

Antti Rautiainen

Johtokykymittauksen lämpötilakompensointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikka

Insinöörityö

24.5.2018

Tekijä Otsikko	Antti Rautiainen Johtokykymittauksen lämpötilakompensointi
Sivumäärä Aika	40 sivua + 2 liitettä 24.5.2018
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	
Ohjaajat	Toimitusjohtaja Juha Jääskeläinen Yliopettaja Kari Salmi
<p>Janesko Oy kehittää monimittausjärjestelmää. Mittaamalla johtokykyä ja taitekerrointa sekä lämpötilaa laskee järjestelmä kolmekomponenttisen liuoksen eri komponenttien pitoisuudet järjestelmän sisältämien mallien ja niiden liuoskohtaisten parametrien avulla.</p> <p>Opinnäytetyön tavoite oli tehdä tietyille liuksille mallit johtokyvyn lämpötilakompensointiin. Lisäksi tavoitteena oli tutkia menetelmiä ja suunnitella käytäntöjä myös muiden liuosten johtokyvyn lämpötilakompensaatiomallien parametrien laskemiseen ja hyvyyden arviointiin.</p> <p>Seoksen lämpötilakompensoitu johtokyky on yksi mittauksista, jonka käyttäjät haluavat saada järjestelmästä. Lämpötilakompensoitua johtokykyä käytetään myös myöhemmin välisuurena laskettaessa komponenttien pitoisuuksia.</p> <p>Yleensä johtokyvyn lämpötilakompensointi tehdään yksinkertaisella lineaarisella kertoimella, joka saadaan mittaamalla tunnetun standardin johtokyky kahdessa lämpötilassa ja laskemalla kompensointikerroin näiden avulla. Tällä tavalla tehty kompensointi antaa sitä virheellisemmän arvon, mitä kauempana referenssipisteistä mittaukset ovat.</p> <p>Johtokyvyn lämpötilakompensointiin voidaan käyttää myös liukselle ominaista kerrointa tai mallia. Tässä työssä pyritään tekemään mallit dekstroosi-natriumkloridiliukselle (infusioneste), $H_2SO_4+H_2O_2$- (DSP-), $NH_4OH+H_2O_2$- (SC-1-) ja $FeCl_3+HCl$-liuksille.</p> <p>Seoksille tehtiin koesuunnitelmat, joiden perusteella päätettiin pisteet, joissa johtokyky mitattiin eri lämpötiloissa. Koesuunnitelmat tehtiin siten, että aiemmin tehtyjä mittauksia pystyttiin käyttämään hyödyksi mahdollisimman hyvin. Lisäksi käytännön vaatimukset rajoittivat koesuunnitelmia joidenkin yhdisteiden tapauksissa.</p> <p>Koetulosten avulla tehtiin vaihtoehtoisia malleja ja laskettiin näiden parametrit. Käytökel-poisia malleja tarkasteltiin tarkemmin ja arvioitiin näiden toimivuutta ja tarkkuutta.</p>	
Avainsanat	Johtokyky, lämpötilakompensaatio, koesuunnitelma, liuos, malli

Author Title	Antti Rautiainen Temperature compensation of the conductivity measurement
Number of Pages Date	40 pages + 2 appendices 24 May 2018
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Professional Major	
Instructors	Juha Jääskeläinen, CEO Kari Salmi, Principal Lecturer
<p>Janesko Oy is developing a system for measuring concentrations from three component solutions by measuring conductivity, refraction index and temperature and calculating the concentrations of the components from these measurements using models in the system and solution-specific parameters.</p> <p>The aim of this thesis was to create a temperature compensation model of conductivity for certain solutions. An additional goal was to research methods and practices for later use in calculating parameters for the temperature compensation models of other solutions and in evaluating those models and parameters.</p> <p>The temperature-compensated conductivity is one of the measurements that the end users are interested in. It is also later used as a variable to compute the component concentrations in solutions being measured.</p> <p>Temperature compensation for conductivity is usually done by a simple linear coefficient. It is usually obtained by measuring the conductivity in a known standard in two different temperatures and calculating the coefficient. Temperature compensation with this method leads to greater error in conductivity the farther from reference points the measurements are made.</p> <p>For the temperature compensation of conductivity, a specific coefficient or model can also be used. In this project, an attempt was made to produce models for dextrose-saline (IV-solution), $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ (DSP), $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2$ (SC-1) and FeCl_3+HCl solutions.</p> <p>For each solution, experiments were designed while working within the constraints of practical limits and utilizing already completed measurements as efficiently as possible. Then for the chosen combinations of concentration, conductivity was measured across a range of temperatures.</p> <p>Using the results of the experiments models were made and parameters for those models were calculated. Viable models were examined further.</p>	
Keywords	conductivity, temperature compensation, test plan, solution, model

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Johtokyvyn mittaus	2
2.1	Johtokyky ja resistanssi	2
2.2	Johtokykymittauksen lämpötilakompensointi	3
3	Mitattaviin liuoksiin liittyvä taustateoria	5
3.1	Vetyperoksidin hajoaminen	6
3.2	Osmoottinen paine ja sen vaikutukset	7
4	Laitteisto ja mittaukset	8
4.1	Johtokyvyn mittaus	8
4.2	Koesuunnitelmat	11
4.3	Mittaukset ja laskut	21
5	Tulokset	28
5.1	SC-1-liuos	28
5.2	DSP-liuos	31
5.3	Dekstroosi-natriumkloridiliuos	33
5.4	Ferrikloridi-suolahappoliuos	34
6	Yhteenveto	37
	Lähteet	40

Liitteet

Liite 1. Johtokyvyn lämpötilakompensointimallien parametrit ja kuvaajat

Liite 2. R-ohjelmakoodi lämpötilakompensoinnin mallinnusta varten

Lyhenteet

CFE	Complete factorial experiment eli täysi faktoriaalinen koesuunnitelma. Nimitys jota käytetään täydellisestä N^K -koesuunnitelmasta.
DSP	Dilute Sulfuric Peroxide, laimea rikkihappo-vetyperoksidi. Rikkihapon ja vetyperoksidin seos, jota käytetään elektroniikkateollisuudessa piirilevyjen puhdistamiseen. Seosta kutsutaan myös pirajaliuokseksi.
MAE	Mean absolute error, keskimääräinen koevirhe. Tunnusluku joka kuvaa koesarjan virhettä.
PNS	Pienimmän neliösumman menetelmä. Matemaattisen optimoinnin menetelmä, jolla pyritään hakemaan paras sovite aineistolle.
RMSE	Root mean squared error, keskineliövirheen neliöjuuri. Tunnusluku, joka kuvaa koesarjan virhettä.
SC-1	Standard Clean 1, tunnetaan myös nimellä RCA-1 puhdistus, on piikiekkojen puhdistus menetelmän ensimmäinen vaihe.

1 Johdanto

Janesko Oy on K-Patents Oy:n tytäryhtiö, joka tekee K-patents Oy:lle tuotekehitystehtäviä. Näihin kuuluu sekä uusien mittalaitteiden ja mallien kehittämistä että mittatilaustyönä tehtyjä muutoksia nykyisiin tuotteisiin. K-patents on keskittynyt erilaisiin inline- ja online- prosessirefraktometreihin ja niiden käyttöön erilaisissa teollisuuden instrumentaatio- ja hallintatarpeissa. Inline-mittaukset ovat suoraan prosessissa tehtäviä mittauksia. Online-mittaukset taas ottavat jatkuvasti näytteitä prosessista. Näytteen analysoinnin jälkeen se palautetaan takaisin prosessiin. Molemmilla menetelmillä kerätään jatkuvaa ja lähes reaaliaikaista tai reaaliaikaista mittausdataa, jota käytetään suoraan prosessin valvontaan ja säätöön.

Tämä insinöörityö liittyy projektiin, jossa pyritään valmistamaan uudentyyppinen monimittauslaite. Monimittauslaitteeseen voidaan kytkeä refraktometri ja muita mittauksia. Monimittauslaitteeseen voidaan asentaa ohjelmistoja erilaisia mittaus- ja laskentatoimintoja varten. Ohjelmisto hyödyntää refraktometrissä saatua taitekerrointa sekä toisesta mittauksesta saatua johtokykyä. Lisäksi refraktometrissä ja johtokykymittarissa on molemmissa anturit lämpötilamittausta varten. Ohjelmisto käyttää näitä mittauksia laskemaan kolmekomponenttisen liuoksen kahden komponentin pitoisuudet. Kolmantena komponenttina on mukana yleensä vesi. Johtokyvyn sijaan myös joku muu inline-/online-mittaus voitaisiin valita toiseksi mittaukseksi.

Johtokyvyn lämpötilakompensointimalli on monimittausjärjestelmäprojektin osa-alue, johon tässä työssä keskitytään. Saatuja tuloksia käytetään hyväksi myös projektin muissa osa-alueissa. Se on myös yksi suureista, jonka käyttäjät haluavat monimittauslaitteen laskevan.

Eri kolmikomponenttisten yhdisteiden johtokyky käyttäytyy eri tavalla lämpötilan muutoksen suhteen ja komponenttien keskinäisellä suhteella voi myös olla vaikutusta siihen miten lämpötila vaikuttaa johtokykyyn. Tarkoituksena on tehdä malli ja laskea kertoimet johtokyvyn lämpötilakompensaatiota varten. Mallin osalta pitää myös selvittää millä lämpötila-alueella ja komponenttien pitoisuusalueilla voidaan johtokyvyn lämpötilakompensaatio laskea riittävän tarkasti.

Selvittämällä lämpötilakompensaatiomallin lämpötila-alueen rajat ja komponenttien pitoisuuksien rajat voidaan selvittää myös monimittausmallin toiminta-alueen rajoja kokonaisuutena.

Neljän kolmekomponenttisen seoksen dekstroosi-natriumkloridiliuoksen (infuusioneste), $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2^-$ (DSP-), $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2^-$ (SC-1-) ja FeCl_3+HCl -liuosten johtokyvyn lämpötilakompensaatiomalli ja -parametrit pyrittiin laskemaan tehtyjen mittausten avulla. Kaikissa mallinnettavissa liuoksissa kolmantena komponenttina on vesi.

2 Johtokyvyn mittausta

2.1 Johtokyky ja resistanssi

Nesteen johtokyky kuvaa liuoksen kykyä johtaa sähkövirtaa. Se on riippuvainen useista tekijöistä kuten pitoisuudesta, lämpötilasta, ionien liikkuvuudesta ja varauksesta. Liuoksen lämpötilan noustessa ionien liikkuvuus lisääntyy johtaen johtokyvyn nousuun. Jotta johtokyky mittaukset olisivat vertailukelpoisia keskenään, ne on tapana ilmoittaa referenssilämpötilassa, joka on yleisimmin 20 °C tai 25 °C. [1, s. 1.]

Johtokykymittaus on epäspesifinen. Se ei siis erottele liuoksessa olevia ioneja vaan se antaa tuloksen, joka johtuu kaikkien läsnä olevien ionien yhteisvaikuksesta. K-patentsin monimittauslaite käyttääkin johtokykyä ja taitekerrointa yhdessä liuoksessa olevien yhdisteiden pitoisuuksien laskemiseen.

Johtokyvyn määrittämisessä kytketään kahden elektrolyytissä olevan elektrodin välille vaihtojännite ja mitataan johtokykykennossa kulkeva virta. Jännitteen ja virran suhde on väliaineen resistanssi.

$$R = \frac{U}{I}, \text{ jossa} \tag{1}$$

R on resistanssi (Ω)

U on jännite (V)

I on virta (A).

Elektrodien välillä kulkeva virta riippuu myös elektrodien välisestä etäisyydestä, niiden pinta-alasta ja ns. kennovakiosta, joka kuvaa elektrodien etäisyyden suhdetta niiden pinta-alaan. Kennovakio on yleensä välillä $0,01 \dots 50 \text{ cm}^{-1}$. Yleensä kennovakio määrittelyyn käyttäen standardielektrolyyttiä, jonka resistiivisyys tunnetaan. Kennovakiosta ja resistanssista voidaan laskea resistiivisyys, joka on samalla johtokyvyn eli konduktiivisuuden käänteisarvo.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{C}{R}, \text{ jossa} \quad (2)$$

κ on liuoksen johtokyky (S/m)

ρ on liuoksen resistiivisyys (Ω/m)

C on elektrodien kennovakio (m^{-1}).

[2, s. 7–8, 20.]

2.2 Johtokykymittauksen lämpötilakompensointi

Lämpötila vaikuttaa merkittävästi useimpien liuosten johtokykyyn. Lämpötilan nostaminen vaikuttaa liuokseen laskemalla sen viskositeettiä sekä lisäämällä siihen liuenneiden ionien liikkuvuutta. Lämpötilan noustessa myös ionien määrä liuoksessa voi kasvaa liuoksen molekyylien dissosiaation eli hajoamisen vuoksi. Liuoksen johtokyky taas on riippuvainen näistä tekijöistä, joten liuoksen lämpötilan nousu johtaa myös sen johtokyvyn kasvamiseen. Jotta johtokykymittauksia voidaan vertailla keskenään, on ne tehtävä samassa referenssilämpötilassa tai niiden tulokset täytyy kompensoida johonkin referenssilämpötilaan. Yleisimmät referenssilämpötilat ovat $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ja $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Mittaus-tilanteessa lämpötilan säätäminen on kuitenkin joskus vaikeaa tai jopa mahdotonta. Lämpötilakompensoinnin avulla on näissäkin tapauksissa mahdollista saada vertailukelpoisia tuloksia. [3, s. 1.]

Yleisin ja yksinkertaisin tapa kompensoida lämpötilan vaikutus johtokykyyn on käyttää yksinkertaista lineaarista korjauskerrointa. Monet perustason johtokykymittarit tarjoavat yksinkertaisen lämpötilakompensaation sisäänrakennettuna. Usein kuitenkin vain kiinteällä kertoimella esimerkiksi $2 \text{ } \%/^\circ\text{C}$, joka vastaa yleisimpiä mitattuja laimeita suoloja. Tämä on melko epätarkka tapa laskea lämpötilakompensaatio. Tavan epätarkkuus

korostuu vielä lisää, jos mittauslämpötila eroaa huomattavasti referenssilämpötilasta tai liuos on väkevämpi. [3, s. 4.]

Tarkempaa on käyttää jokaiselle liukselle sen omaa laskettua johtokykykerrointa. Keskitason johtokykymittareihin voidaan syöttää omat kertoimet eri mittauksia varten. Nämä kertoimet saadaan mittaamalla johtokyvyltään tunnetun liuoksen johtokyky kahdessa eri lämpötilassa ja laskemalla mittaustulosten avulla kompensatiokerroin α_{TR} ($\%/^{\circ}\text{C}$) kaava 3. Tunnettuina liuksina käytetään yleensä standardiliuoksia, joita on saatavilla valmiina useita erilaisia. Kaavasta 3 saadaan johdettua myös kaava 4, jolla voidaan lineaarisen kompensatiokertoimen ja mittauslämpötilan avulla laskea referenssilämpötilaan kompensoitu johtokyky κ_{TR} .

$$\alpha_{TR} = \frac{1}{\kappa_{TR}} \cdot \frac{(\kappa_T - \kappa_{TR})}{T - TR} \cdot 100, \text{ jossa} \quad (3)$$

κ_T on johtokyky lämpötilassa T, usein 0°C tai oletettu mittausalueen alaraja

κ_{TR} on johtokyky lämpötilassa TR, haluttu referenssilämpötila usein 25°C tai 20°C .

$$\kappa_{TR} = \frac{\kappa_T}{1 + \left(\frac{\alpha_{TR}}{100}\right) \cdot (T - TR)}, \text{ jossa} \quad (4)$$

α_{TR} on kaavan 3 avulla laskettu johtokyvyn lineaarinen kompensatio ($\%/^{\circ}\text{C}$)

κ_T on johtokyky lämpötilassa T, kompensoimattoman johtokyvyn mittauslämpötila.

[3, s. 2–4.]

Kehittyneimmät mittauslaitteet tai -järjestelmät pystyvät käyttämään epälineaarista johtokyvyn lämpötilakompensatiota. Tämä on tarkin tapa laskea johtokyvyn lämpötilakompensoitu arvo. Se ei kuitenkaan tarkoita, että tällä tavalla lasketulla kompensoidun arvon mittausvirhe olisi automaattisesti pienempi kuin lineaarisen kompensaaation. Tämä pitää paikkansa vain silloin, kun kompensatiodata tai -malli on riittävän hyvä kuvaamaan lämpötilan vaikutusta näytteen johtokykyyn. Näissä mittauslaitteissa tai -järjestelmissä data lämpötilakompensaaation laskemiseen on syötetty ennen mittauksia.

[3, s. 3–4.]

Mittauslaite tai -järjestelmä pystyy laskemaan kompensatiokertoimet automaattisesti kalibroituvaiheessa tekemällä riittävän määrän mittauksia käyttäen liuosta, jonka johtokyky on tunnettu. Näiden mittauspisteiden välille laite tai järjestelmä laskee lineaariset kertoimet, joita se käyttää sitten lämpötilan kompensoimiseen kullakin lämpötila välillä. Tunnettujen liuosten kohdalla välit ja kertoimet voi olla syötetty laitteeseen tai järjestelmään jo valmiiksi ja ne täytyy vain hakea tietokannasta ennen mittauksia. Johtokyvyn lämpötilakompensaatio voi olla syötetty myös kompensatiomallina eli yhtälönä ja sen kertoimina. Tällöin se on lähes aina laskettu ennakkoon ja syötetty valmiiksi. [3, s. 4.]

Lämpötilakompensoitu johtokyky voidaan laskea myös käsin tai tietokoneella käyttäen vastaavaa yhtälöä ja sen kertoimia yksinkertaisimmillaan syöttämällä yhtälön arvoiksi kompensoimaton mittatulos ja sen mittauslämpötila.

