yksikkö mittaa myös näytteen väriä. Väriä mitataan spektrofotometrisesti aallonpituudella 430 nm. EBC-menetelmän mittauksessa käytetään apuna 1 cm:n kyvettä. EBC metodissa väritulos on 25-kertainen A_{430} absorbanssiin verrattuna (kaava 9). [20.] Oluen väri määräytyy käytetyn maltaan mukaan. Oluiden väriä merkitään ns. EBC-yksiköillä, jotka on esitetty kuvassa 10. Numeroarvo on sitä suurempi, mitä tummemmiksi maltaat on paahdettu.

$$1 \text{ EBC} = 25 \times A_{430} \quad (9)$$

	colours	EBC
pale		4
light blond		6
blond		8
yellow		12
gold		16
		20
amber		26
		33
copper		39
dark copper		47
		57
brown		69
dark brown		79
		139

Kuva 10. Oluiden väri EBC-pitoisuuksina [21]

2.1.5 pH:n mittausyksikkö

pH kuvaa liuoksen happamuutta tai emäksisyyttä logaritmisella asteikolla. pH mittaa vapaiden vetyionien määrää näytteessä, jossa vetyionit ovat sitoutuneet vesimolekyyleihin muodostaen oksoniumioneja (H_3O^+). Vety irttaa näistä helposti, joten sitä voidaan käsitellä pelkkänä vetyionina. [22, s. 60.] PBA-b -laitteen pH-yksikkö on esitetty kuvassa 11. Se kalibroidaan puskureilla, joiden pH-arvot ovat 4 ja 7, sillä oluen pH-arvo sijoittuu niiden välille.



Kuva 11. pH-yksikkö [23]

Potentiometrisessa pH-määrittämisessä mitataan pH-elektrodin potentiaalın suhdetta vertailuelektrodiin. pH-elektrodina käytetään vetyioniselektiivistä elektrodiä. Se reagoi ainoastaan liuoksen vetyioneihin ja elektrodin potentiaali muuttuu liuoksen pH:n muuttuessa. Vertailuelektrodin potentiaali ei riipu liuoksen pH-arvosta. [24, s. 104.]

2.2 Refraktometri

Refraktometri on optinen mittalaite, jota käytetään määrittämään valon taittumiseen perustuvaa Brix% -lukua. Mitattava taitekerroin on usein skaalattu jollekin tietylle tuotteelle. Laitteen toiminta perustuu kokonaisheijastumisen rajakulman mittaamiseen. Nesteen taitekerroin on tärkeä suure määritettäessä mm. aineen puhtautta. Pienetkin epäpuhtaudet näkyvät taitekertoimen arvossa. Laitetta käytetään myös liuoksen pitoisuusmäärittämisissä. [25, s. 138.]

2.2.1 Toiminta

Differentiaalinen refraktometri (DR, differential refractometer) on refraktometri, joka mittaa brix%:n valontaittumisen avulla. Mitä suurempi tietyn väliaineen taitekerroin on, sitä optisesti tiheämpää kyseinen aine on ja sitä hitaammin valo kulkee aineessa. Aineen kykyä taittaa valoa kutsutaan aineen optiseksi tiheydeksi. Aaltoliikkeen aallonpituuden ja suunnan muuttumista rajapinnassa sanotaan taittumiseksi. Aaltoliike voi taittua sellaisessa rajapinnassa, jossa väliaineen ominaisuudet kyseisen aaltoliikkeen kannalta muuttuvat. Sen suuruuden ilmaisee taitekerroin. Kahdesta aineesta se, jolla on suurempi taitekerroin, on optisesti tiheämpää. [26, s. 58; 27, s. 54 - 55; 28, s. 86 – 88.]

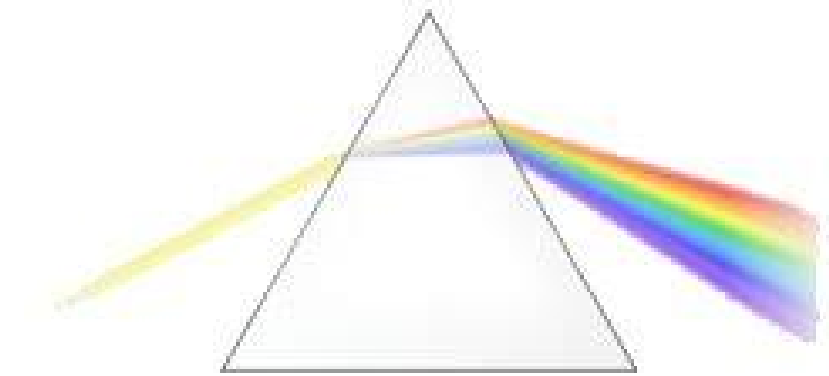
Kokonaisheijastumisella tarkoitetaan ilmiötä, jossa valo kulkee optisesti tiheämmästä aineesta optisesti harvempaan aineeseen. Se taittuu pinnan normaalista poispäin, jolloin taitekulma β on suurempi kuin tulokulma α . Tietyllä tulokulman arvolla valo ei taitu enää ollenkaan, vaan kulkee rajapintaa pitkin. Tätä tulokulman arvoa sanotaan kokonaisheijastumisen rajakulmaksi. [25, s. 138.]

2.2.2 Rakenne

Refraktometrin optiikka on rakennettu siten, että kokonaisheijastumisen rajakulma saadaan, kun refraktometrin näkökentässä olevan hiusristikon keskelle säädetään valaistun ja tumman alueen raja. Laitteeseen liitetyltä asteikolta voidaan suoraan lukea taitekerroin, ja sen avulla laite laskee näytteen pitoisuuden siihen tehdyn kalibrointisuoran avulla. [25, s.138.]

2.2.3 Prisma

Aineen taitekerroin riippuu valon aallonpituudesta. Eri aallonpituuksia vastaavat valonsäteet taittuvat kahden aineen rajapinnassa eri suuntiin. Valkoinen valo, joka sisältää kaikkia näkyvän valon aallonpituuksia, hajoaa väreihin kulkiessaan prisman läpi. Prisma on tehty lasista, lasilla ja näytteellä on eri taitekerroin, jolloin valo taittuu näiden kahden aineen rajapinnassa. Ilmiötä kutsutaan valon dispersioksi. [26, s. 355.] Kuvassa 12 on esitetty valon hajonta prismassa.