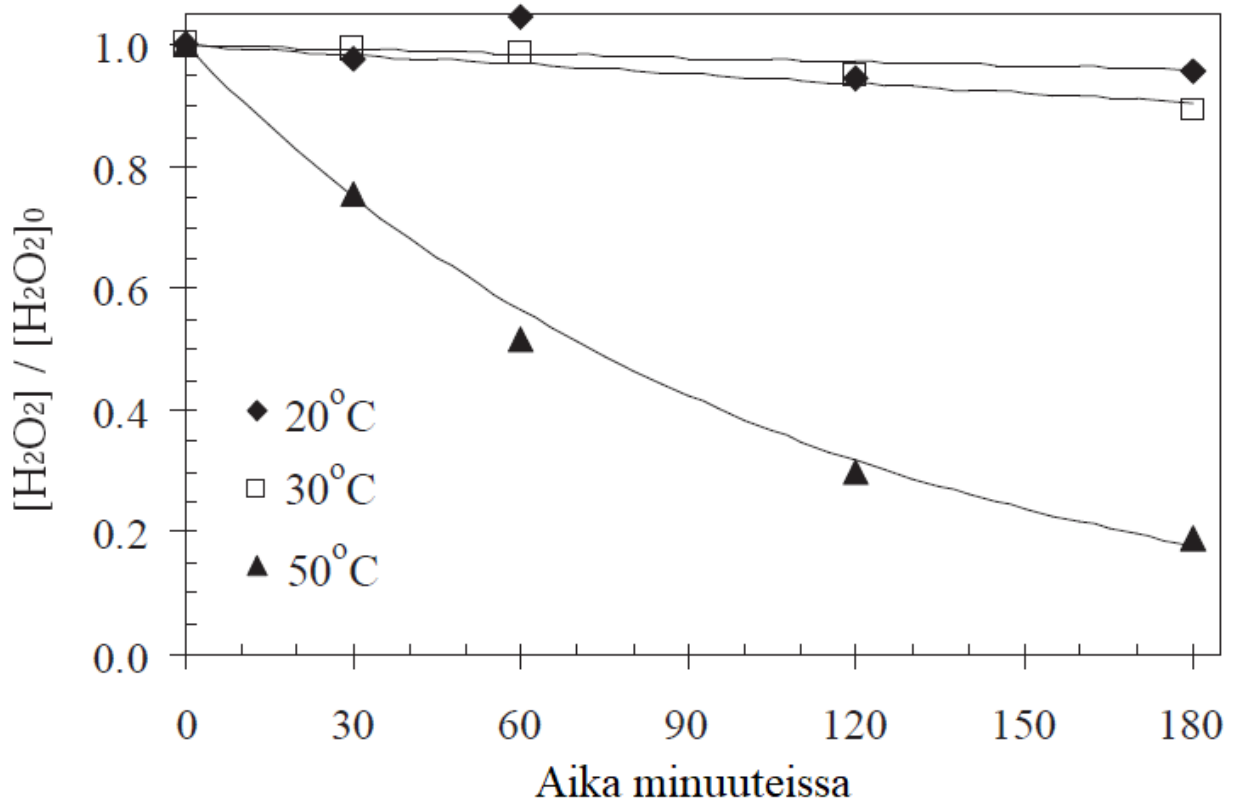
3 Mitattaviin liuoksiin liittyvä taustateoria

Kaikissa mitattavissa liuoksissa on kolmantena komponenttina vesi. Mittaukset on parametrisoitu siten, että puhdas vesi toimii nollapisteenä ja ei vaikuta mittaustuloksiin. Puhtaan veden määrä ei myöskään ole mittausten kannalta kiinnostava. Monimittauslaitteen periaate vaatii sen, että mitattavat aineet vaikuttavat käytettyihin mittauksiin eri tavalla. Johtokyky on valittu toiseksi mittaukseksi taitekertoimen rinnalle, koska se on yksinkertainen toteuttaa ja sen vaste mitattavien aineiden pitoisuuteen on riittävän erilainen kuin taitekertoimen. Täten voidaan laskea molempien kiinnostuksen kohteena olevien komponenttien pitoisuudet. Jos mittausten vasteet komponenttien pitoisuuden muutoksen ovat liian samankaltaiset, ne sekoittuvat keskenään eikä aineiden pitoisuuksien vaikutusta mittaustuloksiin voida erottaa toisistaan.

Kaikissa tutkittavissa liuoksissa oli myös omat erikoisuutensa, jotka vaikuttivat kokeiden suunnitteluun. Nämä ominaisuudet täytyi ottaa huomioon mittauksia tehdessä ja suunnitellessa. Toisaalta nämä ominaisuudet saatettiin joissain tapauksissa havaita vasta kokeita tehdessä. Nuo ominaisuudet olisivat voineet vaikuttaa saatuihin tuloksiin, jos niitä ei olisi huomioitu myöhemmin malleja tehdessä esimerkiksi rajaamalla mallin aluetta.

3.1 Vetyperoksidin hajoaminen

Vetyperoksidi on epästabiili yhdiste, joka hajoaa itsestään vedeksi ja hapeksi. Tämä hajoaminen on kuitenkin erittäin hidasta. Lämpötilan nostaminen ja jotkut katalyytit nopeuttavat huomattavasti vetyperoksidin hajoamista. Vetyperoksidin hajoaminen ajan suhteen nopeutuu huomattavasti lämpötilan funktiona. Varsinkin 50 °C:n lämpötilassa on vetyperoksidin hajoaminen huomattavasti nopeampaa. Tällöin jopa n. 20 % alkupe-
räisestä vetyperoksidista saattaa hajota 30 minuutin aikana. Kuvassa 1 on esitetty vetyperoksidin hajoamisnopeus eri lämpötiloissa.



Kuva 1. Vetyperoksidin 800 mg/l hajoamisnopeus lämpötiloissa 20°C, 30°C ja 50°C [4, s. 614].

Kuvan 1 tapauksessa vetyperoksidin alkukonsentraatio $[H_2O_2]$ oli 800 mg/l ja mittaukset suoritettiin 20, 30 ja 50 °C:n lämpötiloissa.

Ratkaisemalla aktivointi energia Arrheniuksen yhtälöstä saatiin tulokseksi $E_a=93,2$ kJ/mol ja voitiin laskea, että lämpötilan nostaminen kymmellä asteella kolmestakymmenestä celsiussesta neljäänkymmeneen celsius asteeseen nousee vetyperoksidin hajoamisnopeus 3,3 kertaiseksi [4, s. 614–615].

Arrheniuksen yhtälön mukaan saadaan vetyperoksidin hajoamisen aktivointienergia.

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \text{ jossa} \quad (5)$$

k_1 on reaktionopeus vakio, ensimmäisen kertaluvun (min^{-1})

T on lämpötila (K)

R on yleinen kaasuvakio 8,3144 J/(K·mol)

E_a on aktivointienergia (J/mol)

A on taajustekijä (min^{-1})

Sekä kuvan 1 kuvaaja 50 °C:n lämpötilassa, että Arrheniuksen yhtälöllä laskettu arvio lämpötilan vaikutuksesta antaa riittävän syyn uskoa lämpötilan nousemisen nopeuttavan vetyperoksidin hajoamista. Tästä johtuen vetyperoksidin konsentraatio laskee korkeissa lämpötiloissa nopeasti. Tehdyt johtokyky mittaukset kestivät melko pitkään. Mittaukset kestivät yhdestä tunnista jopa neljään tuntiin. Tästä syystä todellinen konsentraatio on voinut vetyperoksidin hajoamisen takia laskea huomattavasti tunnetusta alkukonsentraatiosta. Täten alkukonsentraation käyttö laskelmissa vetyperoksidin konsentraationa korkeissa lämpötiloissa tehdyissä mittauksissa johtaisi merkittäviin virheisiin laskelmissa. [4, s. 614–615.]

3.2 Osmoottinen paine ja sen vaikutukset

Osmoottinen paine kuvaa painetta, jonka osmoottisten molekyylien pitoisuusero puoliläpäisevän kalvon eri puolilla aiheuttaa. Osmoottiset molekyylit ovat molekyylejä, jotka eivät kokonsa vuoksi pysty läpäisemään puoliläpäisevää kalvoa. [5, s. 929.]

Osmolariteetti kuvaa liuoksen osmoottisten molekyylien moolimäärää litrassa. Dekstroosinatriumkloridiliuoksen osmolariteetti voidaan arvioida stoikiometrisesti melko tarkasti. Voidaan olettaa, että dekstroosi, joka pysyy nesteeseen liuetessaan yhtenä molekyylinä, tuottaa moolia kohden vain yhden moolin osmolariteettiin vaikuttavia molekyylejä. Toisaalta natriumkloridi, joka on ioniyhdiste, liukenee veteen muodostaen kaksi ionia $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$. Täten jokaista natriumkloridimoolia kohden syntyy kaksi moolia osmolariteettiin vaikuttavia ioneja. [5, s. 932.]

Ihmisen ruumiinpainosta veden osuus on 45-60 %. Vesi kulkee melko vapaasti ihmisen solukalvojen läpi. Veteen liuenneet aineet eivät kuitenkaan pysty läpäisemään niitä samalla tavalla. Tästä johtuen ihmisen kehossa olevat nesteet voidaan jakaa koostumuksen ja sijainnin mukaan ryhmiin. Solunsisäiset nesteet ovat suurin ryhmä, niiden osuus on 30-40 % ruumiin painosta. Solunulkoisten nesteiden osuus on taas 20-25 %. Solunulkoiset nesteet voidaan jakaa vielä pienempiin ryhmiin niiden sijainnin ja funktion suhteen. [5, s. 929.]

Ihmisruumiin sisällä veden liikkuminen näiden liuosten välillä tapahtuu enimmäkseen osmoosin ja suodattumisen vaikutuksesta. Ihmisen kudospainon ja verenesteen eli plasman normaali osmolariteetti on n. 300 mOsmol/l. Osmoottisten partikkeleiden osuus voidaan suhteuttaa tilavuuden sijasta myös painoon. Silloin puhutaan osmolaliteetista, plasman tapauksessa osmolaliteetti on n. 270-290 mOsmol/kg. [5, s. 932.]

Liuosta, jonka osmolaliteetti on lähellä plasman osmolaliteettiä, kutsutaan isotoniseksi. Yleisesti infuusionesteenä käytetty fysiologinen suolaliuos, jonka natriumkloridipitoisuus on 0,9 % ja glukoosi- tai dekstroosipitoisuus on 5 %, on isotoninen. Liuosta, jonka osmolaliteetti on suurempi, kuin plasman kutsutaan hypertoniseksi. Plasmaa pienempi osmolaliteettista liuosta taas kutsutaan hypotoniseksi. Plasmaan verrattuna reilusti hypertoninen liuos eli liuos, jonka osmolariteetti on n. 600 mOsmol/l, voi vaurioittaa verisuonia ja soluja. Myös hypotoniset liuokset kuten puhdas vesi voivat aiheuttaa vaurioita ihmisen elimistössä. Tämä asettaa rajat infuusionesteen, joka injektoidaan suoraan verenkiertoon, dekstroosin ja natriumkloridin yhteenlasketulle määrälle. [5, s. 933.]

4 Laitteisto ja mittaukset

4.1 Johtokyvyn mittaaminen

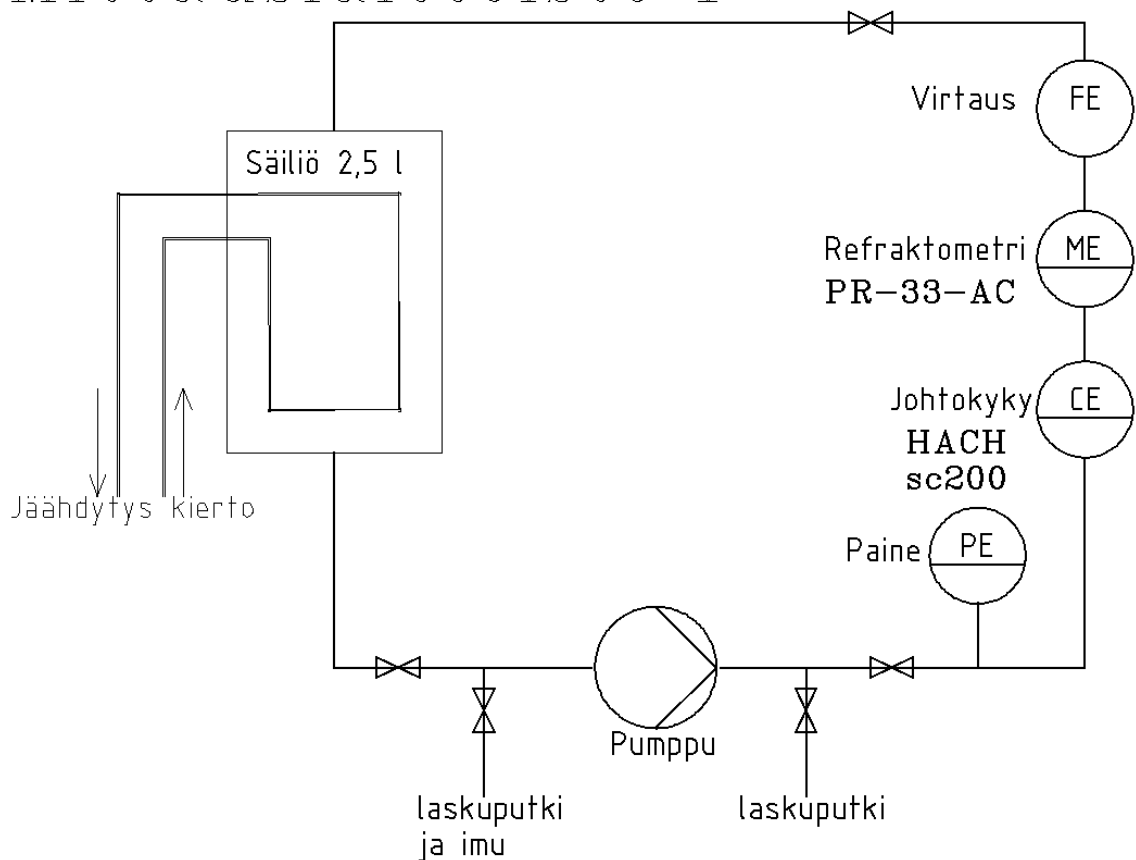
Tutkittujen liuosten johtokyky mitattiin käyttäen laitteistoa, josta myöhemmin käytetään lyhyemmin nimeä laitteisto 1. Poikkeuksena on dekstroosi-natriumkloridiliuos, jonka mittaamiseen käytettyä eri laitteistoa kutsutaan myöhemmin nimellä laitteisto 2. Näiden laitteistojen PI-kaaviot on esitetty kuvissa 2 ja 3. Molemmilla laitteistolla mitattavaa nestevirtausta pystyttiin jäähdyttämään ja lämmittämään. Kaikki mittaukset suoritettiin lämpötilaa muutettaessa 18...60 °C välillä 0,01 °C:n askelin. Käytännön syistä lämpötila-alue vaihteli hieman mittaussarjojen välillä. Lisäksi joidenkin liuosten kohdalla mittaus-

aluetta rajattiin koesuunnitelmassa taustatietojen, aiempien mittausten ja teorian perusteella. Näissä tapauksissa uusia mittauksia ei tehty yhtä suurella mittausalueella, eikä vanhoista mittauksista käytetty koko mittausaluetta mallin parametrien laskemiseen.

Data kerättiin 0,1 sekunnin mittausvälein ja tallennettiin tietokoneelle. Tallennettua dataa käsiteltiin Excelillä. Data muokattiin taulukkomuotoon ja tallennettiin tiedostoiksi joista R-ohjelma luki ne käsittelyä ja laskentaa varten. Kerätystä datasta ja sen avulla R-ohjelmalla lasketusta datasta piirrettiin Excelillä ja R-ohjelmalla kuvaajia, joita käytettiin saatujen mallien vertailuun ja arviointiin. Lisäksi R-ohjelmalla laskettiin mallien tunnuslukuja kuten RMSE eli keskineliövirheen neliöjuuri sekä MAE eli keskimääräinen absoluuttinen koevirhe. Nämä termit ja niiden laskeminen käsitellään tarkemmin omassa osuudessaan.

Laitteisto 1

Mittauslaitteisto 1

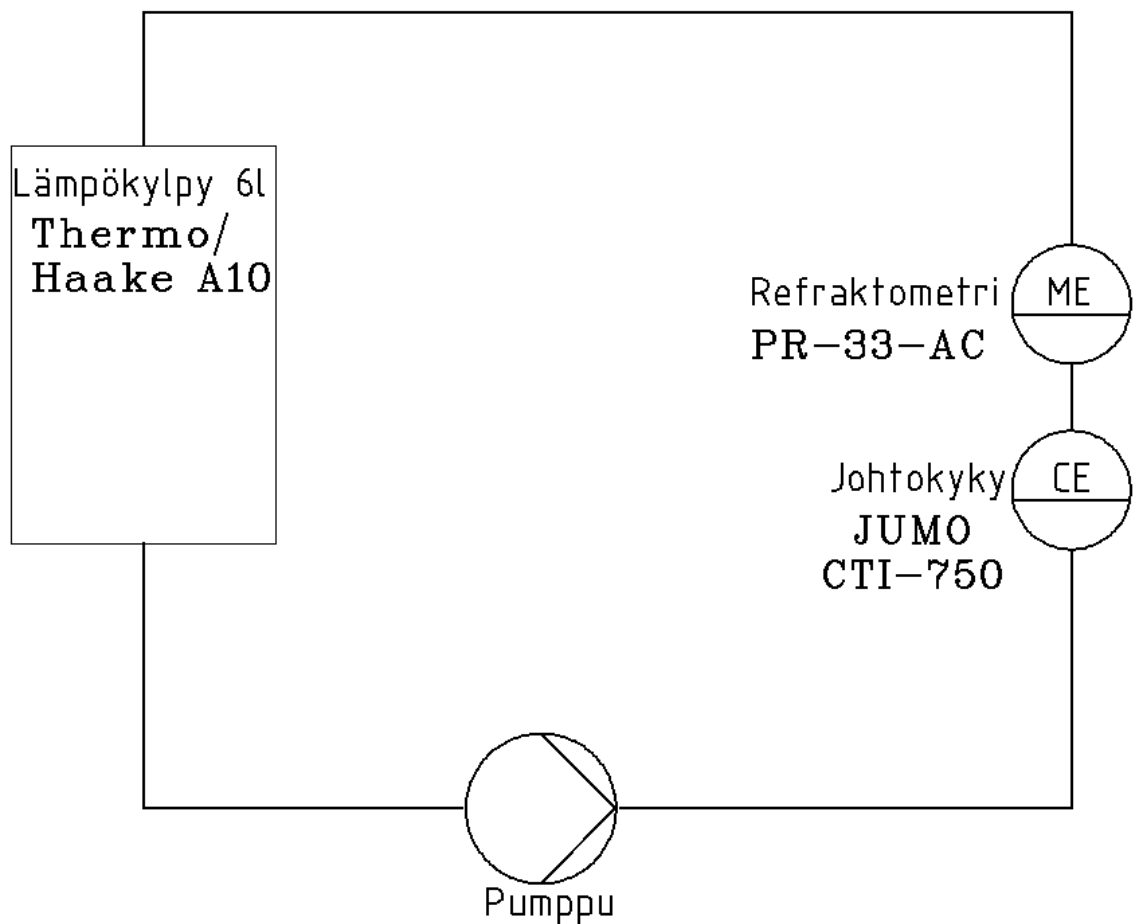


Kuva 2. PI-kaavio liuosten johtokykymittauksiin käytetystä laitteistosta.