Kuva 12. Prisman rajatasot taittavat valoa ja hajottavat sitä väreihin [29]

2.2.4 DR-10

DR-10 on kehitetty erityisesti mittaamaan light- virvoitusjuomia, joihin on lisätty hiilihappoa. DR-10 ilmoittaa pitoisuuden prosentteina kokonaishapolle, brixille ja heijastuskertoimelle (RD, refractometric degree) standardin avulla. Peristalttisen pumpun avulla DR-10 pumppaa näytteen prismalle, jossa tapahtuu valon hajonta kahden pinnan välillä. Saadusta heijastuskulmasta vähennetään tuoteveden heijastuskulma, jolloin saadaan laskettua näytteen brix%. Laite suorittaa näytteelle 50 – 100 testiä, joista tulokseksi lasketaan keskiarvo. [2.] Kuvassa 13 on esitetty DR-10-laite. Esimerkkikaavat kokonaisbrixin määrittämiselle on esitetty kaavoissa 10 ja 11.

$$\text{Kokonaisbrix} = \text{Diet Brix} = 0,23 \text{ jos veden brix on } 0,00 \text{ Bx} \quad (10)$$

$$\text{Kokonaisbrix} = 0,27, \text{ Diet Brix} = 0,23, \text{ jos veden brix on } 0,04 \text{ Bx} \quad (11)$$

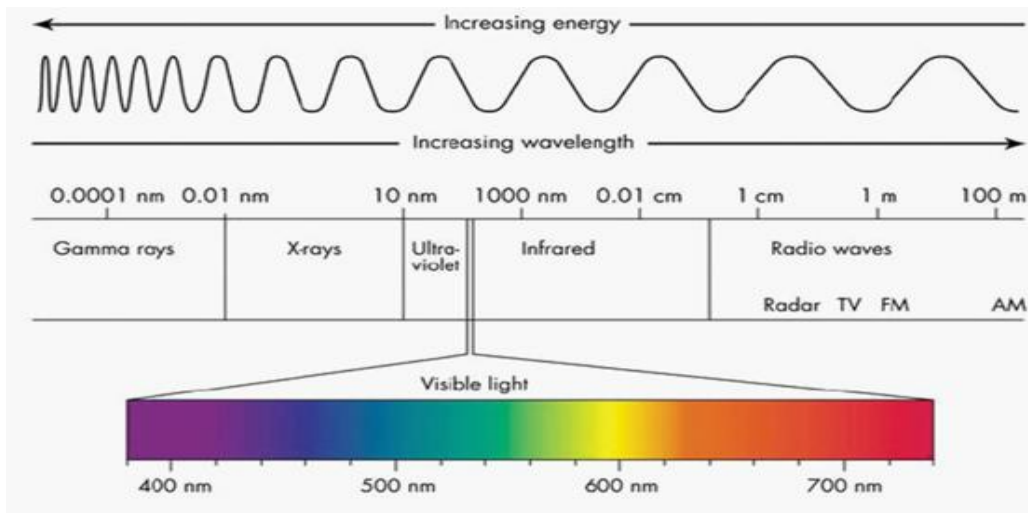


Kuva 13. Differentiaalinen refraktometri DR-10 [30]

2.3 Spektrofotometri

Spektrofotometri on laite, joka mittaa aineiden sähkömagneettisen säteilyn absorptiota eri aallonpituuksilla. Aineen absorptio tietyillä aallonpituuksilla riippuu aineen kemiallisesta koostumuksesta. Spektrofotometrillä selvitetään tutkittavan näytteen absorboimat aallonpituudet eli esimerkiksi näkyvän valon tapauksessa värit. [31.]

Tässä opinnäytetyössä käytettiin UV/Vis-spektrofotometriä määrittäessä happopitoisuuksia. Ultraviolettisäteilyn (UV, ultraviolet) ja näkyvän valon (Vis, Visible) spektrin alue on aallonpituudeltaan noin 190 – 1000 nm. Aineen kyky absorboida UV- ja näkyvän valon alueen säteily on peräisin kromoforeista. Kromoforit ovat molekyylin rakenneosia, kuten konjugoituneita kaksoisidoksia ja karbonyyliryhmiä, jotka siirtävät absorptiota pidemmälle aallonpituudelle. [24, s. 166 -167.] Kuvassa 14 on esitetty säteilyiden aallonpituudet.



Kuva 14. UV ja Vis-alueiden aallonpituudet [17]

2.3.1 Toiminta

Spektrofotometri on optinen mittalaite, jota käytetään aineiden tunnistamiseen, niiden puhtausasteen ja pitoisuuden määrittämiseen liuoksessa. Spektrofotometrin toimintaperiaate perustuu Lambert-Beerin lakiin (kaava 12), joka määrittelee valon pidättymisen aineessa. [31.]

$$A = \varepsilon \times b \times c \quad (12)$$

A = absorbanssi

ε = molaarinen absorptiokerroin

b = näytteen paksuus

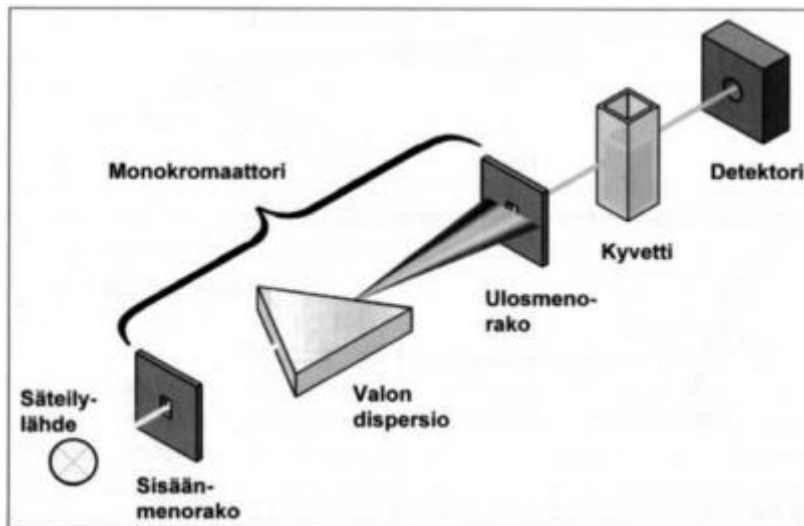
c = absorboivan aineen konsentraatio

Spektrometrillä mitataan näytteeseen tulevan ja sen läpi kulkeneen valon intensiteettien suhde aallonpituuden funktiona. Kun näytteen absorptiosta vähennetään taustan osuus, saadaan selville tutkittavan aineen absorptio. Tausta aiheutuu näyteastian eli kyvetin pinnoista tapahtuvista heijastuksista ja näytematriisin absorptioista.