Suurin osa mittauksista tehtiin kiinteällä mittauslaitteistolla, jossa on vesikierrolla lämpötilasäädettävä 2,5 litran näytesäiliö. Lämpötilaa säädettiin mittauksissa 13...70 °C:n välillä. Tutkittava aine kierrätetään lämmönsäädön kautta koko mittauslaitteiston läpi. Refraktometrinä mittauksissa toimii K-Patents Oy:n valmistama PR-33-AC refraktometri, jolla mitataan taitekerroin monimittausta varten. Johtokyky mitattiin käyttäen HACH sc200-kontrolleriin asennettua johtokykymoduulia. Tällä moduulilla johtokykymittauksen arvioitu suhteellinen mittausvirhe on $\leq \pm 0,5 \%$ koko mittausalasta.

Laitteisto 2

Mittauslaitteisto 2



Kuva 3. PI-kaavio dekstroosi-natriumkloridiliuoksen johtokykymittauksiin käytetystä laitteistosta.

Dekstroosi-natriumkloridiliuoksen mittaukset tehtiin liuoksen käsittelyyn liittyvien hygieniavaatimusten takia eri mittauslaitteistolla. Liuoksen lämpötila säädettiin Thermo/HAAKE A10-lämpökylvyn avulla. Sen tilavuus on 6 litraa ja sen lämpötila on säädettävissä -10...100 °C:n välillä 0,02 °C:n tarkkuudella.

Käytännössä lämpötilaa säädettiin välillä 19...31 °C. Tutkittava aine kierrätetään mittauslaitteiston läpi. Refraktometrinä toimii PR-33-AC-refraktometri, jolla mitattiin taitekerroin monimittausta varten. Johtokyky mitattiin käyttäen Jumo CTI-750-johtokykymittaria. Myös tämän johtokykymittarin arvioitu suhteellinen mittausvirhe on $\leq \pm 0,5$ % koko mittausalasta.

4.2 Koesuunnitelmat

Kokeet vaativat aikaa sekä työtä valmistelujen ja analyysien muodossa. Lisäksi usein vaaditaan myös investointeja laitteisiin ja reagensseihin. Tämän takia ei ole yhdentekevää, mitä kokeita päätetään tehdä. Voidaankin sanoa, että koesuunnittelun pohjimmainen idea on tuottaa maksimi määrä informaatiota minimaalisella määrällä kokeita. Koesuunnittelulla pyritään siis etukäteen päättämään mitkä kokeet on tehtävä, jotta saataisiin kaikki kiinnostavat tiedot, kuitenkin tekemättä tarpeettomia kokeita. Kokeiden suunnittelu on siis hyödyllistä, sillä se vähentää tarvittavien kokeiden määrää ja täten myös niihin tarvittavia resursseja. Koesuunnittelun matemaattisten menetelmien avulla voidaan prosessista tehdyn mallin luonnetta tutkia tilastollisesti, mikä mahdollistaa mallin luotettavuuden arvioimisen ja koevirheen laskemisen [6, s. 371.]

Jo ennen koesuunnitelman tekemistä tai viimeistään sen yhteydessä on hyvä tutustua tutkittavan ilmiön teoriaan. Tällöin voidaan jo alustavasti päätellä, mitä kokeissa pitäisi tapahtua ja minkä suuntaisia tuloksia pitäisi saada. Lisäksi myös erilaisia virhelähteitä voidaan ottaa huomioon jo ennakkoon. Tämän jälkeen voidaan verrata saatuja tuloksia hypoteesiin ja tarvittaessa korjata teoreettista mallia uusien tietojen avulla. Tässä vaiheessa myös koesuunnitelmaa voi joutua muokkaamaan. Silloin kun kokeet ja niihin liittyvät mittaukset on suunniteltu ja dokumentoitu hyvin, on myöhemmin myös helpompi tarvittaessa toistaa mittaukset tai laajentaa niitä.

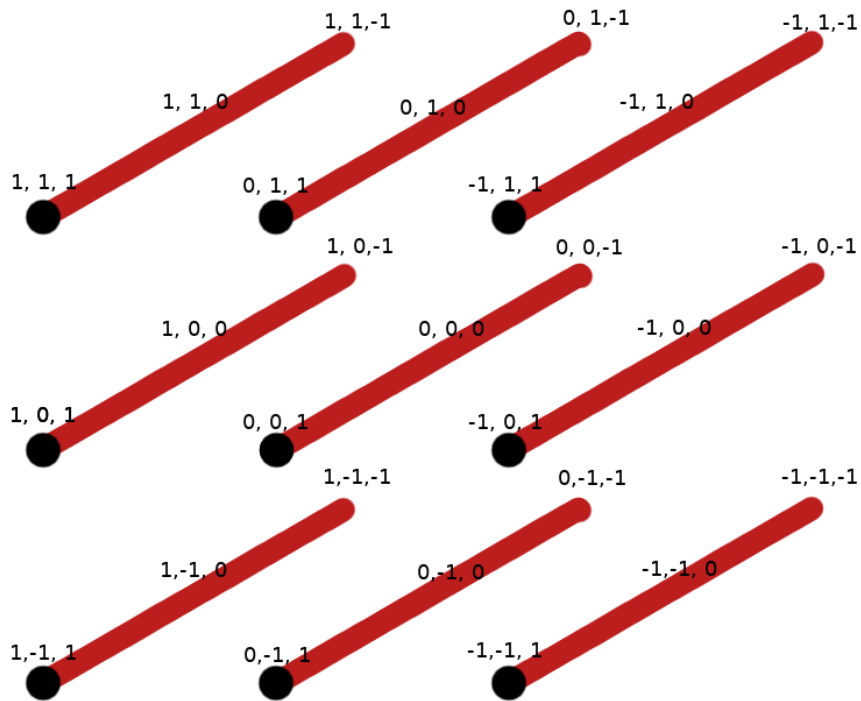
Koesuunnitelmaa tehdessä täytyy tuntea tutkittavat muuttujat. Koesuunnittelussa näitä muuttujia kutsutaan faktoreiksi ja ne sisältävät teoriassa kaikki kokeen olosuhteet. Fak-

toreita muuttamalla saatua muutosta prosessin lopputulokseen kutsutaan koesuunnittelussa vasteeksi. Käytännössä tutkittavat faktorit rajataan sellaisiin muuttujiin, joihin voidaan vaikuttaa ja joiden vaikutusta vasteeseen voidaan mitata. [6, s. 371.]

Koesuunnitelmista tehtiin sellaiset, että regressioanalyysin avulla voitaisiin kokeilla kerätyistä mittaustuloksista laskea parametrit mallille, joka kuvaa lämpötilan T ja johtokyvyn κ avulla lämpötilakompensoidun johtokyvyn κ_{20} referenssi lämpötilassa 20 °C. Itse koesuunnitelmassa johtokyky on vasteena ja faktoreina ovat kolmekomponenttiliuoksen ei vesi komponenttien A ja B pitoisuudet sekä lämpötila.

Koesuunnitelmaa tehtäessä koepisteet annetaan yleensä koodatuissa yksiköissä -1,1, joista -1 tarkoittaa alarajaa ja 1 ylärajaa. Näitä rajoja kutsutaan koesuunnittelussa tasoiksi. Testejä tehtäessä lasketaan koodatut yksiköt auki takaisin todellisiksi yksiköiksi. Komponenttien pitoisuuden suhteen koesuunnitelmat toteutettiin CFE-koesuunnitelmina eli täysinä faktoriaalisina koesuunnitelmina. CFE-koesuunnitelmista käytetään myös merkintää N^k -koesuunnitelma, jossa N on kokeen tasojen määrä yleensä 2 ja k on faktorien määrä. Kolmikomponenttiseoksen komponenttien A ja B suhteen kokeet tehtiin kahdella eri tasolla, kuten olisi tehty 2^k -koesuunnitelman kokeissa eli koodatuissa yksiköissä tasoilla 1 ja -1. Lisäksi tehtiin koe keskipisteessä eli keskellä A ja B komponenttien ylärajaa ja alarajaa eli koodatuissa yksiköissä koepisteessä 0. Sitten tehtiin vielä aksiaalikoheet, joissa yksi muuttuja saa koodatuissa yksiköissä arvon α tai $-\alpha$, muiden muuttujien saadessa arvon 0. Tässä tapauksessa aksiaalien koodatuiksi arvoiksi päätettiin $\alpha=1$. Keskipisteellä ja aksiaalikojeilla laajennetun koesuunnitelman avulla voidaan tutkia faktorien yhdysvaikutuksia ja mallin kaareutumista. [6 s. 371–372, 379–386.]

Kolmannen faktorin eli lämpötilan koepisteet kattavat tässä suunnitelmassa normaalista CFE-suunnitelmasta poiketen kuitenkin koko lämpötila alueen eli koodattuina yksiköinä kaikki T :n pisteet välillä -1...1 havainnollistettu kuvassa 4.



Kuva 4. Laajennettu CFE-koesuunnitelma jossa c_A , c_B ja T ovat koodatuissa yksiköissä, ja joissa T :n koepisteet kattavat kaikki lämpötilat koodattujen pisteiden -1 ja 1 välillä.

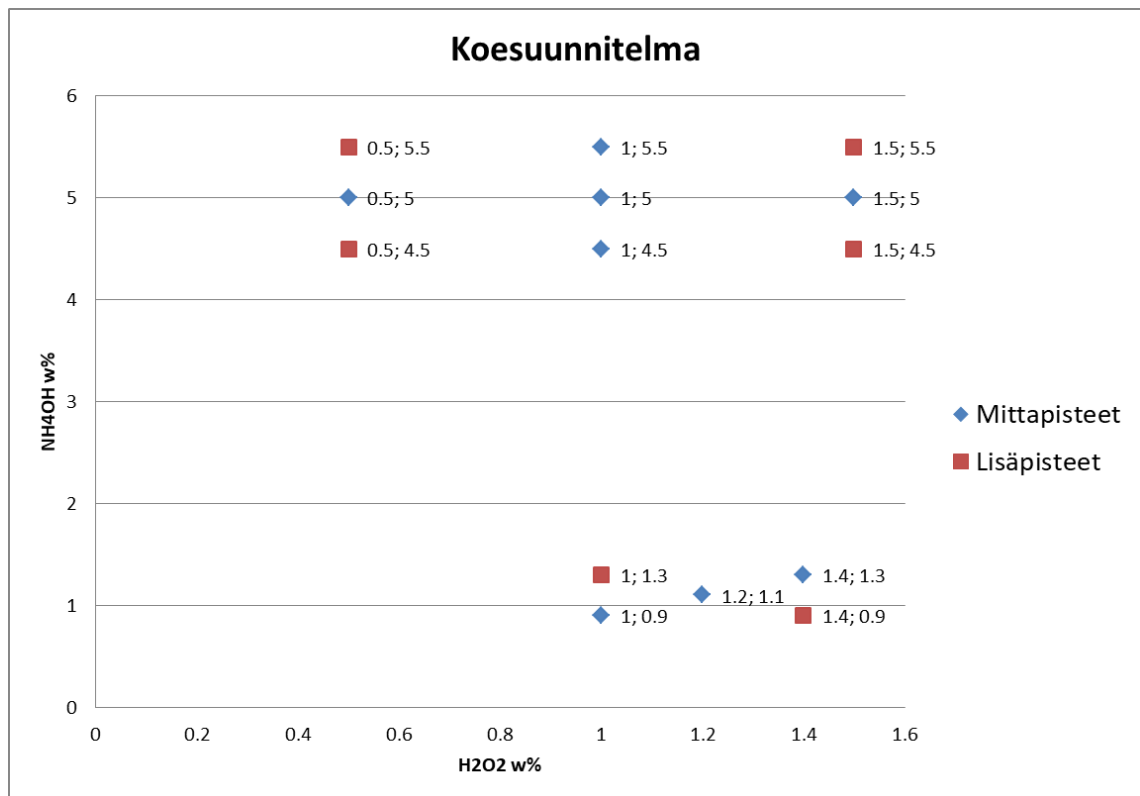
Kaikille neljälle liuokselle tehtiin omat koesuunnitelmansa taustatietojen ja teorian sekä vanhojen mittausten perusteella siten että, vanhojen mittauspisteiden tuloksia tulitisiin käyttämään koesuunnitelmien osana mahdollisimman kattavasti. Tässä vaiheessa pyrittiin tarkastamaan myös vanhojen mittaustulosten laatu ja jo saatujen tulosten ja taustalla olevan teorian takia rajattiin SC-1-liuoksen ($H_2O_2 + NH_4OH$) mittausaluetta lämpötilan suhteen.

Koesuunnitelma SC-1-liuos ($H_2O_2 + NH_4OH$)

Tässä työssä kutsutaan SC-1 liuoksen nimellä liuosta, jota käytetään piikiekkojen puhdistusmenetelmän standard clean 1, joka tunnetaan myös nimellä RCA-1 puhdistus, ensimmäisessä vaiheessa. Tässä vaiheessa poistetaan orgaaniset materiaalit ja hiukaset kiekon pinnasta. Liuoksessa on 6 osaa ionivaihdettua vettä ja 1 osa vetyperoksidin 30-prosenttista vesiliuosta ja 1 osa 29-painoprosenttista ammoniakki vettä. Liuosten tarkoissa koostumuksissa on jonkin verran vaihtelua.

Koesuunnitelmaa päätettiin aiemmin tehdyistä mittapisteistä laajentaa neljällä uudella mittaussarjalla koealueen pitoisuus pisteen (5 % NH_4OH ; 1 % H_2O_2 1 %) ympärille ak-siaali- ja keskipistekokeilla laajennettu 2^3 -koesuunnitelma. Lämpötilan mittauspisteiden ollessa 18...40 °C:n välillä 0,01 °C:n välein. Näitä koesuunnitelman pisteitä kutsutaan tässä työssä myöhemmin alueeksi 1 ja ne on esitetty kuvassa 5.

Lisäksi koealueen pitoisuus pisteen (1,2 % NH_4OH ; 1,1 % H_2O_2) ympärille muodostettiin kahdella uudella mittauksella 2^3 -koesuunnitelma keskipiste kokeella laajennettuna. Lämpötilan mittauspisteet olivat 18...40 °C välillä 0,01 °C:n välein. Näitä mittauspisteitä kutsutaan myöhemmin alueeksi 2. Alueen 2 pisteet on myös esitetty kuvassa 5. Lämpötilan suhteen koesuunnitelman koepisteet ovat kuten kuvassa 4 on aiemmin esitetty.

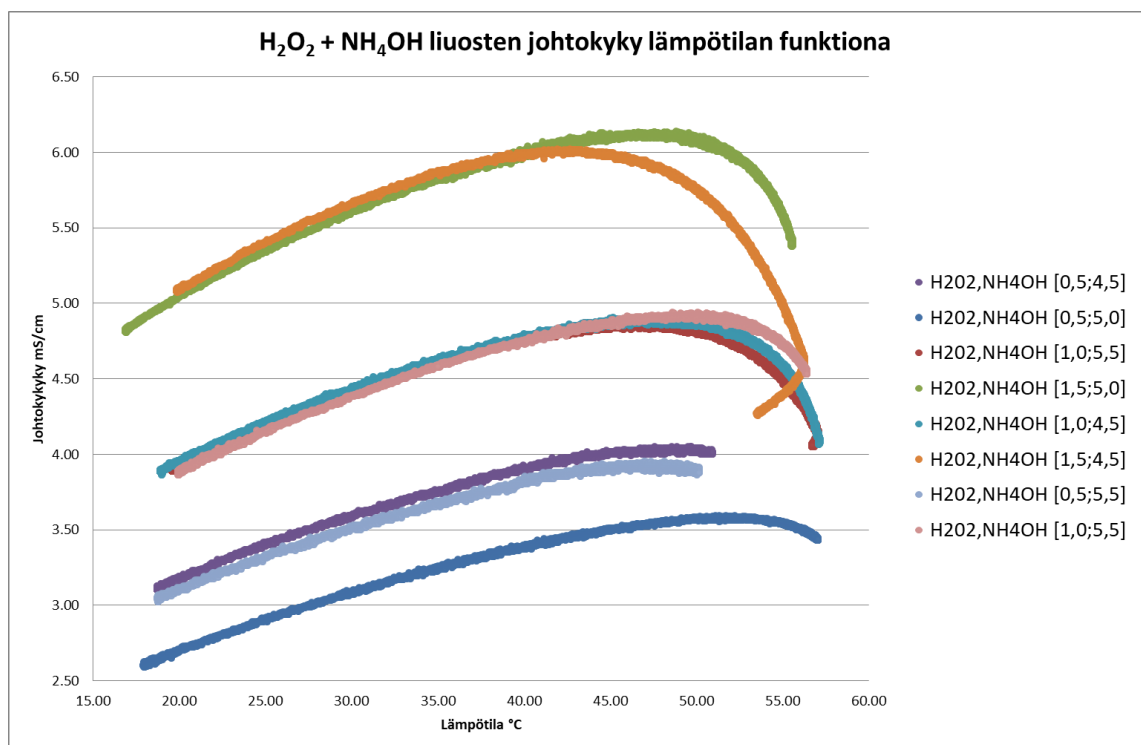


Kuva 5. SC-1-liuoksen koesuunnitelma pitoisuuksien suhteen [NH_4OH ; H_2O_2], kuvassa sekä alkuperäiset mittapisteet sekä koesuunnitelman täydentämiseksi valitut lisäpisteet. Kaikissa pitoisuuksissa mittaukset tehdään lämpötila välillä 18...40 °C.

Aiempien mittausten perusteella huomattiin, että mitattu johtokyky alkaa korkeammassa lämpötiloissa käyttäytymään epälinearisemmin. Syyksi pääteltiin H_2O_2 hajoamisen

nopeutumista korkeammissa lämpötiloissa. Jo 40 °C:n yläpuolella muuttuu kuvaaja lähes suorasta kaarevaksi. Kun lämpötila saavuttaa 50 °C muuttuu kuvaajan muoto jo huomattavasti alaspäin taipuvaksi. Tämä kaareutuminen on esitetty kuvassa 6.

Näiden mittaushavaintojen ja niitä tukevan teorian vetyperoksidin hajoamisnopeuden lämpötilariippuvuudesta perusteella SC-1-liuoksen mittaustemperatuurin ylärajaa laskettiin [4, s. 614–615]. Koesuunnitelmassa mittausten lämpötilan uudeksi ylärajaksi päätettiin 40 °C alarajan ollessa sama 18 °C. Lopulliseen koesuunnitelmaan otettiin siis mukaan alkuperäiset pisteet, joissa mittaukset oli tehty 18...60 °C välillä ja lisäpisteet joissa lämpötilan yläraja oli 40 °C.



Kuva 6. H₂O₂ + NH₄OH -liuosten johtokyky lämpötilan funktiona

Lisäksi yksi mittaussarja tehtiin pisteessä, jossa NH₄OH pitoisuus oli 3,6 % ja H₂O₂ pitoisuus 1,0 % ja lämpötila 13...30 °C välillä. Tässä koesuunnitelman pisteessä tehtyjä mittauksia ei käytetty mallin tekemiseen. Niitä käytettiin ainoastaan mallin johtokykykompensoinnin toiminnan arvioimiseen myös matalammissa lämpötiloissa. Lopullisen koesuunnitelman mittauspisteet NH₄OH ja H₂O₂ pitoisuuksina ja lämpötila rajoina on merkitty taulukkoon 1.