Yksisädelaitteessa näytetausta mitataan ensin laitteen muistiin ja sen jälkeen näyte, jolloin taustan vaikutus voidaan vähentää näytteen tuloksesta. [24, s. 55.]

2.3.2 Rakenne

Spektrofotometrien pääkomponentit ovat säteilynlähde, monokromaattori, näytetila ja valodetektor. Yksisädespektrofotometrin rakenne on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. Yksisädespektrofotometrin rakenne [24, s. 55]

Ultravioletin ja näkyvän valon emissiota varten tarvitaan kaksi erillistä valonlähdettä. Deuteriumlampua käytetään UV-alueella aallonpituuksia mitattaessa (190 – 360 nm). Volframi- tai volframi-halogeenilampua käytetään näkyvän valon (360 – 800 nm) alueen mittauksissa.

Monokromaattorilla saadaan eroteltua haluttu aallonpituus kaikkia aallonpituuksia sisältävästä säteilystä. Sen ominaisuudet määrittävät suurelta osin spektrometrin suorituskyvyn. Monokromaattorissa säteilylähteen emissio ohjataan sisäänmenorakon kautta peilien avulla hilalle, jossa säteily hajotetaan eri aallonpituuksiksi. Hilan asento määrää, minkä aallonpituuksien säde osuu monokromaattorin ulostulorakoon.

Hilan ominaisuudet ja monokromaattorin rakojen leveydet vaikuttavat laitteen resoluutioon eli erotuskykyyn. Mitä kapeammat raot ovat, sitä kapeampi on aallonpituuskaista, joka tulee ulos monokromaattorista. Hyvin kapealla raolla säteilyn kokonaisintensiteetti pienenee voimakkaasti ja kohina kasvaa.

Valodetektor on komponentti, joka muuttaa säteilyn sähkösignaaliksi. Käytetyin valodetektor on valomonistin. Sen toiminta perustuu valosähköiseen ilmiöön, jossa riittävän suurienerginen valofotoni irrottaa valomonistinputken fotokatodin metallipinnasta elektronin. Irronnut elektroni

kiihdytetään sähkökentän yli seuraavalle elektrodille, dynodille. Törmäävä elektroni irrottaa dynodilta joukon uusia elektroneja saamansa lisäenergian avulla. Uudet elektronit kiihdytetään seuraavalle dynodille. [24, s. 56 – 57.]

2.4 Titraus

Opinnäytetyössä sitruunahappopitoisuudet analysoitiin titraamalla. Titrimetria on mitta-analyttinen eli volumetrinen analyysimenetelmä, jolla määritetään näytteessä olevan tunnetun aineen pitoisuus tai määrä. Tirauksessa näyteliuokseen, jonka konsentraatio on tuntematon, lisätään stoikiometrinen määrä toista liuosta, jonka konsentraatio tunnetaan ja jonka kanssa näyteliuos reagoi. Reaktiota voidaan seurata mm. värinmuutoksen tai pH muutoksen perusteella. Kun näyteliuokseen on lisätty stoikiometrinen määrä kyseistä toista liuosta, tapahtuu liuoksessa muutos, josta tiedetään, että kaikki näyteliuoksessa ollut lähtöaine on reagoinut. Tätä pistettä kutsutaan titrauksen päätepisteeksi tai ekvivalenttipisteeksi. [32, s. 29.]

Happo-emästitraus

Hapon ja emäksen välistä reaktiota kutsutaan neutraloitumisreaktioksi. Happo-emästitrauksessa neutraloitumisreaktio on oksoniumionin ja hydroksidi-ionin liittyminen vesimolekyyliksi. Vain vahvan hapon ja vahvan emäksen välinen täydellinen neutralointi aiheuttaa neutraalin liuoksen ja vastaavan neutraalisuolan muodostumisen. Jos neutralointireaktiossa on heikkoja protolyyttejä, tällöin muodostuu suoloja, joiden hydrolyysin ansiosta liuos on joko hapan tai emäksinen. [33, s. 167.]

Titrauksessa saavutetaan ekvivalenttikohta, kun hapon ja emäksen määrät ovat tasapainossa. Ekvivalenttikohdan pH on sama kuin vastaavan suolan vesiliuoksen pH. Osittain neutraloidun happo- ja emäsliuoksen pH-arvoon vaikuttaa kyseisen neutraloinnin määrä, eli kuinka paljon happoa on lisätty neutraloitavaa emästä kohden. Hapon ja emäksen asteittaista neutraloitumista kutsutaan happo-emästitraukseksi, jota kuvataan titrauskäyrällä. Titrauskäyrä ilmoittaa liuoksen pH-arvon lisätyn hapon tai emäksen määrän funktiona. [33, s. 167 – 168; 34, s. 205.]

2.5 Tislaus

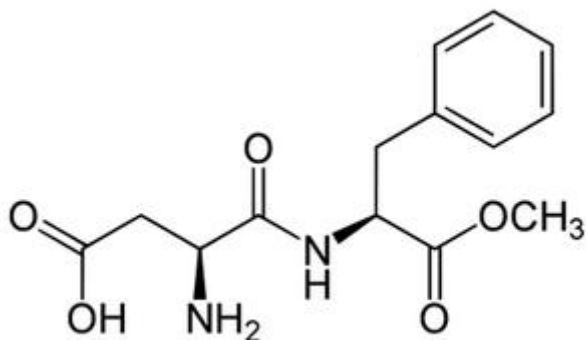
Tislaus on toisiinsa liuenneiden aineiden erottamisessa käytetty menetelmä, joka perustuu aineiden haihtuvuuteen. Kuumennettaessa kahden nesteen seosta tislausastiassa alemmassa lämpötilassa kiehuva neste höyrystyy ensin ja kulkeutuu jäähdyttimeen. Siellä höyry tiivistyy vesijäähdytyksen avulla takaisin nesteeksi ja valuu keräysastiaan. Suurin osa korkeammassa lämpötilassa kiehuvista nesteestä jää tislausastiaan. [35, s. 253 – 254C; 36, s. 128 – 129.]

2.6 Light-juoma

Light-juoma on vähäkalorinen virvoitusjuoma, jossa sokeri on korvattu makeutusaineilla. Light-juomista mitataan Brix%, joka lasketaan suoralta, joka on tehty tuotteen happopitoisuuden avulla.