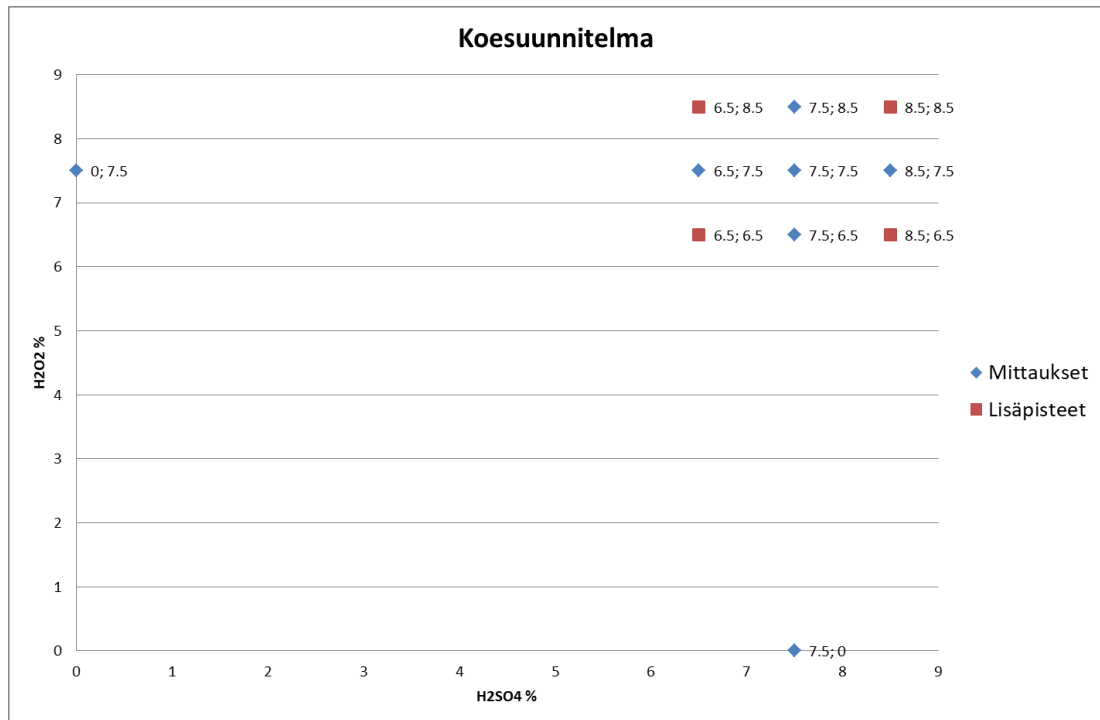
Taulukko 1. SC-1-koosuunnitelman mittapisteet: Alkuperäisissä mittauspisteissä tehdyt mitaukset ja koosuunnitelman täydentämiseksi valitut lisäpisteet.

Koesuunnitelma							
Alkuperäiset pisteet				Lisäpisteet			
H ₂ O ₂ %	NH ₄ OH %	T °C _{min}	T °C _{max}	H ₂ O ₂ %	NH ₄ OH %	T °C _{min}	T °C _{max}
0,5	5,0	18	60	0,5	4,5	18	40
1,0	4,5	18	60	0,5	5,5	18	40
1,0	5,0	18	60	1,5	4,5	18	40
1,0	5,5	18	60	1,5	5,5	18	40
1,5	5,0	18	60	1,4	0,9	18	40
1;0	0,9	18	60	1,0	1,3	18	40
1,2	1,1	18	60	Tarkistuspiste			
1,4	1,3	18	60	1,0	3,6	13	30

Koesuunnitelma DSP-liuos (H₂SO₄ + H₂O₂)

DSP liuoksen koosuunnitelmaa varten päätettiin aiemmin tehdyistä mittapisteistä neljällä lisämittauksella muodostaa keskipisteen (7,5 % H₂SO₄; 7,5 % H₂O₂) ympärille aksiaali- ja keskipistekokeilla laajennettu 2³-koosuunnitelma lämpötilan mittapisteiden ollessa 18...50 °C. Koesuunnitelman pisteet esitetty kuvassa 7.

Koesuunnitelman pisteet (0 % H₂SO₄; 7,5 % H₂O₂) ja (7,5 % H₂SO₄ ja 0 % H₂O₂) myös kuvassa 7 ovat kaukana itse kiinnostuksen kohteena olevasta alueesta. Nämä pisteet voi joutua jättämään pois lopullista mallia tehtäessä mallin tarkkuuden parantamiseksi. Koesuunnitelman kaikki koepisteet pitoisuuksina ja lämpötila-alueena löytyvät myös taulukosta 2.



Kuva 7. DSP-liuoksen koesuunnitelma pitoisuuksien suhteen [H₂O₂:H₂SO₂], kuvassa sekä alkuperäiset mittapisteet sekä koesuunnitelman laajentamiseksi valitut lisäpisteet. Kaikissa pitoisuuksissa mittaukset tehdään lämpötila välillä 18...40 °C.

Myös DSP-liuoksessa on yhtenä komponenttina vetyperoksidi, minkä takia on mahdollista, että mittausten lämpötila-alueita voidaan joutua kaventamaan. DSP liuoksessa 50 °C:n lämpötilassa nopeutuneen H₂O₂:n hajoamisen vaikutus johtokykyyn ei ole kuitenkaan ollut havaittavissa niin merkittävästi kuin SC-1-liuoksessa. Tämä on luultavasti seurausta rikkihapon ja vetyperoksidin välisestä kemiallisesta reaktiosta.

Rikkihappo reagoi vetyperoksidin kanssa $\text{H}_2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{O}$. Tämän reaktion seurauksena ei lopulliseen DSP-liokseen jää juurikaan vetyperoksidia. Reaktiossa muodostunut atominen happi taas toimii liuoksessa erittäin voimakkaana hapettajana.

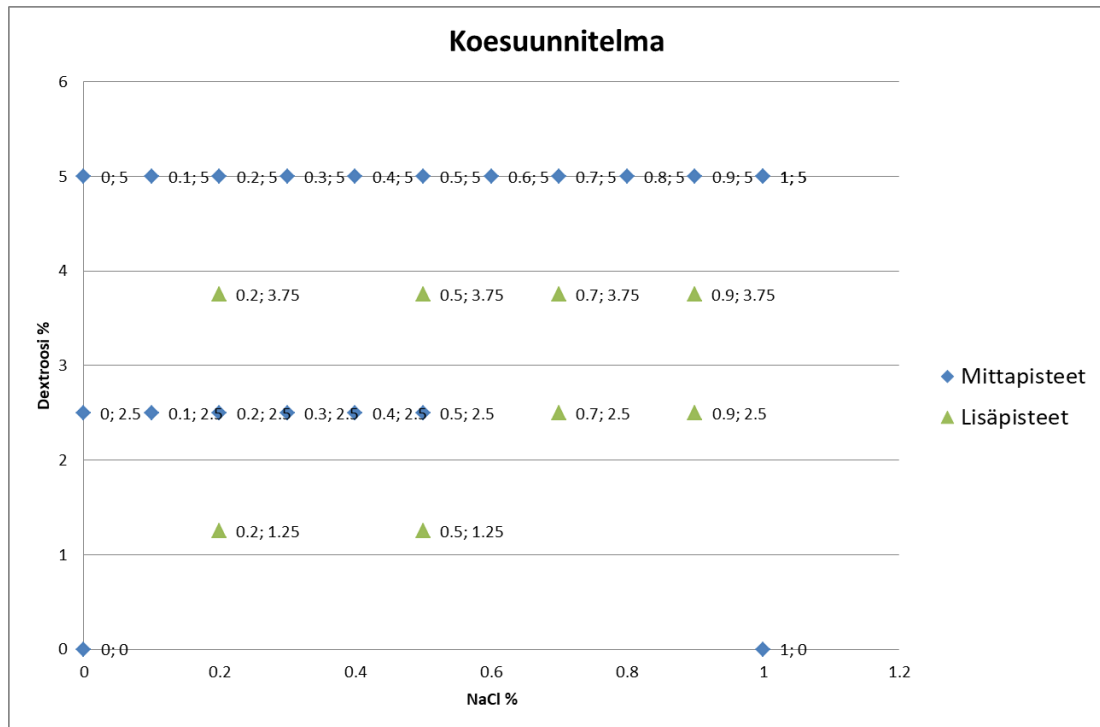
Taulukko 2. DSP koesuunnitelman mittapisteet: Alkuperäisissä mittauspisteissä tehdyt mitaukset ja koesuunnitelman täydentämiseksi valitut lisäpisteet.

Koesuunnitelma							
Alkuperäiset pisteet				Lisäpisteet			
H ₂ SO ₄ %	H ₂ O ₂ %	T °C _{min}	T °C _{max}	H ₂ SO ₄ %	H ₂ O ₂ %	T °C _{min}	T °C _{max}
7,5	7,5	18	50	6,5	6,5	18	50
6,5	7,5	18	50	6,5	8,5	18	50
7,5	6,5	18	50	8,5	6,5	18	50
7,5	8,5	18	50	8,5	8,5	18	50
8,5	7,5	18	50				
0,0	7,5	18	50				
7,5	0,0	18	50				

Koesuunnitelma dekstroosi-natriumkloridiliuos (infusioneste)

Dekstroosi-natriumkloridiliuoksen koesuunnitelman laatimista rajoittaa komponenttien saatavuus. Tarkkuuden ja toistettavuuden takia on päätetty käyttää valmiita liuoksia ja näiden laimennuksia. Tämän takia väkevimmän liuoksen pitoisuudet toimivat myös koealueen rajana. Tämän ei pitäisi kuitenkaan vaikuttaa mallin toimintaan käytännössä, koska myös liuoksen käyttötarkoitus antaa rajat suolan ja sokerin yhteismäärälle näiden aiheuttaman osmoottisen paineen vuoksi. Lopullinen koesuunnitelma ja sen pisteet on esitetty kuvassa 8.

Valmiiden koepisteiden suuren määrän takia koesuunnitelmasta ei tehty samanlaista 2³-koesuunnitelmaan perustuvaa suunnitelmaa kuten muista. Uudet koepisteet valittiin vanhojen mittapisteiden lisäksi siten että alue, jolla dekstroosi- ja natriumkloridipitoisuuksien arvioitiin liikkuvan, olisi mahdollisimman hyvin katettu mittauspisteillä. Kiinnostavan alueen rajaamisessa käytettiin apuna myös liuoksen laskennallista osmolariiteettia. Kaikissa alueissa johtokyky mitattiin lämpötila välillä 18...30 °C.



Kuva 8. Dekstroosi-natriumkloridiliuoksen koesuunnitelma pitoisuuksien suhteen, kuvassa sekä alkuperäiset mittapisteet ja koesuunnitelman laajentamiseksi valitut lisäpisteet. Kaikissa pisteissä johtokyky mittaukset tehdään välillä 18...30 °C.

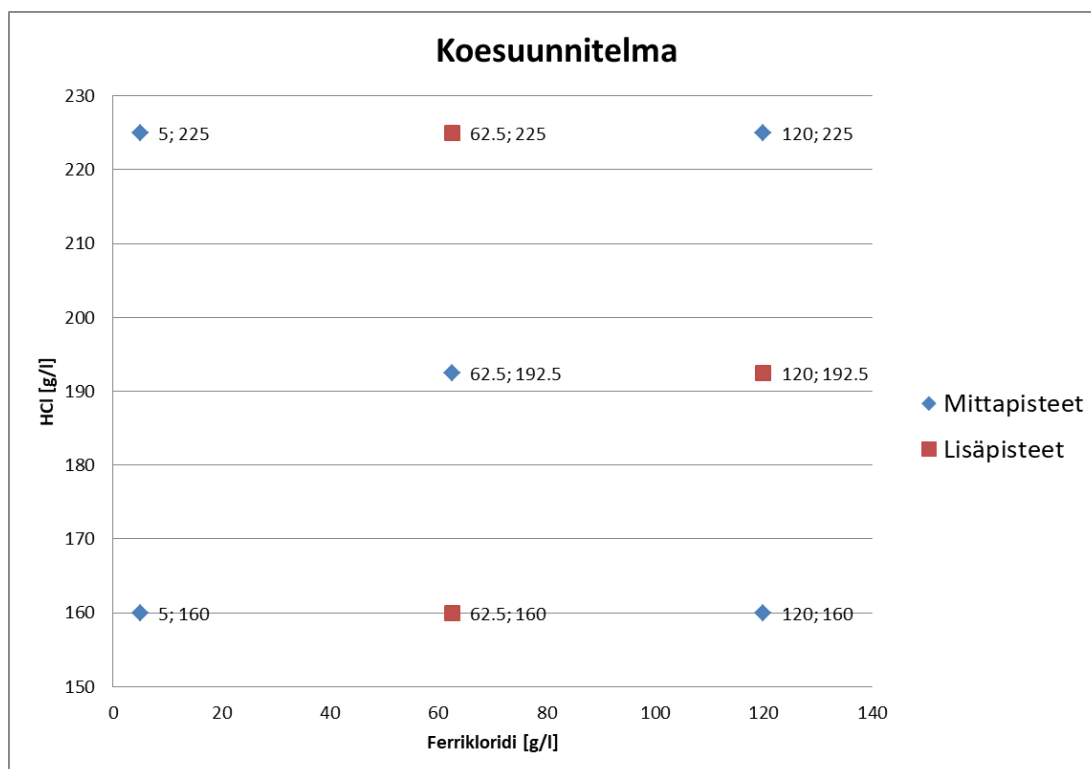
Koesuunnitelman pisteet on esitetty taulukossa 3. Koesuunnitelmien pisteiden lisäksi taulukoon on merkitty myös koepisteiden laskennallinen osmolariteetti. 600 Osmol/l on raja, johon tullessa osmoottinen paine riittää vahingoittamaan ihmisen verisuonia.

Taulukko 3. Dekstroosi-natriumkloridiliuoksen koesuunnitelman mittapisteet: Alkuperäisissä mittauspisteissä tehdyt mittaukset ja koesuunnitelman laajentamiseksi valitut lisäpisteet.

Koesuunnitelma								
Alkuperäiset pisteet						Lisäpisteet		
NaCl %	Dextroosi %	Osmolariteetti Osmol/l	NaCl %	Dextroosi %	Osmolariteetti Osmol/l	NaCl %	Dextroosi %	Osmolariteetti Osmol/l
0,0	2,5	140	0,1	5,0	310	0,2	3,75	280
0,1	2,5	170	0,2	5,0	350	0,5	3,75	380
0,2	2,5	210	0,3	5,0	380	0,9	3,75	520
0,3	2,5	240	0,4	5,0	410	0,2	1,25	140
0,4	2,5	280	0,5	5,0	450	0,5	1,25	240
0,5	2,5	310	0,6	5,0	480	0,9	2,5	450
0,0	5,0	280	0,7	5,0	520	0,7	3,75	450
0,0	0,0	0	0,8	5,0	550	0,7	2,5	380
0,0	5,0	280	0,9	5,0	590			
1,0	0,0	340	1,0	5,0	620			

Koesuunnitelma ferrikloridi-suolahappoliuos ($\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$)

Ferrikloridin ja suolahapon muodostaman liuoksen koesuunnitelmaa varten päätettiin aiemmin tehtyjä mittauksia laajentaa kolmella lisämittauksella. Tällöin mittausten keskipisteen (192,5 g/l FeCl_3 ; 62,5 g/l HCl) ympärille saatiin tehtyä aksiaali- ja keskipistekoikeilla laajennettu 2^3 koesuunnitelma, joka on esitetty kuvassa 9 ja jonka arvot löytyvät taulukosta 4. Aksiaalikokeista se, jossa ferrikloridin määrä olisi ollut pienin jätettiin pois. Arvioitiin, että mallista saadaan riittävän tarkka ja yhdysvaikutukset ja kaareutuminen voidaan havaita mallin alueella riittävän hyvin myös ilman tätä pistettä. Lämpötila-alue, jolla mittaukset tehtiin koesuunnitelman mittapisteissä, oli 15...55 °C.



Kuva 9. HCl ja FeCl_3 koesuunnitelma, jossa alkuperäiset mittapisteet sekä koesuunnitelman laajentamiseksi valitut lisäpisteet. Kaikissa koepisteissä mittaukset tehtiin lämpötila välillä 15...55 °C

Tämän liuoksen kohdalla koesuunnitelma kattaa erittäin laajan alueen, sekä ferrikloridin että suolahapon määrän suhteen. Koealuetta määriteltäessä ei kuitenkaan ollut tarkempaa tietoa, millä alueella mittauksia tulisi tehdä. Tämän takia päädyttiin laajaan alueeseen. Tällöin myös mallille mittaustulosten perusteella lasketut parametrit toimivat johtokyvyn kompensointiin laajalla alueella.

Taulukko 4. Ferrikloridi-suolahappoliuoksen koesuunnitelman mittapisteet: Alkuperäisissä mittauspisteissä tehdyt mittaukset ja koesuunnitelman täydentämiseksi valitut lisäpisteet.

Koesuunnitelma							
Alkuperäiset pisteet				Lisäpisteet			
HCl g/l	FeCl ₃ g/l	T °C _{min}	T °C _{max}	HCl g/l	FeCl ₃ g/l	T °C _{min}	T °C _{max}
160	5	15	55	160	62.5	15	55
160	120	15	55	192.5	120	15	55
192.5	62.5	15	55	225	62.5	15	55
225	5	15	55				
225	120	15	55				

4.3 Mittaukset ja laskut

Ensimmäiset mittaukset oli suurimmalla osalla liuoksista tehty yksinkertaisten koesuunnitelmien perusteella, muuttaen yhtä muuttujaa kerrallaan. Liuoksen yleisesti käytössä ollut koostumus pitoisuuksien suhteen oli valittu koealueen keskipisteeksi. Näistä mittauksista saatiin riittävästi dataa ensimmäisten johtokyvyn lämpötilakompensaatiomallien tekemiseen ja näiden parametrien laskemiseen.

Alkuperäisillä kokeilla pitoisuuksien muutosten mahdolliset yhdysvaikutukset tai mallin kaareutuvuus eivät olisi näkyneet mittaustuloksissa. Näistä syistä johtuen päätettiin koesuunnitelmia laajentaa. Lisäksi ensimmäisten mittausten tuloksien perusteella päädyttiin rajaamaan myöhempien suunnitelmien mittausalueita. Esimerkiksi SC-1-liuoksen tapauksessa laskettiin koesuunnitelmassa lämpötila-alueen ylärajaa merkittävästi.