2.6.1 Makeutusaineiden rakenne

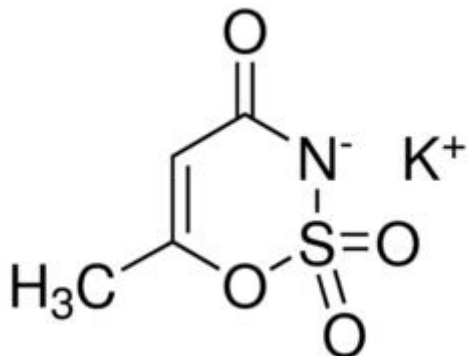
Aspartaami rakentuu kahdesta aminohaposta, fenyylialaniinista ja asparagiinihaposta. Tämä makeutusaine ei ole täysin energiaton, mutta korkean makeutusasteensa vuoksi sitä käytetään hyvin pieniä määriä, jolloin sen tuoma energiamäärä on merkityksetön. Aspartaami on noin 200 kertaa sakkaroosia makeampaa. Aspartaami hajoaa kehossa ensin metanoliksi ja sitten formaldehydiksi. [37, s. 51; 38, s. 40.] Aspartaamin rakenne on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16. Aspartaamin rakennekaava [39]

Asesulfaami K on täysin keinotekoinen energiaton makeutusaine. Asesulfaamin makeus on 180 – 200-kertainen verrattuna sakkaroosiin, eli se on yhtä makeaa kuin aspartaami. [40, s. 11.] Suurilla konsentraatioilla saattaa esiintyä kitkerä jälkimaku ja metallinen sivumaku. Makua voi

parantaa sekoittamalla aspartaamia ja asesulfaami K:ta keskenään. Asemsulfaami K:n ei ole todettu metaboloituvan ihmiselimistössä. Asemsulfaami K:n molekyylikaava on $C_4H_4KNO_4S$, ja sen rakennekaava on esitetty kuvassa 17. [37, s. 50; 38, s. 38.]



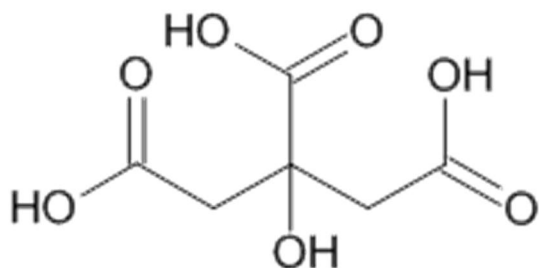
Kuva 17. Asemsulfaami K:n rakennekaava [41]

2.6.2 Sitruunahappo

Sitruunahappo on kolmenarvoinen heikko orgaaninen happo. Luonnossa sitruunahappoa esiintyy sitrushedelmissä. Sitä käytetään elintarvikkeiden säilöntään E-koodilla E330, kalkkisaostumien poistamiseen, virvoitusjuomiin sekä tahran- ja ruosteenpoistoon. Sitruunahappo on haitallista hampaiden kiillelle. Se toimii ympäristöystävällisenä puhdistusaineena ja antioksidanttina. Sitruunahappo on tärkeä välituote sitruunahappokierrossa, minkä vuoksi sitä esiintyy lähes kaikkien elävien lentojen aineenvaihdunnassa. [42.]

Rakenne ja ominaisuudet

Sitruunahappo on huoneenlämmössä olomuodoltaan valkoinen ja kiinteä aine, jolla on kristallimainen rakenne ja vahva hapon maku. Sen molekyylikaava on $C_6H_8O_7$. Sitruunahapon sulamispiste on 153 °C ja kiehumispiste 310 °C . Sitruunahapon systemaattinen nimi on 2-hydroksi-1,2,3-propaanitrikarboksyylihappo. Se on vesiliukoinen eli poolinen yhdiste. Sitruunahappo luokitellaan ärsyttäväksi ja syövyttäväksi yhdisteeksi. [43.] Kuvassa 18 on esitetty sitruunahapon rakennekaava.



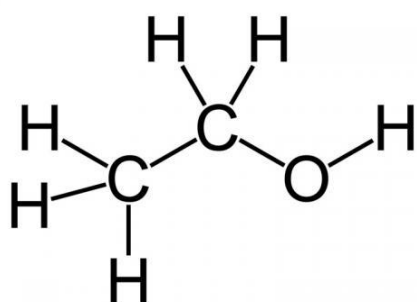
Kuva 18. Sitruunahapon rakennekaava [44]

2.7 Alkoholituote

Opinnäytetyössä käytettiin olut- ja siiderinäytteitä. Alkoholituotteet sisältävät etanolia, joka on orgaaninen yhdiste. PBA-b-laitteisto on kehitetty mittaamaan alkoholituotteista erilaisia parametreja. Oluesta ja siideristä mitataan eri ominaisuuksia, sillä ne valmistetaan eri tavoilla.

2.7.1 Etanoli

Alkoholituotteet sisältävät etanolia. Etanoli on orgaaninen yhdiste (alkoholi), johon on kiinnittynyt hydroksyyliiryhmä (-OH). Etanolissa hydroksyyliiryhmä on kiinnittynyt hiiliketjun päähän, jolloin se on primäärinen alkoholi. Etanolista (C₂H₅OH) käytetään puhekielessä nimitystä alkoholi, vaikka etanoli on yksi yhdiste alkoholiryhmässä. Etanoli on väritön neste, jonka kiehumispiste on 78 °C. [45, s. 1019; 46.] Etanolin rakennekaava on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19. Etanolin rakennekaava [47]

2.7.2 Olut

Olut on maltaista, humalista, vedestä ja hiivasta käyttämällä valmistettu alkoholipitoinen mallasjuoma. Mallas on idätettyä ja sitten kuivattua eli mallastettua viljaa. Se on yleensä ohraa, mutta mallasta voidaan valmistaa mistä tahansa viljasta. Humalan avulla olueen saadaan haluttu aromi. Hiivan avulla olutvierteen sokerit käytetään alkoholiksi. [48, s. 26 – 34.]

2.7.3 Siideri

Siideri on alkoholipitoinen juoma, joka valmistetaan käyttämällä omenamehua. Suomessa siiderinimitystä käytetään yleensä sokeroidusta mehutiivisteestä valmistetusta alkoholijuomasta. Siiderit ovat mietoja alkoholijuomia, sillä niiden alkoholintilavuusprosentti on yleensä 4,5 – 8 %. [49.]

3 Reagenssit ja mittalaitteet

3.1 Reagenssit

Opinnäytetyössä käytettiin seuraavia reagensseja:

- kaliumfosfaatti < 25 %, VWR, lot # 310451 (ärsyttävä)
- natriumhypokloriitti 5 %, FF-Chemicals Ab, lot # 1050714 (syövyttävä)
- etanoli 96,1 til-%, Altia oyj, UN1170 (helposti syttyvä, ärsyttävä)
- sakkaroosi, D(+)-sakkaroosi, VWR, lot # 13C190002
- light-juomien pitoisuuksien standardi
- happopitoisuusreagenssit

3.2 Mittalaitteet

Opinnäytetyössä käytettiin seuraavia mittalaitteita:

- PBA-b 03 Anton Paar ja PBA-b 06 Anton Paar (sis. samat mittaussyksiköt)
 - Laboratory Density Meter DMA 5000M
 - Alcolyzer Beer ME + Color 430 NM ME
 - XSample 122 Sample Changer
 - HazeQC ME
 - pH-mittaussyksikkö (PBA-b 03)
- PBA-b 04 Anton Paar ja PBA-b 05 Anton Paar (sis. samat mittaussyksiköt)
 - Laboratory Density Meter DMA 5000M
 - Alcolyzer Beer ME + Color 430NM ME
 - PFD Filling Device
 - HazeQC ME
 - Sample Conditioner
- DR10, Differential Refractometer, Easy Diet, Miselli
- Titraattori, Mettler Toledo T70
 - DMi141-SC Elektrodi
- UV/Vis spektrofotometri, Thermo Spectronic, Genesys 10UV

- Tislain, Büchi Distillation Unit k-355,

- Ominaispainomittari
 - Anton Paar, DMA 5000 Density meter

 - Anton Paar, SP-1 Sample Changer

4 Työn suoritus

Seuraavissa kappaleissa käsitellään opinnäytetyössä käytettyjä menetelmiä PBA-b-laitteistoilla ja DR 10-laitteilla. Menetelmät ovat pääosin päivittäin, viikoittain tai kuukausittain suoritettavia tarkistusmittauksia, joilla seurataan laitteiden oikeellisuutta. Opinnäytetyöhön kuului myös ohjelmien valinta ja tarkastus laitteistoilla.

4.1 PBA-b-laitteisto

4.1.1 Vertailunäyte

PBA-b-laitteistot tarkistetaan päivittäin vertailunäytteellä, jotta tiedetään laitteen toimivuus. Vertailunäyte päivitetään säännöllisesti, jolloin sille määritetään uudet spesifikaatiot.

Näytteenlävistäjä

Tarkistetaan paineilma, jonka tulee olla $5,5 \pm 0,5$ bar. Näyteastia asetetaan paikoilleen, lasketaan suojakotelo ja paineistetaan näytetila. Näyteastia lävistetään näyteputkella ja laitteistoon imetään näytettä, jonka jälkeen valitaan vertailuohjelma ja aloitetaan mittaus.

Näytekaruselli

Näytteestä poistetaan hiilidioksidi ravistelemalla näytettä ennen mittaamista. Ennen ja jälkeen näytteen ajetaan ionivaihdettua vettä ja niiden välissä kaksi rinnakkaista näytettä. Valitaan oikea ohjelma ja aloitetaan mittaus. Tulos otetaan jälkimmäisestä näytteestä, jotta letkut ovat ehtineet kunnolla huuhtoutua näytteellä.

4.1.2 Ilma- ja vesitarkistus

Valmistetaan Mucasolista 3 % pesuliuos, jolla huuhdellaan laitteiston letkut. Tiheysyksikön U-putkeen ruiskutetaan AA-laatuista etanolia ja laitetaan ilmapumppu päälle. Suoritetaan ilmatarkistus ja valitaan ohjelmaksi Beer-ohjelma. Laitte täytetään ionivaihdetulla vedellä ja tehdään Water Check. Jos ilma- tai vesitarkistuksen arvot eivät mene läpi, arvoja voidaan säätää Air/Water adjustment -sivulta, valitaan ne parametrit, joita halutaan muuttaa. Säättämisen jälkeen mitataan vertailunäyte. Opinnäytetyössä ilmatarkistus ja vesitarkistus suoritettiin viikoittain, mutta vesitarkistus tehtiin päivittäin toisten mittaajien toimesta.

4.1.3 Tarkistaminen tunnetulla alkoholiliuoksella

Valmistetaan 7 % tarkistusliuos etanolista. Valitaan Know Concentration Check -ohjelma ja aloitetaan mittaus. Verrataan tiheysyksikön ja alcolyzer -yksikön alkoholipitoisuuksia toisiinsa, joilla eroa saa olla $\pm 0,5$ %. Tunnetulla alkoholiliuoksella tarkastaminen suoritetaan kerran viikossa.

4.1.4 pH-yksikön säätö

pH -yksikköä säädetään säännöllisesti kahdella pH -puskurilla: pH 4 ja pH 7. Valitaan pH adjustment ja mitataan puskurit. Laitte ilmoittaa, kun säätö on läpäisty. pH-yksikkö säädetään puskuureilla 4 ja 7, koska oluen pH-arvo on niiden väliltä.

4.1.5 Hypokloriitti-pesu

Kerran kuukaudessa PBA-b laitteistoille tehdään hypokloriittipesu, jossa vesitarkistusten tulokset säädetään optimiin. Valmistetaan 0,5 % natriumhypokloriitti-liuos, jonka annetaan vaikuttaa 15 min laitteistossa. Hypokloriitti-pesun yhteydessä vesitarkistuksen arvot säädetään optimiarvoihin.

4.1.6 Mittausohjelman valinta PBA-b-laitteistolla

Perusmehusta valmistetaan koejuoma liitteen 1 mukaisesti. Perusmehu on paksu sokerinen liuos, joka laimennetaan vedellä tai valmiilla alkoholipitoisella liuoksella koejuomaksi. Koejuoma ei sisällä hiilidioksidia, mutta on muuten valmiin tuotteen kaltainen juoma.