Lopulliset mittapisteet, joita käytettiin mallin parametrien laskentaan, saatiin yhdistelemällä alkuperäiset mittaukset uusissa mittapisteissä tehtyjen mittausten kanssa koesuunnitelmien mukaisesti. Saatujen tulosten avulla pyrittiin muodostamaan mahdollisimman yksinkertainen malli, joka kuitenkin ennusti tulokset riittävän tarkasti koko mittausalueella.

Johtokyvyn lämpötilankompensointia varten tehtiin useita erilaisia malleja. Suurin osa malleista oli eri asteisia polynomimalleja, mutta myös muun tyyppisiä malleja harkittiin. Tehdyt polynomimallit ja näille lasketut parametrit ja tunnusluvut löytyvät liitteestä 1. Kaikkien liuosten kohdalla päädyttiin käyttämään toisen asteen polynomimallia.

$$\kappa_{20} = \beta_1 \cdot \kappa + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot \kappa \cdot T + \beta_4 \cdot \kappa^2 + \beta_5 \cdot T^2, \text{ jossa} \quad (6)$$

κ_{20} on johtokyky (S/m) lämpötilassa 20 °C

κ on johtokyky (S/m) mitattu

T on lämpötila (°C) mitattu

β_n on johtokyvyn lämpötilakompensointi-parametrit.

Malli on yksinkertainen, mutta antaa melko hyvän tuloksen. Tätä mallia pyrittiin käyttämään ensisijaisesti, koska monimittauslaitteessa on valmiina tuki lämpötilakompensointi-parametrien kertomien syöttämiseen toisen asteen mallille. Muita malleja käytettiin enimmäkseen vertailuun toisen asteen mallin kanssa ja vaihtoehdoiksi tulevan varalle.

Mallien kertoimet saatiin lineaarisen regressioanalyysin avulla sovittamalla mallia kerättyihin mittatuloksiin käyttäen R-ohjelmaa. Tässä käytettiin apuna välivaiheiden helpottamiseksi Veli-Matti Taavitsaisen DOE_functions_v5.r apufunktioita [7].

```
# Tehdään 5. asteen polynomimalli käyttäen quad.poly apufunktiota
fmla <- update.formula(quad.poly(Data[,c(1,8)],maxorder=2),
                      Cond20~.-1)
# Poistetaan ei-merkitsevät termit ja tässä tapauksessa leikkauspiste
# perusteena mallin teorian perusteella, mallin todellinen nolllapiste on nolla
# Tehdään painotettu regression malli käyttäen polynomimallia ja mittausdataa
malli.Cond20 <- lm(fmla,data=Data,weights=nrep)
```

Esimerkkikoodi 1. Koodi jolla tehdään regressio malli R-ohjelmalla käyttäen polynomimallia ja kerättyä mittausdataa

Regressiomalli muodostetaan ja sen kertoimet lasketaan käyttäen esimerkkikoodia 1. Koodi tekee ensin polynomimallin ja sitten tätä mallia ja kerättyjä mittaustuloksia käyttäen muodostaa regressiomallin.

Regressiomallissa kertoimet lasketaan käyttäen PNS-menetelmää eli pienimmän neliosumman menetelmää. Jotta lineaarista regressioanalyysiä voitaisiin käyttää mallin parametrien laskemiseen, on mallin oltava lineaarinen tuntemattomien parametrien suhteen. Lisäksi mittauksia tulee olla vähintään yhtä paljon kuin tuntemattomia.

Tehdyn mallin kohdalla molemmat ehdot täyttyvät. Riippumattomien muuttujien mittaustulokset muutetaan matriisimuotoon ja niihin yhdistetään vielä riippuvan muuttujan mittaustulokset havaintovektorina. Tällöin jokaisella havainnolla pätee lineaarinen malli.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (7)$$

Mallin parametrit kertovat vastaavan termin riippumattoman muuttujan kertoimen, ε on virhetermi. Jos oletetaan että mittaustuloksissa ei olisi lainkaan virheitä, voidaan yhtälöt kirjoittaa muodossa,

$$\begin{aligned} y_1 &= \beta_0 + x_{11}\beta_1 + x_{12}\beta_2 + \cdots + x_{1k}\beta_k \\ y_2 &= \beta_0 + x_{21}\beta_1 + x_{22}\beta_2 + \cdots + x_{2k}\beta_k \\ &\quad \vdots \\ y_n &= \beta_0 + x_{n1}\beta_1 + x_{n2}\beta_2 + \cdots + x_{nk}\beta_k. \end{aligned} \quad (8)$$

Kyseessä on siis aivan tavallinen lineaarinen yhtälöryhmä. Ryhmän kerroinmatriisi on havaintomatriisi lisätynä sarakkeella, jossa on pelkkiä ykkösiä ja ryhmän vasempana puolena riippuvan muuttujan havaintovektori. Yhtälöryhmien teoria kertoo, että ryhmällä on yleensä yksiselitteinen ratkaisu, jos yhtälöitä on yhtä monta kuin tuntemattomia. [8, s. 67–68]

Tässä tapauksessa ratkaisu ei ole kuitenkaan oikea, koska mittatulokset eivät ole virheettömiä. Tällöin ryhmälle kuitenkin löytyy pienimmän neliösumman ratkaisu. PNS-ratkaisulla tarkoitetaan niitä parametrien arvoja β_j , $k = 0, 1, 2, \dots, m$, joilla funktio S saa pienimmän arvonsa.

$$S(\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k) = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - x_{i1}\beta_1 - x_{i2}\beta_2 - \cdots - x_{ik}\beta_k)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k x_{ij}\beta_j)^2} = \quad (9)$$

Jos kaava kirjoitetaan matriisikertolaskumuotoon, merkitsemällä parametrit vektorilla $\boldsymbol{\beta}$, ykkössarakkeella täydennettyä havaintomatriisia vektorilla \mathbf{X} ja riippuvan muuttujan mittauksia vektorilla \mathbf{y} . Saadaan yhtälö muotoon,

$$S(\boldsymbol{\beta}) = |\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}|^2, \quad (10)$$

josta voidaan matriisilaskennalla ratkaista funktion S minimi, $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ kaavalla 11.

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y \quad (11)$$

Tällöin minimi voidaan ratkaista käyttämällä matriisioperaatioihin kykenevillä työkaluja. [8, s. 71–73.]

Parametrit ratkaistiin käyttäen tehtyä koodia suoraan R-ohjelman lm-funktiolla. Mittapisteiden suuren määrän takia ja koska vastaavia laskuja tehdään monelle eri aineelle, tehtiin koodi, joka luki kerätyn mittausdatan lähdetiedostosta vektoreiksi, nimesi datan vektorit ja ryhmitteli datan. Tämän jälkeen koodi muodosti polynomimallin ja laski mallin parametrit käyttäen regressiofunktiota. Käyttäen samaa koodia pohjana tehtiin kaikille projektin liuksille oma versio koodista. Tämä koodi sisältäen myös ristiinvalidoinnin on työn liitteenä 2.

Mallin arvioimiseen ja parantamiseen tarvittavien tunnuslukujen laskemiseksi käytettiin k-kertaista ristiinvalidointia toistoilla käyttäen R-ohjelman caret (**C**lassification and **r**egression **t**raining) paketin funktioita <https://github.com/topepo/caret/>. Tässä projektissa päädyttiin yleisesti tekemään kymmenenkertainen ristiin validointi viidellä toistolla.

```
# Valitaan mallin hallinta parametrit ja tyyppi
trainControl <- trainControl(method="repeatedcv", number=10, repeats=5)
# syötetään algoritmin hallinta parametrit, tässä tapauksessa poistetaan
# leikkauspiste samasta syystä kuin edellistä mallia tehdessä
grid <- expand.grid(intercept = FALSE)
# Tehdään malli käyttäen metodia regressio ja käyttäen aiemmin annettuja
# parametreja
malli.train <- train(fmla, data=Data, method="lm",
  trControl=trainControl, tuneGrid=grid )
```

Esimerkkikoodi 2. Koodi jolla tehdään 10-kertainen ristiinvalidointi viidellä toistolla käyttäen lineaarista regressiota mallin tekemiseen jolla ei ole leikkauspistettä

Esimerkkikoodin 2 avulla saadaan laskettua myös mallin tunnusluvut MAE ja RMSE. R-ohjelman funktio laskee molemmat tunnusluvut mallille käyttäen mittausdataa. Ristiinvalidoinnin koulutusfunktio käyttää laskettuja tunnuslukuja mallin parantamiseen. Funktio hakee mallille parametrit, joilla haluttu tunnusluku, tässä tapauksessa RMSE, on mahdollisimman pieni.

MAE eli keskimääräinen koevirhe on mallin ennustamien arvojen ja todellisten arvojen erotuksien absoluuttisten arvojen keskiarvo. Se kuvaa, kuinka paljon mallin antamat tulokset eroavat mitatuista tuloksista.

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - x_i|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |e_i|}{n}, \text{ jossa} \quad (12)$$

y_i on mallin ennustama arvo

x_i on todellinen arvo

e_i on mallin ennusteen ja todellisen arvon erotus

n on toistojen määrä.

Se on samaa suuruusluokkaa mitattavien arvojen kanssa, joten MAE:n arvojen vertailu keskenään voi olla hankalaa. Se soveltuu kuitenkin hyvin mallin tarkkuuden arviointiin. Jos MAE on pieni suhteutettuna mittaustuloksiin, voidaan mallin ajatella olevan melko hyvä.

RMSE eli keskineliövirheen neliöjuuri kuvaa myös sitä, kuinka paljon mallin ennustamat tulokset eroavat mitatuista tuloksista. Koska kaavassa erotus nostetaan toiseen potenssiin ennen kuin keskiarvo, josta otetaan neliöjuuri, lasketaan, korostaa RMSE suuria eroja lasketun ja mitatun arvon välillä.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2}{n}}, \text{ jossa} \quad (13)$$

y_i on mallin ennustama arvo

x_i on todellinen arvo

n on toistojen määrä.

Tätä ominaisuutta voidaan käyttää hyväksi, jos halutaan eroon juuri isoista eroista, kun niistä on suhteellisesti enemmän haittaa. Tästä kuitenkin seuraa, että yleensä RMSE kasvaa, kun näytteiden määrä lisääntyy. Tämä RMSE:n arvojen käyttäytyminen, kun näytteitä on eri määrä vaikeuttaa RMSE:n arvojen vertailua keskenään. Saman datan RMSE:n ja MAE:n arvoja voidaan kuitenkin tietyin ehdoin vertailla keskenään. RMSE on aina jo määritelmänsä perusteella suurempi kuin MAE. Samalla perusteella suuri ero RMSE:n ja MAE:n koossa kertoo virheiden varianssin olevan suuri, kun taas jos RMSE on lähellä MAE:n arvoa, ovat virheet samaa suuruusluokkaa. [9, s 1247–1248.]

Molemmat tunnusluvut tiivistävät valtavan määrän tietoa yhteen lukuun. Tässäkin työssä RMSE ja MAE kuvaavat tuhansien mittauksien virhettä. Tästä syystä tulokinnan jättäminen pelkästään yhdellä tavalla lasketun tunnusluvun varaan ei ole kannattavaa. On

parempi pyrkiä havainnollistamaan dataa useammalla eri tavalla. Kuvaajien piirtäminen on erinomainen tapa tarkastella mittausaineistoa ja sen virhettä, koska ne näyttävät virheen kokoluokan lisäksi myös virheiden suunnat ja jakautuman. Kuvaajat voivat myös paljastaa vaikutuksia tai poikkeamia, jotka pelkkiä numeroita katsomalla on vaikea löytää. [9, s 1249–1250.]

SC-1-liuos ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$)

SC-1 liuoksen mittaukset tehtiin lämpötila-alueella, joka oli noin 18...50 °C. Yhteensä datapisteitä saatiin noin 130 000 kappaletta. Johtuen vetyperoksidin hajoamisen nopeutumisesta korkeissa lämpötiloissa rajattiin mallin parametrien laskemiseen käytettyjen mittausten maksimilämpötilaksi 35 °C. Lämpötilan rajauksen jälkeen parametrien laskemista varten käytettäväksi jäi hieman yli 100 000 mittauspistettä.

Osassa mittauspisteistä oli johtokykymittauksia tehdessä käytetty lämpötilakompensointia. Tämä olisi estänyt pisteiden käyttämisen lämpötilakompensaatiomallin parametrien laskemisessa. Onneksi käytetty kompensatio menetelmä oli yksinkertainen kompensatiokerroin, joka oli tiedossa. Sen vaikutus pystyttiin poistamaan laskemalla ja kerätyt datapisteet pystyttiin käyttämään hyödyksi.

Saatu malli ja sen parametrit kompensoivat johtokyvyn 15...35 °C:n välillä. Koealueen tai spesifisten mallien alueiden rajaamalla pitoisuuksilla. Vaikka malli tehtiinkin käyttäen mittauksia vain lämpötila välillä 18...35 °C, teorian perusteella kompensoinnin pitäisi toimia melko hyvin myös tätä matalammissa lämpötiloissa, koska vetyperoksidi pysyy vakaana näissä lämpötiloissa. Tätä oletusta testattiin laskemalla lämpötilakompensoitu johtokyky saatua mallia käyttäen matalassa lämpötilassa koesuunnitelman tarkistuspiisteessä mitattua dataa käyttäen. Tarkkailemalla kuvan 10 kuvaajaa, jossa johtokyky on kuvattu lämpötilakompensoituna välillä 13...30 °C, nähdään, että malli kompensoi johtokyvyn hyvin myös matalammissa lämpötiloissa.

Korkeampiin lämpötiloihin ei toimivaa mallia saatu tehtyä, koska jo neljänkymmenen asteen lämpötilassa vetyperoksidin hajoaminen nopeutuu niin paljon, että mittausten todenmukaisuutta ei voida taata, vaikka datapisteet olisi otettu mukaan mallin parametrien laskentaan. Mallin toiminta-alueeksi voidaan näillä perusteilla luvata NH_4OH -pitoisuudet välillä 1,0...5,5 %, H_2O_2 -pitoisuudet välillä 0,5...1,5 % ja lämpötilat välillä 15...35 °C.

DSP-liuos ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$)

DSP-liuoksen johtokyky mittaukset tehtiin lämpötila-alueella 15...60 °C:n välillä 0,01 °C:n askelin, koesuunnitelman mukaisissa pitoisuuksissa. Datapisteitä saatiin mittauksilla kerättyä noin 140 000 kappaletta. Mallin tekemiseen ei käytetty koesuunnitelman pisteitä pitoisuuksissa [0 % H_2O_2 ; 7,5 % H_2SO_2] ja [7,5 % H_2O ; 0 % H_2SO_2]. Nämä pisteet olivat kaukana alueelta, jolla mallin todellinen toiminta-alue sijaitsee ja näiden pisteiden poistaminen mallista paransi mallin tarkkuutta kiinnostuksen kohteena olevalla alueella. Mallin toiminta-alueeksi voidaan näin luvata H_2O_2 -pitoisuudet välillä 6,5...8,5 %, H_2SO_4 -pitoisuudet välillä 6,5...8,5 % ja lämpötilat välillä 15...60 °C.

Dekstroosi-natriumkloridiliuos

Dekstroosi-natriumkloridiliuoksen johtokyky mittaukset tehtiin lämpötila-alueella 18...30 °C. Yhteensä datapisteitä saatiin noin 238 000 kappaletta. Koesuunnitelman lisäpisteiden johtokyky mittauksia tehdessä oli mittauslaitteiston johtokyvyn lämpötilakompensointi jäänyt päälle kytketyksi. Tämän takia yhtäkään näistä mittauksista ei voitu käyttää mallin parametrien laskemiseen vaan kaikki mittaukset jouduttiin uusimaan.

Mallin kyky kompensoida johtokykyä voi luultavasti toimia laajemminkin lämpötila-alueella, koska koesuunnitelman mittauspisteissä liuoksen käyttäytyminen oli erittäin lineaarista. Tätä oletusta ei kuitenkaan ehditty testaamaan ja mallin toiminta-alueeksi voidaan siis luvata natriumkloridipitoisuudet välillä 0,1...1 %, dekstroosipitoisuudet välillä 0...5 % ja lämpötilat välillä 20...30 °C.

Ferrikloridi-suolahappoliuos ($\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$)

Mittaukset tehtiin lämpötila-alueella 18...55 °C välillä 0,01 °C:n askelin, koesuunnitelman mukaisissa pitoisuuksissa. Yhteensä datapisteitä kerättiin noin 23 000 kappaletta. Mallin kompensointi voi toimia myös laajemmalla lämpötila-alueella, koska tutkitulla alueella liuoksen käyttäytyminen oli melko lineaarista. Tätä oletusta ei kuitenkaan ehditty testaamaan ja mallin toiminta-alueeksi voidaan näin luvata FeCl_3 -pitoisuudet välillä 5...120 g/l, HCl-pitoisuudet välillä 160...225 g/l ja lämpötilat välillä 18...55 °C.

5 Tulokset

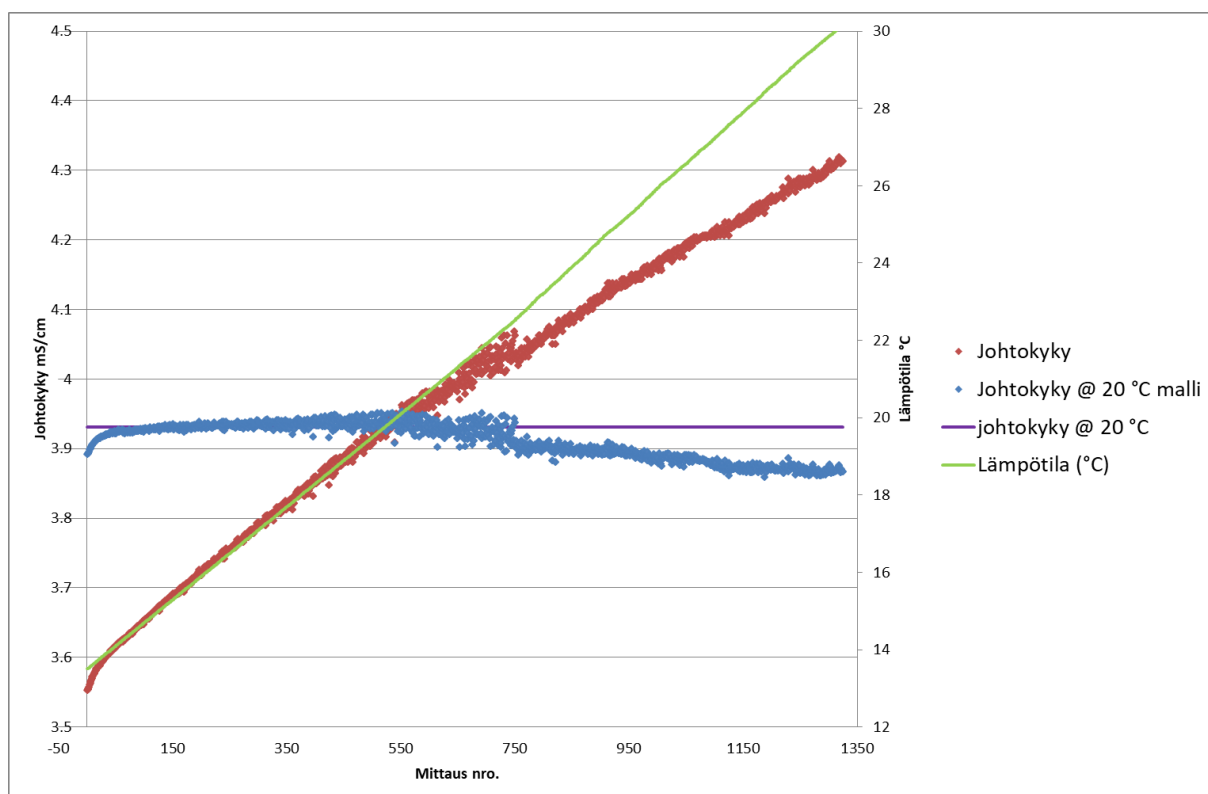
5.1 SC-1-liuos

SC-1 liuoksen johtokyvyn mallin laskemiseen käytettiin lähes 105 000 mittausta käyttäen kaikkia koesuunnitelman mittauspisteitä ja nämä mittaukset tehtiin lämpötiloissa 18...35 °C.