Punnitaan 200 ml mittapullo tisleen keräystä varten. Näytteestä ravistetaan hiilidioksidi pois ja punnitaan ravistetusta näytteestä kolme rinnakkaista näytettä. Ravistellusta näytteestä otetaan näyte ominaispainomittausta varten näytekuppiin. Näytteitä punnitaan liitteen 1 mukaan. Punnitsemisen jälkeen näytteeseen lisätään vaahtoamisenestoainetta kuohumisen estämiseksi. Tislauslaitteelle tehdään esitislus. Punnittu näyte kaadetaan näyteputkeen. Tisleen keräyspullo punnitaan ja lasketaan tisleen massa. Tisle sekoitetaan huolellisesti ja kaadetaan jokaisesta rinnakkaisesta näytteestä kaksi näytettä näytekuppeihin. Ominaispainomittarilla mitataan tisleistä alkoholin painoprosentti ja ravistellusta näytteestä ominaispaino. Lasketaan näytteiden alkoholin tilavuusprosentti ja niiden keskiarvo.

Mitataan koejuoma PBA-b -laitteen nollaohjelmalla. Verrataan alkoholin tilavuusprosenttia laitteen antamaan tulokseen. Lasketaan tulosten erotus ja valitaan erotuksen perusteella oikea ohjelma offset-säätöjen avulla. Tarkistetaan valitun ohjelman oikeellisuus. Tehdään tarkistus laitteistoille, joissa on eri näytteesyöttäjät.

Tarkistetaan ohjelma valmiilla tuotteella samalla tavalla, kuin koejuomalla tehtiin.

Opinnäytetyön yhtenä tehtävänä oli luoda työohje muille käyttäjille siitä, kuinka toimitaan kun tarkistetaan PBA-b-laitteistojen ohjelma alkoholituotteen alkoholintilavuusprosentille. Tehty ohje on esitetty liitteessä 2.

4.2 DR-10

4.2.1 Tuoteveden arvon mittaaminen

Näyteastian laitetaan 150 ml tuoretta tuotevettä ja referenssiastian 150 ml ionivaihdettua vettä. Tuoteveden arvoa mitattaessa valitaan Proce Water Correction ja laite antaa lopuksi tuoteveden arvon. Tuoteveden arvoa mitattaessa refraktometri vertaa ioniveden ja tuoteveden heijastuskertoimia keskenään. Opinnäytetyössä tuoteveden arvo mitattiin viikoittain.

4.2.2 Nollakalibrointi

Viikoittain laitteen sisällä oleva prisma puhdistetaan etanolilla. Suoritetaan laitteelle nollakalibrointi, jossa molempiin astioihin laitetaan 250 ml ultrapuhdastavettä. Nollakalibroinnin jälkeen tarkastetaan RD Correction -arvo, jonka tulee olla $< 0,02$. Jos arvo on suurempi,

muutetaan Pixel Diff -arvo, nollakalibroinnin jälkeen saaduksi Actual Delta pixel No -arvoksi. Nollakalibroinnin jälkeen mitataan tuoteveden arvo.

4.2.3 Prisman ja hydrauliiikan puhdistus

Prisma puhdistetaan etanolilla. Näyte- ja referenssiastiaan laitetaan 150 ml pesuliuosta, jossa on ionivaihdettua vettä ja 5 % natriumhypokloriitti -liuosta suhteessa 1:1. Pesuliuoksen annetaan vaikuttaa 15 min ajan. Pesun jälkeen suoritetaan nollakalibrointi laitteelle. Natriumhypokloriitti puhdistus tehdään kuukausittain laitteelle.

4.2.4 Laitteen alustus ja tarkistus ultrapuhtaalla vedellä

Laitteelle tehdään viikoittain alustus. Kun alustus on valmis, tulos on positiivinen tai negatiivinen, riippuen siitä, onko alustus onnistunut. Laite tarkistetaan ultrapuhtaalla vedellä kuukausittain. Näyte- ja referenssiastioihin laitetaan 250 ml ultrapuhdistavettä. Mittauksen jälkeen laite ilmoittaa, onko tarkistus suoritettu onnistuneesti vai ei.

4.2.5 Tarkistaminen tunnetulla liuoksella

Laitteelle tehdään kuukausittain tarkistus tunnetulla liuoksella. Valmistetaan tunnettu 300 mBrixin sakkaroosiliuos taulukon 1 mukaan. Referenssiastiaan laitetaan 150 ml ultrapuhdasta vettä ja näyteastiaan 150 ml 300 mBrix-liuosta. Laite kertoo tarkistuksen päätteeksi, onko tarkistus onnistunut vai ei. Punnittavan sokerin ja veden massa saadaan laskettua kaavalla 13. Brix -% lasketaan kaavan 14 avulla.

Taulukko 1. Sakkaroosiliuoksen valmistus

0,300 % Brix	Punnittava sokeri (g)	Punnittu sokeri (g)	Kerroin	Punnittava sokeri + vesi (g)	Punnittu sokeri + vesi (g)	Laskettu Brix %
0,300	1,500	1,500	333,333	500,000	499,998	0,300
0,300	1,500	1,500	333,333	500,000	502,882	0,302
0,300	1,500	1,502	333,333	500,666	500,481	0,300

$$\text{Punnittu sokeri (g)} \times \text{kerroin} = \text{Punnittava sokeri + vesi (g)} \quad (13)$$

$$\frac{\frac{\text{Punnittu sokeri+vesi}}{\text{Punnittava sokeri+vesi}}}{\text{Kerroin}} \times 100 \% = \text{Laskettu Brix \%} \quad (14)$$

4.2.6 DR-10:n tuoteohjelmien tarkistus

Sitruunahappopitoisuus

Pipetoidaan titrauskuppiin 25 ml näytettä, josta on poistettu hiilihapot. Näyte titrataan 0,1 M NaOH-liuoksella. Tehdään kahdeksan rinnakkaista mittausta, joista lasketaan NaOH:n kulutuksen keskiarvon avulla sitruunahappopitoisuus prosentteina optimiarvosta.

DR-10 -laitteisto pestään ja tuoteveden arvo mitataan samalta päivältä, kuin tuote on valmistettu ennen ohjelmien tarkistusta. Valitaan mitattavan tuotteen ohjelma listalta. Referenssiastian laitetaan 150 ml tuotevettä ja näyteastiaan tuotetta. Mitataan tuotteen pitoisuus. Jos DR-10 mitattu pitoisuus eroaa alle $\pm 1,5$ % lasketusta tuloksesta, ohjelma on kunnossa. Jos mittausero on suurempi, ohjelma säädetään ja mitataan tuote uudestaan.

5 Tulokset

Opinnäytetyön aikana PBA-b-laitteistolla ja DR-10-laitteilla saatuja tuloksia vertailu- ja tuotenäytteistä sekä rutiinimittauksista ei saada julkisesti esittää, joten tulokset ja niiden käsittely on poistettu julkaistavasta versiosta. Laitteiden antamat tulokset analysoitiin Microsoft Excelillä. Boxplot-kuvaajat tehtiin Minitab-ohjelmalla Sinebrychoffilla.

6 Päätelmät

6.1 PBA-b

PBA-b 06:ta ei pestä päivittäin, mikä saattaa vaikuttaa saatuihin tuloksiin. PBA-b 03:lla ajetaan näytteitä, joita ei analysoida muilla laitteistoilla. Nämä näytteet saattavat kuormittaa detektoreita. PBA-b 03 on vanhin laitteistoista, jolloin sen detektorit ovat saattaneet heikentyä. PBA-b 04-laitteisto on ainoa, jota ei ole sijoitettu omaan mittaushuoneeseensa, jolloin sijainti saattaa aiheuttaa kontaminaatiota laitteistossa ja epävakaa mittausta. PBA-b 04 ja 05 ovat eniten käytettyjä laitteistoja, jolloin ne saavat tasaista käyttöä koko ajan. Tiheyden mittaustulosten spesifikaatioiden ylitykset ja alitukset saattavat kertoa U-putken mahdollisesta kulumisesta.

Taulukossa 2 on esitetty kaikki spesifikaatioista poikkeavat tulokset vesitarkastuksessa. Tuloksista huomataan, että eniten poikkeavia tuloksia saadaan PBA-b 03 laitteistolla, vähiten poikkeavia tuloksia saadaan PBA-b 05-laitteistolla. Eniten poikkeavuuksia on saatu veden tiheydestä, kun taas sameudesta on saatu vähiten poikkeamia. Taulukkoa tarkastellessa huomataan jokaisen laitteiston ongelmat selvästi. PBA-b 03 antaa selvästi poikkeavuuksia tiheydelle ja alkoholille, PBA-b 04 tiheydelle ja värille, PBA-b 05 tiheydelle ja PBA-b 06 alkoholille ja värille.

Taulukko 2. Vesitarkastuksissa tapahtuneet spesifikaatiopoikkeamat

	PBA-b 03	PBA-b 04	PBA-b 05	PBA-b 06
Tiheys (kpl)	58	26	23	8
Alkoholi (kpl)	18	6	9	26
Väri (kpl)	0	12	4	40
Sameus (kpl)	9	4	10	1
Mittausten määrä (kpl)	157	133	129	129

Taulukossa 3 on esitetty spesifikaatiopoikkeamat ilmatarkastuksessa. Suluissa oleva tulos on tulos, jossa U-putki on ollut täytetty vedellä, joten sitä ei huomioida. Havaitaan, että eniten poikkeavia tuloksia antaa PBA-b 04 ja PBA-b 03 muutaman poikkeavan tuloksen. PBA-b 05 ja 06 eivät anna poikkeavia tuloksia. PBA-b 03-laitteiston poikkeavat tulokset johtuva heikentyneestä detektorista. PBA-b 04-laitteiston poikkeavat tulokset johtuvat todennäköisesti sen sijainnista tuotantotiloissa, jossa voi tapahtua kontaminaatiota tai laitteeseen kohdistuvaa tärinää, jotka vaikuttavat tuloksiin.

Taulukko 3. Ilmatarkistusten spesifikaatiopoikkeamat

	PBA-b 03	PBA-b 04	PBA-b 05	PBA-b 06
Tiheys (kpl)	6 (4)	21 (8)	3 (3)	3 (3)
Mittausten määrä (kpl)	20	37	18	17

Uuden vertailunäytteen tulokset olivat tilastollisesti tarkasteltuina hyviä ja niiden avulla saatiin laskettua uudet spesifikaatiot, joita tullaan jatkossa käyttämään. Opinnäytetyössä tutkittujen PBA-b-laitteistojen säädöt ja tarkistukset osoittivat niiden olevan kunnossa ja antavan vertailtavia tuloksia kaikilla laitteistoilla. Työohje PBA-b-laitteistojen alkoholipitoisuuden tarkistamiselle tuotteista luotiin opinnäytetyön yhteydessä.

6.2 DR-10

DR-10-laitteella tehtävät tarkastukset osoittivat sen antavan luotettavia ja vertailukelpoisia tuloksia. Laitteiden ohjelmat on tarkistettava kuukausittain, jotta tulokset saadaan pysymään oikeissa pitoisuustasoissa. Tuotteiden pitoisuudet lähtevät laskemaan light-juomissa, jotka sisältävät aspartaamia ja nousevat asemsulfaami K:ta sisältävissä juomissa. Pitoisuustason muutokseen saattaa myös vaikuttaa, jos prisman pinnalle on jäänyt kontaminaatiota muista mittauksista. Haluttua tasoa ei ole saatu pysymään, eikä voida olla varmoja, mistä pitoisuustason muutokset johtuvat.

Lähteet

- [1] Sinebrychoff. Carlsberg-konserni. Verkkosivu
<http://www.sinebrychoff.fi/yhtio/Pages/default.aspx>. Luettu 23.9.2015
- [2] Products documents. DR 10 Easy Diet. Verkkosivu
<http://www.hyxo.fi/products/documents/531f04640ef43/DR10.pdf>. Luettu 24.9.2015
- [3] Lab X. PBA-b mesuring system. Verkkosivu
<http://www.labx.com/item/>. Luettu 5.5.2015
- [4] PDF Filling Device, Instruction manual, Anton Paar, 16.12.2009
- [5] Anton Paar. PFD Filling Device. Verkkosivu
<http://www.anton-paar.cz/?p=produkt&lng=cs&pid=pdf>. Luettu 10.5.2015
- [6] Anton Paar. XSample 122. Verkkosivu
http://www.anton-paar.com/fileadmin/images/products/sample_changers/xsample_530/Xsample-Family-01.jpg. Luettu 10.5.2015
- [7] Xsample 122 Sample Changer, Instruction manual, Anton Paar, 4.4.2014
- [8] Performance Motion Devices. Peristaltic pump. Verkkosivu
http://www.pmdcorp.com/news/articles/html/precision_fluid_handling_deep_dive.html. Luettu 8.7.2015
- [9] DMA 4100M/4500M/5000M, Instruction manual, Anton Paar, 9.4.2014
- [10] ETS Laboratories. U-tube. Verkkosivu
<https://www.etslabs.com/images/methods/3.gif>. Luettu 30.9.2015
- [11] Haze QC ME Turbidity measuring module, Instruction manual, Anton Paar, 12.2.2014, Versio V 2.40
- [12] Anton Paar. Haze QC ME measuring module. Verkkosivu
<http://www.anton-paar.com/no-en/products/group/turbidity-meter/>. Luettu 6.8.2015