Malliksi ja sen parametreiksi saatiin

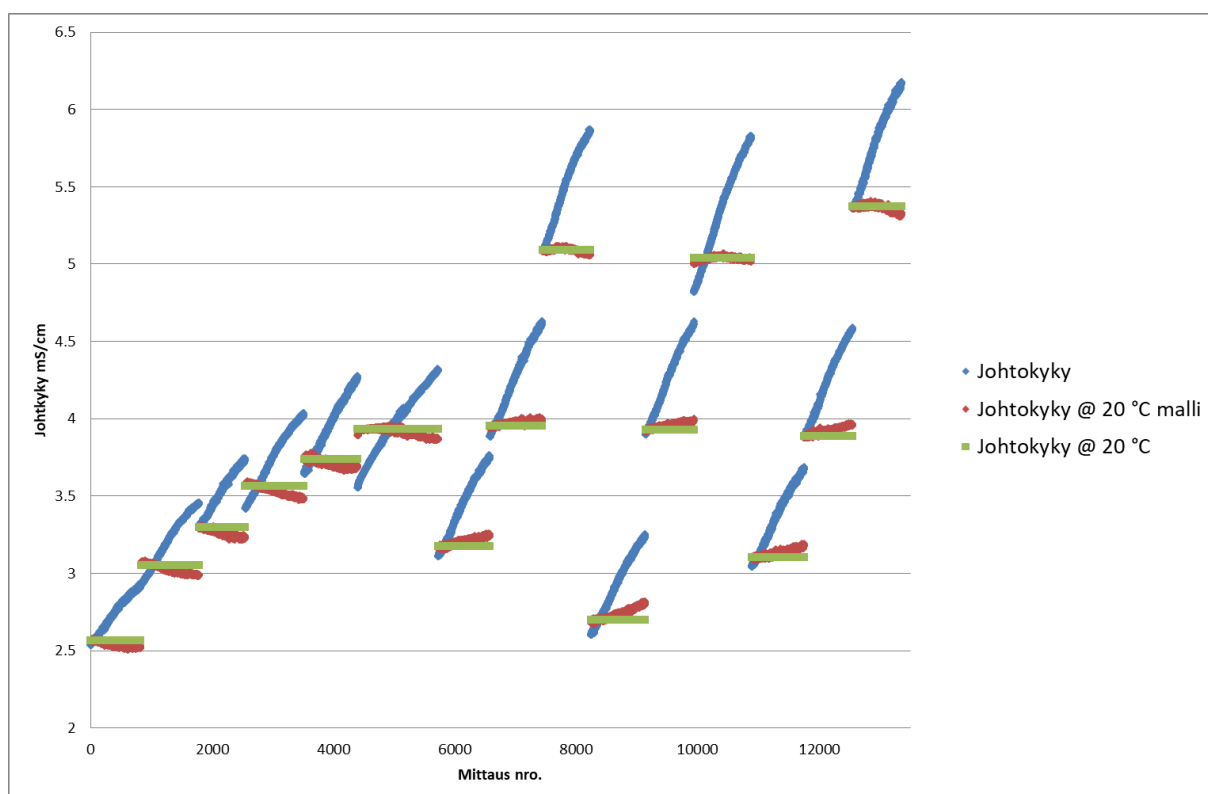
$$\kappa_{20} = 1,001315 \cdot \kappa - 0,0138192 \cdot T - 0,0091461 \cdot \kappa \cdot T - 0,000525 \cdot \kappa^2 + 0,0009687 \cdot T^2 \quad .$$

Tämän mallin ja sen parametrien avulla lasketut kompensoidut johtokyvyt vertailtuna todelliseen johtokykyyn referenssilämpötilassa 20 °C sekä mitattuun johtokykyyn on esitetty kuvissa 10 ja 11. Kuvassa 12 on lisäksi esitetty samalla tavalla spesifiset mallit, jotka on tarkoitettu pienemmille pitoisuusalueille.



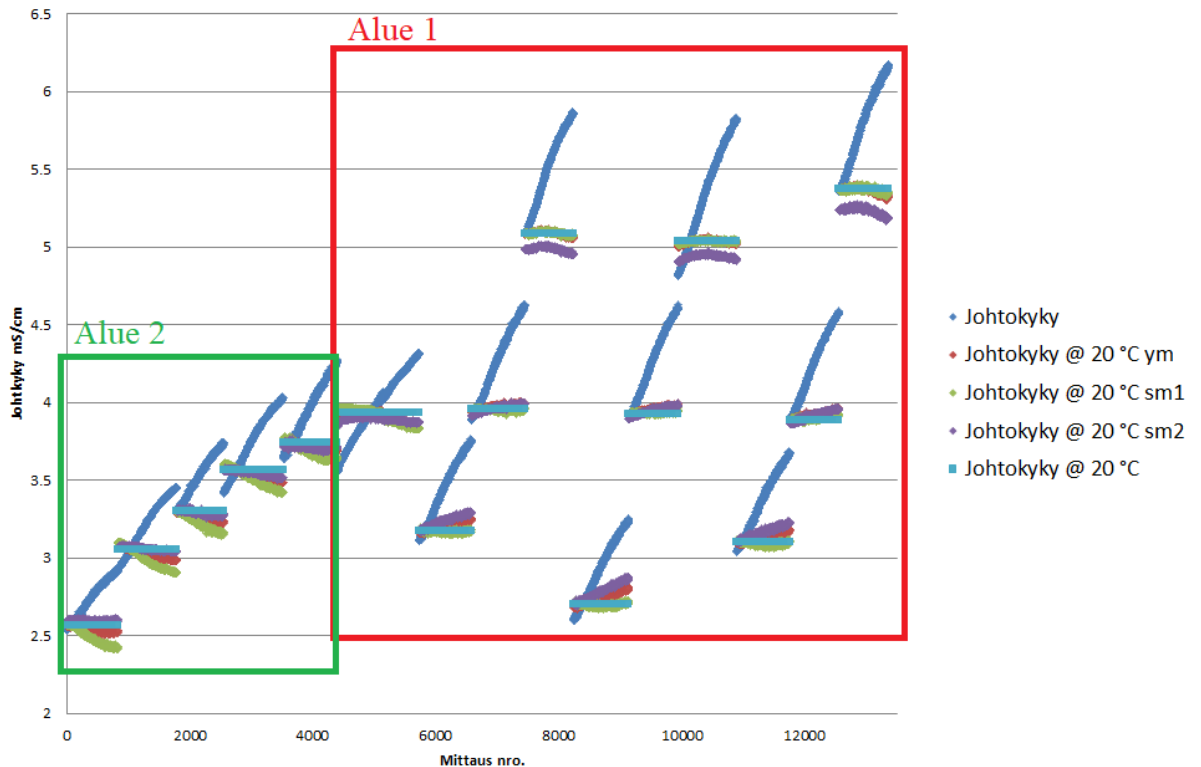
Kuva 10. Johtokyvyn kompensointi 20 °C:n lämpötilasta 13,5 °C lämpötilaan 30 °C käyttäen tehtyä mallia, kun H₂O₂-pitoisuus on 1,0 % ja NH₄OH-pitoisuus on 3,6 %

Mallin parametrit on laskettu lineaarisen regression avulla R-ohjelmalla. Parametrien laskemiseen ja niiden tarkkuuden arviointiin on käytetty lisäksi k-kertaista ristiinvaldointia. Tässä tapauksessa tehtiin kymmenenkertainen ristiinvaldointi viidellä toistolla. Tunnusluvuiksi mallille saatiin RMSE = 0,03645 ja MAE = 0,02846 mS/cm. Laitteiston arvioitu suhteellinen mittausvirhe on $\leq \pm 0,5\%$ mittausalasta. Mitatulla johtokykyalueella 2,5...6,3 mS/cm laitteiston mittausvirhe on siis välillä $\pm 0,0125$ mS/cm ja $\pm 0,0315$ mS/cm. Laitteiston keskimääräinen mittausvirhe alueella on $\pm 0,021$ mS/cm. Keskimääräinen koevirhe on korkeampi kuin pelkän mittauksen aiheuttama virhe. Tämä virhe on kuitenkin vielä siedettävällä tasolla. Projektin kannalta on päätetty, että mittauksen suhteellinen virhe saa maksimissaan olla 1 %. Tunnuslukujen perusteella virhe on vielä päätetyn rajan alapuolella. Mallia voidaan siis käyttää hyväksi useimmissa käyttötilanteissa. Kuvien 10 ja 11 kuvaajat antavat tukea tälle arviolle. Kuvan 11 kuvaajista kuitenkin näkee, että osalla pitoisuuksista johtokyvyn lämpötilakompensointi ei mallin avulla onnistu yhtä hyvin. Johtokyvyn tarkemman lämpötilakompensoinnin saavuttamiseksi on suositeltavaa erikseen pienemmille pitoisuus alueille tehtyjen spesifisten mallien, joiden kuvaajat on esitetty kuvassa 12 käyttämistä.



Kuva 11. Johtokyvyn kompensointi 20 °C asteeseen lämpötilan ollessa välillä 18...35 °C eri pitoisuuksisissa SC-1 liuksissa.

Kuvasta 11 johon johtokyky on piirretty useissa eri pitoisuuksissa, huomaa, että tietyillä pitoisuuksilla johtokyvyn kompensatio on huonompi kuin toisilla. Tämän vuoksi tehtiin spesifiset mallit sm1 ja sm2 käyttäen koalueen eri pitoisuuksia keskipisteenä. Alueen 1 keskipisteenä oli (5 % NH_4OH ; 1 % H_2O_2) ja alueen 2 keskipisteenä (1,2 % NH_4OH ; 1,1 % H_2O_2). Näitä spesifisiä malleja voidaan käyttää johtokyvyn tarkempaan lämpötilakompensointiin, jos pitoisuusalue, jolla johtokykyä mitataan, tunnetaan etukäteen suhteellisen tarkasti.



Kuva 12. Kuvassa piirretty vaihtoehtoisilla malleilla laskettu kompensatio ym (yleismalli), sm1 (alueen 1 spesifinen malli) ja sm2 (alueen 2 spesifinen malli) eri pitoisuuksisissa SC-1 liuoksissa. Mallien pitoisuusalueet on kehystetty (alue 1 punaisella ja alue 2 vihreällä).

Spesifiset mallit kompensoivat lämpötilan vaihtelun paremmin mallin toiminta-alueella kuin geneerinen malli. Alueen ulkopuolella toimittaessa on spesifisten lämpötilakompensatio mallien laskema kompensoitu johtokyky kuitenkin merkitsevästi huonompi. Spesifinen malli antaa oman alueensa ulkopuolella tuloksen, joka on kauempana todellisesta johtokyvystä, kuin geneerisellä mallilla laskettu. Tällöin lämpötilakompensoitu johtokyky eroaa huomattavasti todellisesta johtokyvystä 20 °C:ssa, joka näkyy kuvissa 11 ja 12 suorana viivana.

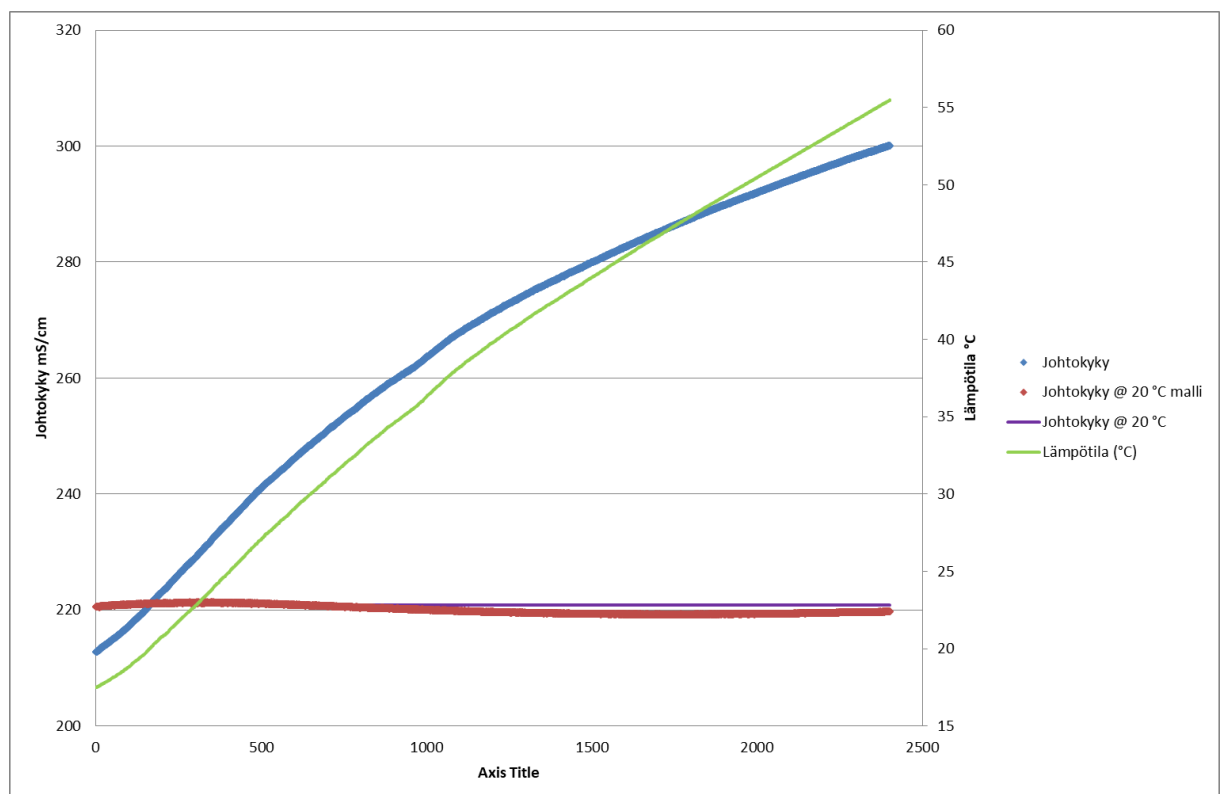
5.2 DSP-liuos

DSP-liuksen johtokyvyn lämpötilakompensointi mallin laskemiseen käytettiin lähes 140 000 mittausta käyttäen kaikkia koesuunnitelman mittauspisteitä lukuun ottamatta pisteitä, joissa H_2SO_4 - tai H_2O_2 -pitoisuudet olivat 0 %. Mittaukset tehtiin lämpötilavälillä 15...57 °C.

Malliksi ja sen parametreiksi saatiin

$$\kappa_{20} = 1,0198324 \cdot \kappa - 1,0932491 \cdot T - 0,0081407 \cdot \kappa \cdot T - 0,0000835 \cdot \kappa^2 + 0,0370542 \cdot T^2 .$$

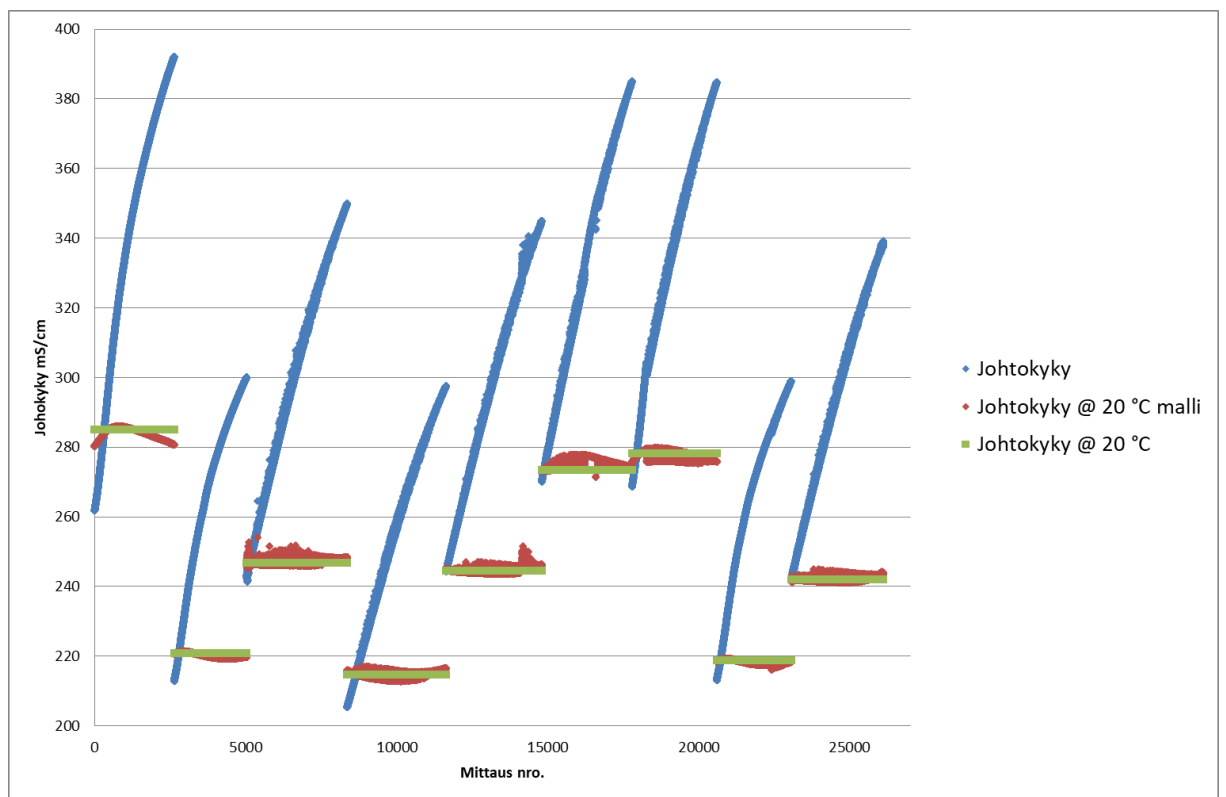
Tämän mallin ja sen parametrien avulla lasketut kompensoidut johtokyvyt vertailtuna todelliseen johtokyvyn referenssilämpötilassa 20 °C sekä mitattuun johtokyvyn on esitetty kuvissa 13 ja 14.



Kuva 13. Johtokyvyn kompensointi 20 °C asteeseen lämpötilasta 17,5 °C lämpötilaan 55 °C käyttäen tehtyä mallia, kun H_2SO_4 ja H_2O_2 pitoisuudet ovat molemmat 6,2 %

Mallin parametrit on laskettu lineaarisen regression avulla R-ohjelmalla. Parametrien laskemiseen ja niiden tarkkuuden arviointiin on käytetty lisäksi k-kertaista ristiinvaldoin-

tia. Tässä tapauksessa tehtiin kymmenenkertainen ristiinvalidointi viidellä toistolla. Tunnuslukuiksi mallille saatiin RMSE = 1,318675 ja MAE = 1,012527 mS/cm. Laitteiston arvioitu suhteellinen mittausvirhe on $\leq \pm 0,5\%$ mittausalasta. Johtokykyalueella 205...390 mS/cm, jolla mittauksia tehtiin, laitteiston mittausvirhe on siis välillä $\pm 1,025$ mS/cm ja $\pm 1,95$ mS/cm. Keskimääräinen mittausvirhe alueella on $\pm 1,4$ mS/cm. Täten keskimääräinen koevirhe on lähellä mittausvirhettä, joka on puolet projektissa hyväksytystä prosentoin maksimimittausvirheestä ja tällä perusteella voidaan arvioida mallin olevan tarpeeksi tarkka käytännön mittauksiin. Jo pelkän absoluuttisen koevirheen perusteella voidaan päätellä mallin olevan kelvollinen. Lisäksi kuvien 13 ja 14 kuvaajat tukevat tätä arviota.



Kuva 14. Johtokyvyn kompensointi 20 °C asteeseen lämpötilan ollessa välillä 18...60 °C eri pitoisuuksisissa DSP liuoksissa.

Kuvan 14 kuvaajissa näkyy jonkin verran häiriötä johtokykymittauksessa. Tämä heijastuu myös mallilla kompensoidun johtokyvyn kuvaajaan. Koska virhe ei näytä systemaattiselta, voidaan kuitenkin arvioida, että myöskään kompensoinnissa ei tapahdu systemaattista virhettä. Lisäksi mittausarjojen joissa ei esiintynyt mittausvirheitä kompensointikuvaajien perusteella kuten kuvassa 13 on nähtävissä, että malli kompensoi johtokyvyn hyvin.

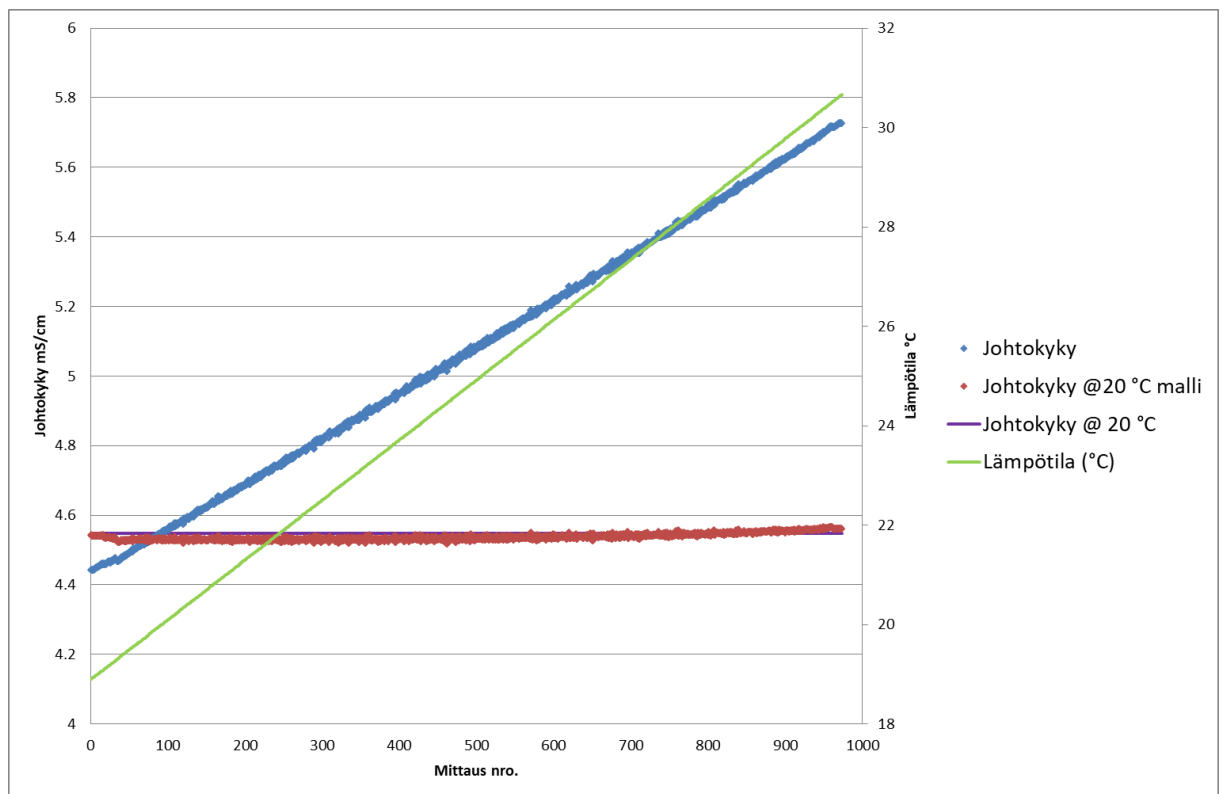
5.3 Dekstroosi-natriumkloridiliuos

Dekstroosi-natriumkloridiliuoksen johtokyvyn lämpötilakompensointimallin laskemiseen käytettiin noin 240 000 mittausta käyttäen kaikkia koesuunnitelman mittauspisteitä sisältäen mittaukset lämpötiloissa 15...57 °C.

Malliksi ja sen parametreiksi saatiin

$$\kappa_{20} = 0,995439 \cdot \kappa - 0,0203251 \cdot T - 0,0197202 \cdot \kappa \cdot T - 0,000232 \cdot \kappa^2 + 0,0024369 \cdot T^2.$$

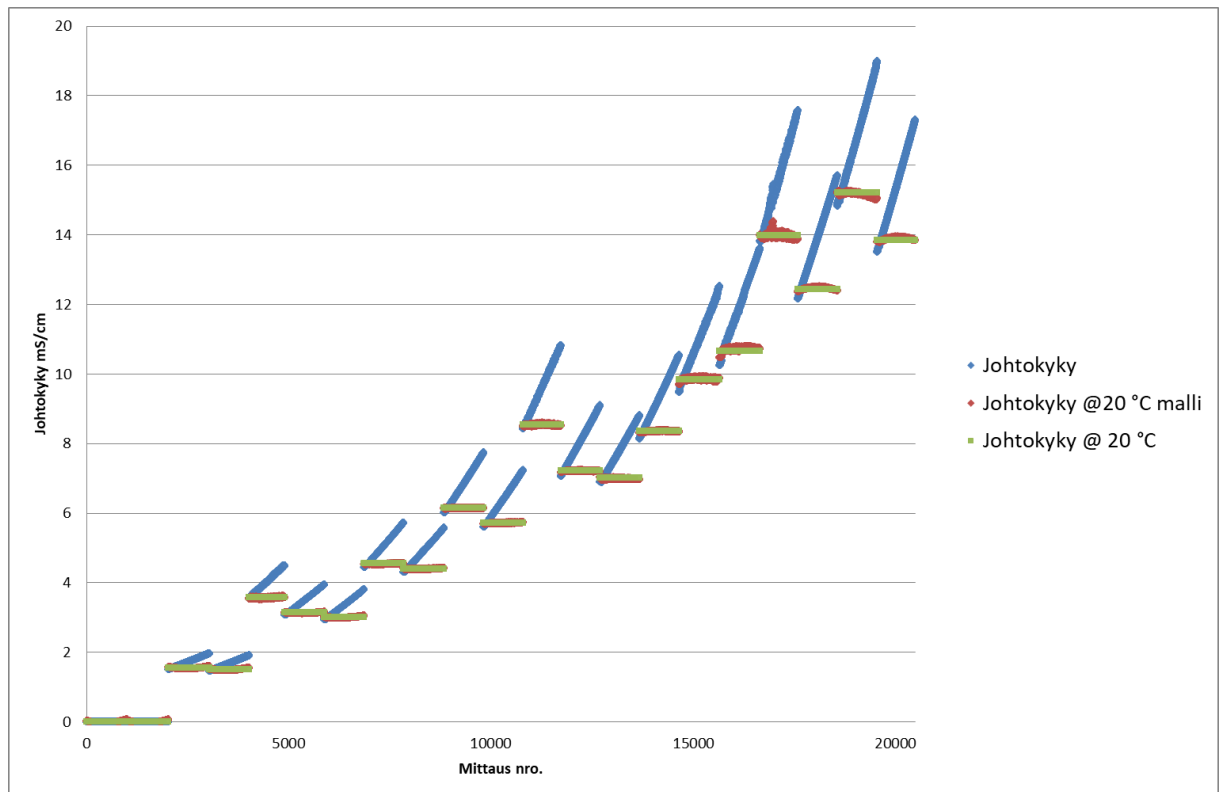
Tämän mallin ja sen parametrien avulla lasketut kompensoidut johtokyvyt vertailtuna todelliseen johtokykyyn referenssilämpötilassa 20 °C sekä mitattuun johtokykyyn on esitetty kuvissa 15 ja 16.



Kuva 15. Johtokyvyn kompensointi 20 °C asteeseen lämpötiloissa 19...30 °C, kun dekstroosin pitoisuus on 2,5 % ja natriumkloridin pitoisuus on 0,3 %

Mallin parametrit on laskettu lineaarisen regression avulla R-ohjelmalla. Parametrien laskemiseen ja niiden tarkkuuden arviointiin on käytetty lisäksi k-kertaista ristiinvaldointia. Tässä tapauksessa tehtiin kymmenenkertainen ristiinvaldointi viidellä toistolla.

Tunnusluvuiksi mallille saatiin RMSE = 0,04144445 ja MAE = 0,02889249 mS/cm. Laitteiston arvioitu suhteellinen mittausvirhe on $\leq \pm 0,5\%$ mittausalasta. Johtokykyalueella 0...7,45 mS/cm, jolla mittauksia tehtiin, laitteiston mittausvirhe on siis välillä ± 0 mS/cm ja $\pm 0,95$ mS/cm. Laitteiston keskimääräinen mittausvirhe alueella on $\pm 0,373$ mS/cm. Täten keskimääräinen koevirhe on lähellä mittausvirhettä, joka on puolet projektissa hyväksytystä prosentoin maksimimittausvirheestä ja tällä perusteella voidaan arvioida mallin olevan tarpeeksi tarkka käytännön mittauksiin. Myös pelkän absoluuttisen koevirheen perusteella voidaan päätellä mallin olevan kelvollinen. Lisäksi kuvien 15 ja 16 kuvaajat tukevat tätä arviota.



Kuva 16. Johtokyvyn kompensointi 20 °C asteeseen lämpötilan ollessa välillä 19...31 °C eri pitoisuuksisissa dekstroosi-natriumkloridiliuksissa.

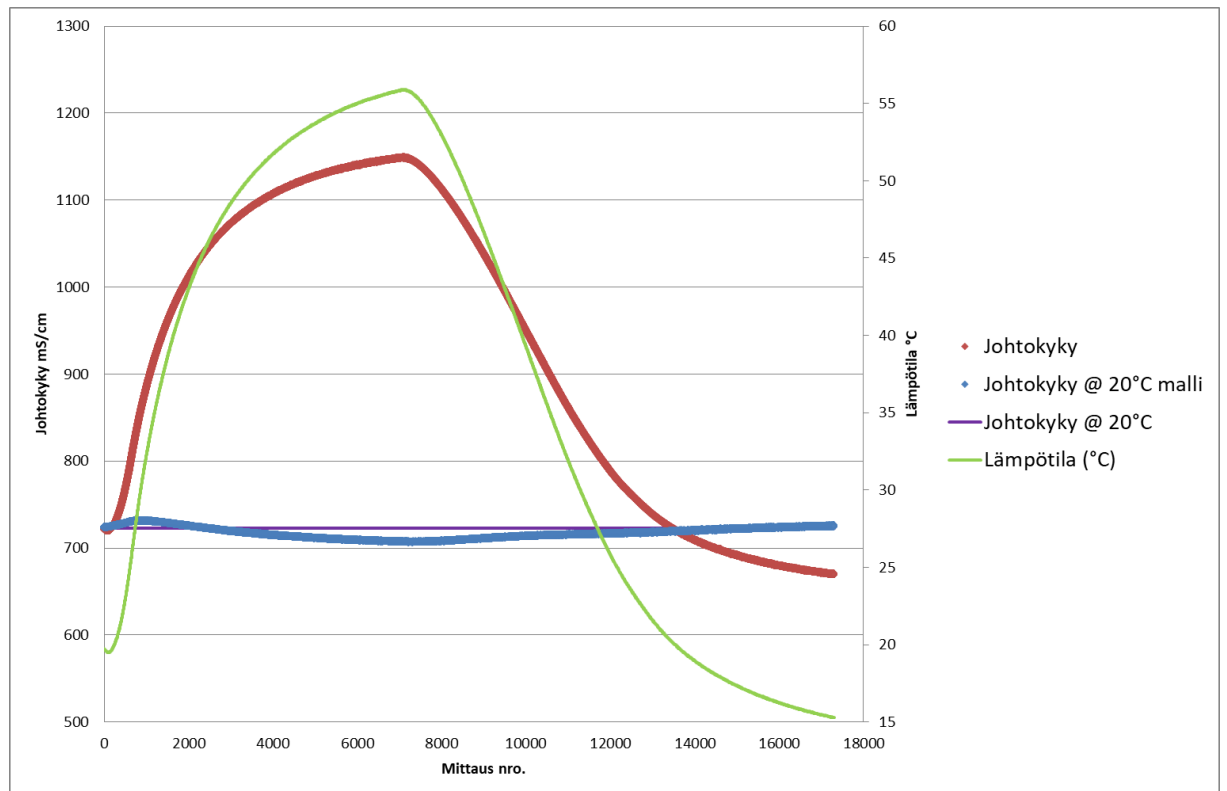
5.4 Ferrikloridi-suolahappoliuos

Ferrikloridi ja suolahappo liuoksen johtokyvyn lämpötilakompensointimallin laskemiseen käytettiin lähes 120 000 mittauksia käyttäen kaikkia koesuunnitelman mittauspisteitä sisältäen mittaukset lämpötiloissa 15...57 °C välillä.

Malliksi ja sen parametreiksi saatiin

$$\kappa_{20} = 1,015968 \cdot \kappa - 7,4805568 \cdot T - 0,0061379 \cdot \kappa \cdot T - 0,006138 \cdot \kappa^2 + 0,0739801 \cdot T^2 .$$

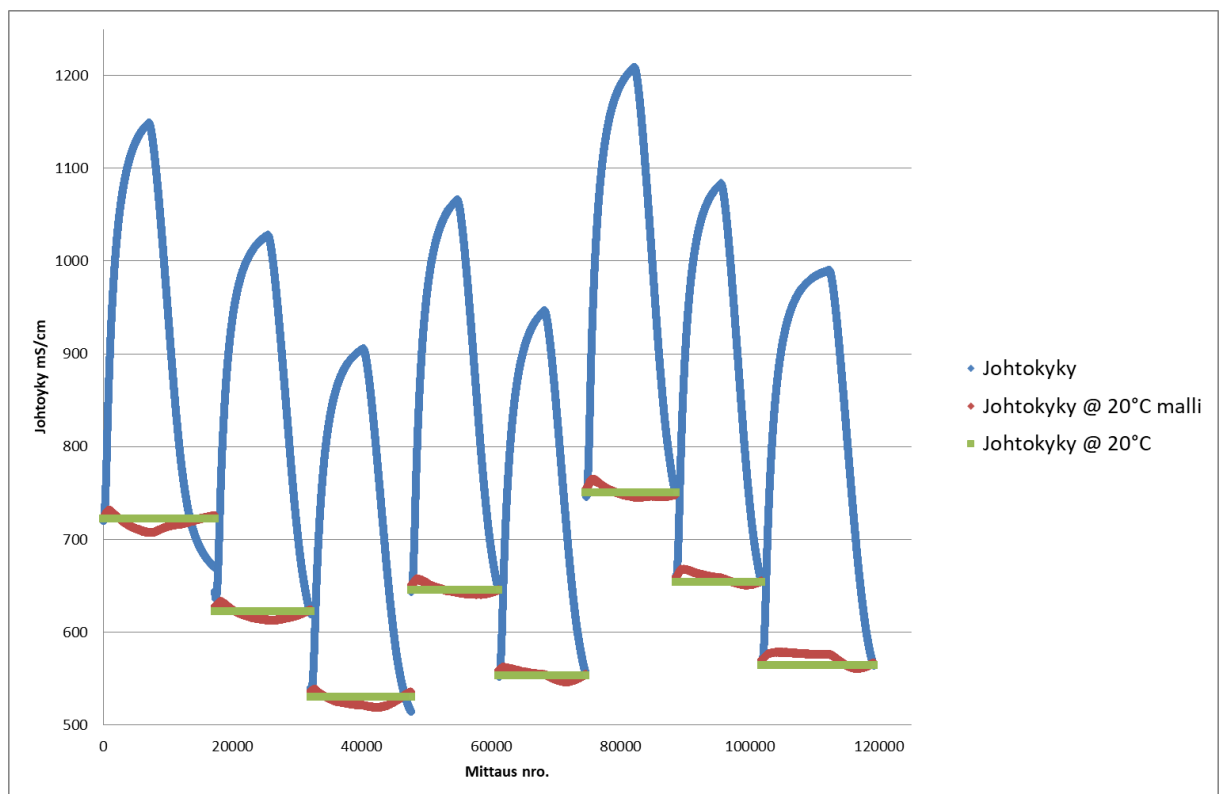
Tämän mallin ja sen parametrien avulla lasketut kompensoidut johtokyvyt vertailtuna todelliseen johtokkyyn referenssilämpötilassa 20 °C sekä mitattuun johtokkyyn on esitetty kuvissa 17 ja 18.



Kuva 17. Johtokkyyn kompensointi 20°C asteeseen lämpötilavälillä 15...57 °C käyttäen tehtyä mallia. Liuoksen HCl pitoisuuden ollessa 160 g/l ja FeCl₃ pitoisuuden ollessa 5 g/l.