[13] [Opetushallitus. Laboratorioanalyysit. Veden sameuden nefelometrinen määrittäminen. Verkkosivu](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_veden_sameuden_nefelometrinen_maaritys.html)
http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_veden_sameuden_nefelometrinen_maaritys.html. Luettu 30.9.2015

[14] Beverage Online. Alcolyzer module. Verkkosivu
<http://www.beverageonline.com/doc/pba-sd-generation-m-packaged-beverage-0002>. Luettu 31.9.2015

[15] Alcolyzer analyzing system, Instruction manual, Anton Paar, 8.1.2014, Versio V 2.40

[16] Skoog Douglas A., Holler James F. & Crouch Stanley R., Principles of Instrumental Analysis, Thomson, 2006, 6. painos

[17] Intoxilyzer and IR Spectroscopy. Electromagnetic spectrum and Infrared region. Verkkosivu
<http://260h.pbworks.com/w/page/48383789/Intoxilyzer%20and%20IR%20Spectroscopy>. Luettu 11.8.2015

[18] About. How to Calculate Mass Percent. Verkkosivu
<http://chemistry.about.com/od/workedchemistryproblems/a/How-To-Calculate-Mass-Percent.htm>. Luettu 26.10.2015

[19] Olvi. Oluet. Verkkosivu
<http://www.olvi.fi/web/fi/62>. Luettu 28.9.2015

[20] BeerSmith. Beer Color. Verkkosivu
<http://beersmith.com/blog/2008/04/29/beer-color-understanding-srm-lovibond-and-ebc/>. Luettu 12.9.2015

[21] Country Brewer. Grain Colour Scales. Verkkosivu
<http://www.countrybrewer.com.au/categories/Beer-Brewing/Grain/>. Luettu 9.8.2015

[22] Lehtonen Pekka O., Potentiometrinen analyysi pH- ja ISE-mittaukset, Helsinki, Edita, 1998

[23] Anton Paar. Beverage Measuring Module. Verkkosivu
<http://www.anton-paar.com/ca-en/products/details/ph-measuring-module-ph-me/>. Luettu

[24] Jaarinen Soili ja Niiranen Jukka, Laboratorion analyysitekniikka, Helsinki, Edita, 2008, 5. - 6. painos

[25] Lehtonen Pekka O., Jaarinen Soili, Jansson Kaj, Pohjakallio Maija & Repo Raija, Laboratorioalan fysiikka ja fysikaalinen kemia, Helsinki, Opetushallitus, 1. painos, 2004

[26] Suvanto Kari & Laajalehto Kari, Tekniikan fysiikka 2, Helsinki, Edita, 1. - 3. painos, 2005

[27] Kärkkäinen Timo, Makkonen Jussi, Meisalo Veijo & Suokko Eeva, Atomista avaruuteen, Helsinki, Otava, 1. painos, 1995

[28] Hatakka Jukka, Saari Heikki, Sirviö Jarmo, Viiri Jouni & Yrjänäinen Sari, Physica 3 Aallot, Helsinki, WSOY, 1.painos, 2005

[29] Jippo. Prisma. Verkkosivu

<http://www.ejippo.fi/teemat/tutki-ja-ihmettele-sateenkaari-vesilasista>. Luettu 25.8.2015

[30] Maselli instrument systems. DR-10 Differential Refractometer. Verkkosivu

<http://www.maselli-uk.com/products/dr10.htm>. Luettu 11.9.2015

[31] Solunetti. Spektrofotometria. Verkkosivu

<http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/spektrofotometria/>. Luettu 12.9.2015

[32] Laitinen Risto & Toivonen Jukka, Yleinen ja epäorgaaninen kemia, Helsinki, Otatieto, 15.painos, 2003

[33] Antila Anna-Maija, Karppinen Maarit, Leskelä Markku, Mölsä Heini & Pohjakallio Maija, Tekniikan kemia, Helsinki, Edita, 2008, 10. painos

[34] Harris Daniel C., Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman and Company, 2010, 8. painos

[35] Mälkönen Pentti, Orgaaninen kemia, Helsinki, Otava, 8. painos, 1992

[36] Landgrebe John A., Theory and Practice in the Organic Laboratory, Thomson, 5. painos, 2005

[37] Lisäaineopas, Evira, Tuoteturvallisuusyksikkö, Elintarviketurvallisuusvirasto Evira, 2009

[38] Statham Bill, Hyvä paha lisäaine, Kustannusosakeyhtiö Nemo, 2006

[39] Food Engineering. Aspartame. Verkkosivu

<http://www.foodengineeringmag.com/articles/89664-another-look-at-aspartame>. Luettu 27.7.2015

[40] Toxicological evaluation of Certain Food additives, WHO Food additive Series, 16. painos, 1980

[41] Sigma-Aldrich. Acesulfame K. Verkkosivu

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/47134?lang=fi®ion=FI>. Luettu 8.8.2015

[42] Science Daily. Citric acid. Verkkosivu

http://www.sciencedaily.com/terms/citric_acid.htm. Luettu 21.8.2015

[43] PubChem. Citric acid. Verkkosivu

http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/citric_acid#section=Odor. Luettu 25.8.2015

[44] Nude nicotine. Citric acid. Verkkosivu

<http://www.nudenicotine.com/product/citric-acid-solutions-5-15/>. Luettu 20.8.2015

[45] Zumdahl Steven S. & Zumdahl Susan A., Chemistry, Brooks Cole, 8.painos, 2010

[46] Chemical of the week. Ethanol. Verkkosivu

<http://www.scifun.org/chemweek/pdf/ethanol.pdf>. Luettu 29.9.2015

[47] Phys.org. Ethanol. Verkkosivu

<http://phys.org/news/2014-12-pre-human-ancestors-metabolize-ethanol-humans.html>. Luettu 29.9.2015

[48] Lehtinen Anikó, Yksi olut, Helsinki, WSOY, 2014

[49] Panimoliitto. Siideri. Verkkosivu

<http://www.panimoliitto.fi/juomat/siiderit/historia/>. Luettu 3.10.2015

[50] KvantiMOTV. Varianssianalyysi. Verkkosivu

<http://www.fsd.uta.fi/menetelmaopetus/variassi/anova.html>. Luettu 1.10.2015