Mallin parametrit on laskettu lineaarisen regression avulla R-ohjelmalla. Parametrien laskemiseen ja niiden tarkkuuden arviointiin on käytetty lisäksi k-kertaista ristiinvalidointia. Tässä tapauksessa tehtiin kymmenenkertainen ristiinvalidointi viidellä toistolla. Tunnuslukuiksi mallille saatiin RMSE = 5,432357 ja MAE = 4,338913 mS/cm. Laitteiston arvioitu suhteellinen mittausvirhe on $\leq \pm 0,5$ % mittausalasta. Mitatulla johtokkyalueella 515...1210 mS/cm, laitteiston mittausvirhe on $\pm 2,58$ mS/cm ja $\pm 6,05$ mS/cm välillä. Laitteiston mittausvirhe alueella on keskimäärin $\pm 4,40$ mS/cm. Täten keskimääräinen koevirhe on hieman mittausvirhettä korkeampi, mutta kuitenkin selkeästi hyväksytyyn prosenttiin maksimimittausvirheen alle. Tällä perusteella voidaan arvioida mallin ole-

van kuitenkin tarpeeksi tarkka käytännön mittauksiin. Lisäksi myös kuvien 17 ja 18 kuvaajia katsomalla nähdään kompensoinnin toimivan melko hyvin. Pelkän absoluuttisen koevirheen perusteella voi olla vaikeampi päätellä mallin olevan kelvollinen, koska se on huomattavasti suurempi kuin muiden mallien kohdalla. Tässä tapauksessa täytyykin huomioida se, että johtokyvyt joita tällä mallilla kompensoidaan ovat huomattavasti korkeampi kuin muiden liuosten tapauksissa ja mallin kuvaama pitoisuusalue on erittäin laaja. Johtokyvyn kompensointikykyä voisi luultavasti parantaa merkittävästi pienentämällä mallin kuvaamaa pitoisuusaluetta.



Kuva 18. Johtokyvyn kompensointi 20 °C asteeseen lämpötilan ollessa välillä 18...57 °C eri pitoisuuksisissa HCl + FeCl₃ liuksissa.

Tutkiessa kuvaa 17, jossa näkyy sekä johtokyvyn että lämpötilan kuvaajat, huomaa johtokyvyn vasteen lämpötilaan olevan erilainen lämpötilan laskiessa kuin noustessa. Tämä voi johtua eräänlaisesta mittausten hystereesistä. Lämpötilan noustessa koko järjestelmä lämpenee ja toimii lämpötilavarastona. Siitä johtuen johtokyvyn mittaustempötila hieman jäljessä todellisesta lämpötilasta eli se on jatkuvasti hieman matalampi. Vastaavasti lämpötilan laskiessa varastoitunut lämpötila hidastaa jäähtymistä ja johtokyvyn mittaustempötila on jatkuvasti hieman korkeampi. Tämän hystereesi ilmiön takia kuvaajat lämpötilan noustessa ja laskiessa eivät vastaa toisiaan täydellisesti.

6 Yhteenveto

Työn tuloksena saatiin valmiiksi johtokykykompensaatio mallit neljälle eri liuokselle. Näiden mallien toiminta-alueet ja tarkkuudet vaihtelivat jonkin verran. Näitä malleja tehdessä tuli myös opeteltua käyttämään koesuunnittelun menetelmiä uusissa yhteyksissä, kuten mallin parametrien etsimisessä ja mallin toiminta-alueen rajaamisessa.

Kaikista malleista saatiin tarpeeksi tarkkoja, että niitä voidaan käyttää monimittauslaitteiden testiversioissa. Näitä tarkempia malleja tarvittaessa, tiedetään, että rajaamalla aluetta, jolla kompensointi tapahtuu, saadaan mallin kompensointikykyä parannettua. Tällöin mallin tarkkuutta voidaan parantaa laskemalla sen parametrit uudelleen pienemmälle alueelle, tarvitsematta muuttaa itse mallia.

SC-1 johtokyvyinkompensointi malli on tällä hetkellä syötetty kenttätestauksessa olevaan monimittauslaitteistoon. Tällä tavalla saadaan kerättyä todellisia mittaustuloksia ja voidaan arvioida johtokyvyn lämpötilakompensoation toimintaa myös käytännössä. Muita malleja voidaan käyttää Janeskon ja K-Patents Oy:n omissa laboratorioissa. Näiden liuosten monimittauslaitteilla ei tällä hetkellä ole kenttätestausta käynnissä.

SC-1-liuokselle malliksi ja sen parametreiksi saatiin

$$\kappa_{20} = 1,001315 \cdot \kappa - 0,0138192 \cdot T - 0,0091461 \cdot \kappa \cdot T - 0,000525 \cdot \kappa^2 + 0,0009687 \cdot T^2 \quad .$$

Malli toimii lämpötilan ollessa 15...35 °C ja NH₄OH-pitoisuuden ollessa 1,0...5,5 % sekä H₂O₂-pitoisuuden ollessa välillä 0,5...1,5 %. Tällä alueella mitattu johtokyky on ollut 2,5...6,3 mS/cm ja mallin keskimääräinen koevirhe 0,03 mS/cm. SC-1 liuokselle tehtiin myös spesifiset mallit pienemmille pitoisuusalueille.

DSP-liuokselle malliksi ja sen parametreiksi saatiin

$$\kappa_{20} = 1,0198324 \cdot \kappa - 1,0932491 \cdot T - 0,0081407 \cdot \kappa \cdot T - 0,0000835 \cdot \kappa^2 + 0,0370542 \cdot T^2 \quad .$$

Malli toimii lämpötilan ollessa 15...60 °C ja H₂O₂-pitoisuuden ollessa 6,5...8,5 % sekä H₂SO₄-pitoisuuden ollessa 6,5...8,5 %. Tällä alueella mitattu johtokyky on ollut 205...390 mS/cm ja mallin keskimääräinen koevirhe 1,01 mS/cm.

Dekstroosi-natriumkloridiliuoksen malliksi ja sen parametreiksi saatiin

$$\kappa_{20} = 0,995439 \cdot \kappa - 0,0203251 \cdot T - 0,0197202 \cdot \kappa \cdot T - 0,000232 \cdot \kappa^2 + 0,0024369 \cdot T^2.$$

Malli toimii lämpötilan ollessa 20...30 °C ja dekstroosipitoisuuden ollessa 0 %...5 % sekä natriumkloridipitoisuuden ollessa 0,1...1,0 %. Tällä alueella mitattu johtokyky on ollut 0...7,45 mS/cm ja mallin keskimääräinen koevirhe 0,03 mS/cm.

Ferrikloridi-suolahappoliuoksen malliksi ja sen parametreiksi saatiin

$$\kappa_{20} = 1,015968 \cdot \kappa - 7,4805568 \cdot T - 0,0061379 \cdot \kappa \cdot T - 0,006138 \cdot \kappa^2 + 0,0739801 \cdot T^2 .$$

Malli toimii lämpötilan ollessa 18...55 °C ja FeCl₃-pitoisuuden ollessa 5...120 g/l sekä HCl-pitoisuuden ollessa 160...225 g/l. Tällä alueella mitattu johtokyky on ollut 515...1210 mS/cm ja mallin keskimääräinen koevirhe 4,33 mS/cm.

Työtä tehdessä perehdyttiin myös koesuunnittelun periaatteisiin. Nämä periaatteet huomioon ottamalla projekteja arvioitaessa ja uusia valmistellessa voidaan ajan ja rahan säästämisen lisäksi odottaa tehtyjen kokeiden antavan tuloksia, jotka ovat oikeasti projektin kannalta hyödyllisiä.

Selvittämällä tarkemmin kiinnostavan alueen rajat voidaan koesuunnitelmien pisteet kohdistaa siten, että niitä voidaan käyttää tarkemman mallin tekemiseen juuri sillä alueella, jolla mittaukset oikeasti tapahtuvat. Tämän jälkeen on tehdyn R-ohjelman koodin avulla helppo laskea uusia lämpötilakompensaatio malleja ja näiden parametreja, sekä nykyisten liuosten uusille pitoisuusalueille, kuin myös täysin uusille liuoksille.

Osassa SC-1-liuosten mittauksissa oli johtokyky kompensatio jäänyt kokeita tehdessä päälle. Nämä kuitenkin pystyttiin korjaamaan, koska käytetty kompensatio oli yksinkertainen ja käytetyt parametrit olivat tallessa. Laskemalla kompensatioon käytetyn kertoimen avulla lämpötilakompensoidusta johtokyvystä kompensoimaton pystyttiin virheellinen data korjaamaan takaisin alkuperäiseksi. Vastaavassa tapauksessa dekstroosi-natriumkloridiliuoksen koesuunnitelman lisäpisteitä mitattaessa oli mittalaitteistossa jäänyt päälle monimutkaisempi lämpötilakompensaatio. Näiden datapisteiden korjauslaskenta ei ollut mahdollista ja koepisteiden mittaukset jouduttiin uusimaan.

Näistä takaiskuista viisastuneena mietittiin laboratorioon käytäntöjä mittauksissa käytettyjen parametrien tarkistamisesta ja ylös kirjaamisesta.

Insinööriyön aikana opitut ja esille tulleet asiat on huomioitu monimittauslaiteprojektissa. Koesuunnittelusta on tehty järjestelmällisempää ja harkitumpaa. Laboratoriotoiminnan virhelähteisiin on otettu huomiota ja toimintatapoja on pyritty yhtenäistämään. Lisäksi yleisimpiä virhelähteitä on tunnistettu.

Työn aikana tehty R-ohjelman koodi ja Excel-pohjat yhdessä jo olemassa olevien Excel-pohjien kanssa helpottavat uusien mallien tekemistä. Itse johtokykykompensointi mallin ja parametrien laskenta vaatii käytännössä vain mittausdatan tallentamisen oikeassa muodossa ja koodin ajamisen. Työn jälkeenkin on tarkoitus pyrkiä siihen, että monimittauslaiteprojektille saataisiin tehtyä selkeät toimintatavat ja työvälineet mallien tekemistä ja näiden parametrien laskemista varten uusille liuksille.

Lähteet

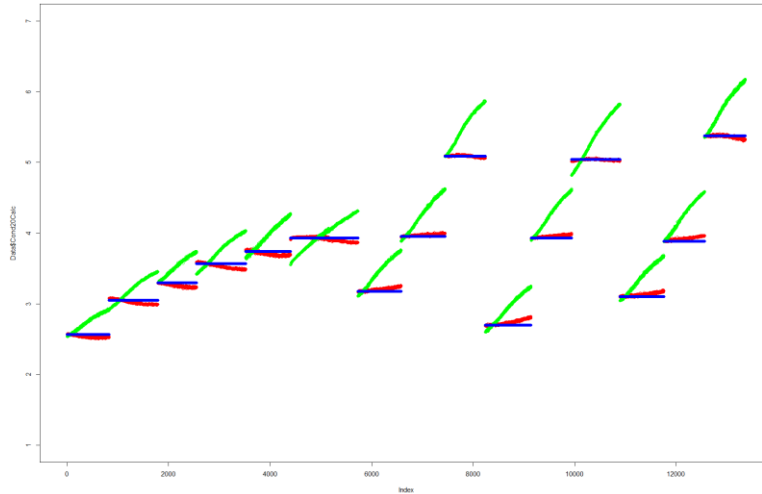
- 1 Effect of temperature on conductivity. Verkkoaineisto. JENWAY / BibbyScientific. <http://www.jenway.com/adminimages/A02_001A_Effect_of_temperature_on_conductivity.pdf> luettu 5.4.2018
- 2 Conductivity Theory and Practice. 2004. Esite. Villeurbanne: Radiometer Analytical SAS.
- 3 Barron John J. & Ashton Colin. 2005. The Effect of Temperature on Conductivity Measurement. TSP-07 Issue 3. County Clare: Reagecon Diagnostics Ltd.
- 4 Yazici Ersini & Deveci Haci. 2010. Factors affecting Decomposition of Hydrogen Peroxide. Proceedings of the XIIth International Mineral Processing Symposium. 6th–8th October 2010, Cappadocia-Nevsehir, Turkey. s.609-616.
- 5 Bhagavan, N. V. 2002. Medical Biochemistry, Massachusetts: Harcourt/Academic Press
- 6 Dobre Tanase C. & Sanchez Marcano Jose G. 2007. Chemical Engineering: Modeling, Simulation and Similitude. Weinheim: Wiley-VCH
- 7 Veli-Matti Taavitsainen, 2018, DOE functions for R, versio 5, R-aliohjelma, <http://users.metropolia.fi/~velimt/R/DOE_functions_v5.r> luettu 11.5.2018
- 8 Montgomery Douglas C., Peck Elizabeth A. & Vining G. Geoffrey. 2012. Introduction to Linear Regression Analysis. New Jersey: John Wiley & Sons
- 9 Chai T. & Draxler R.R. 2014. Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)? – Arguments against avoiding RMSE in the literature. Geoscientific Model Development 7, s.1247-1250.

Johtokyvyn lämpötilakompensointi mallien parametrit ja kuvaajat
SC-1 toisen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja

Coefficients:

	TC	Conductivity	$\text{I}(\text{TC}^2)$
$\text{I}(\text{TC} * \text{Conductivity})$	-0.0137270	1.0031041	0.0009096
	-0.0089812	-0.0008836	

RMSE	Rsquared	MAE
0.0359699	0.9980159	0.02816393

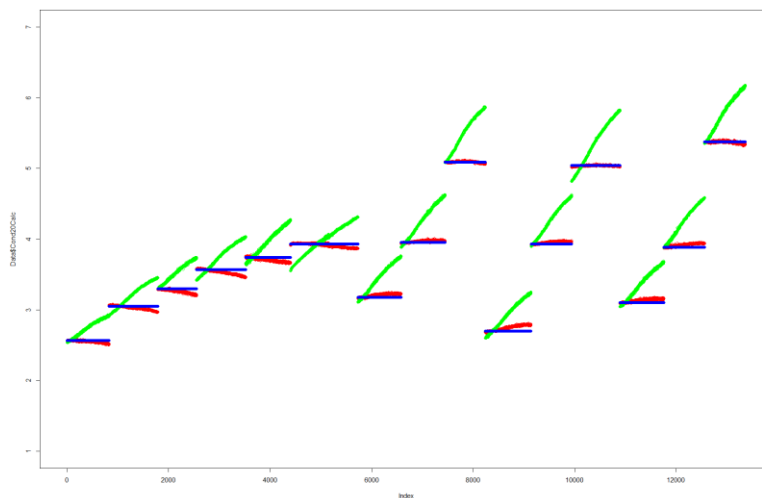


SC-1 kolmannen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja

coefficients:

	TC	Conductivity	$\text{I}(\text{TC}^2)$
$\text{I}(\text{TC}^3)$	6.120e-03	9.954e-01	4.140e-04
$\text{I}(\text{TC} * \text{Conductivity})$	-1.776e-05	-1.653e-02	1.991e-04
$\text{I}(\text{Conductivity}^2)$	2.144e-03	5.597e-04	-2.777e-04

RMSE	Rsquared	MAE
0.03546615	0.9980708	0.02672188

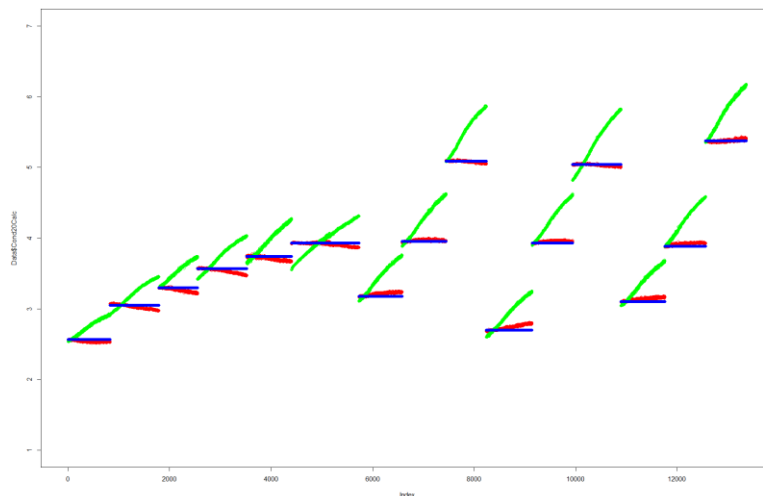


SC-1 viidennen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja

Coefficients:

	TC	Conductivity	$I(TC^2)$
	5.795e-01	9.478e-02	1.552e-02
	$I(TC^3)$	$I(TC^4)$	$I(TC^5)$
	2.969e-04	-5.937e-07	-1.703e-07
$I(TC * Conductivity)$	-6.744e-01	$I(TC^2 * Conductivity)$	$I(TC^3 * Conductivity)$
$I(TC^4 * Conductivity)$	1.761e-06	$I(Conductivity^2)$	$I(TC * Conductivity^2)$
$I(TC^2 * Conductivity^2)$	3.317e-03	$I(TC^3 * Conductivity^2)$	$I(Conductivity^3)$
$I(TC * Conductivity^3)$	-4.879e-02	$I(TC^2 * Conductivity^3)$	$I(Conductivity^4)$
$I(TC * Conductivity^4)$	3.169e-03	$I(Conductivity^5)$	

RMSE 0.03426647 Rsquared 0.9981985 MAE 0.02673319

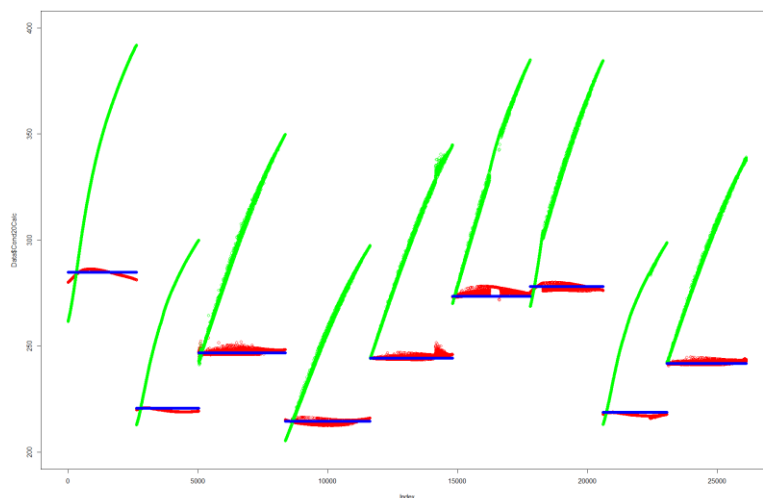


DSP toisen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja

Coefficients:

	TC	Conductivity	$I(TC^2)$
	-1.093e+00	1.020e+00	3.705e-02
$I(TC * Conductivity)$	-8.141e-03	$I(Conductivity^2)$	
		-8.355e-05	

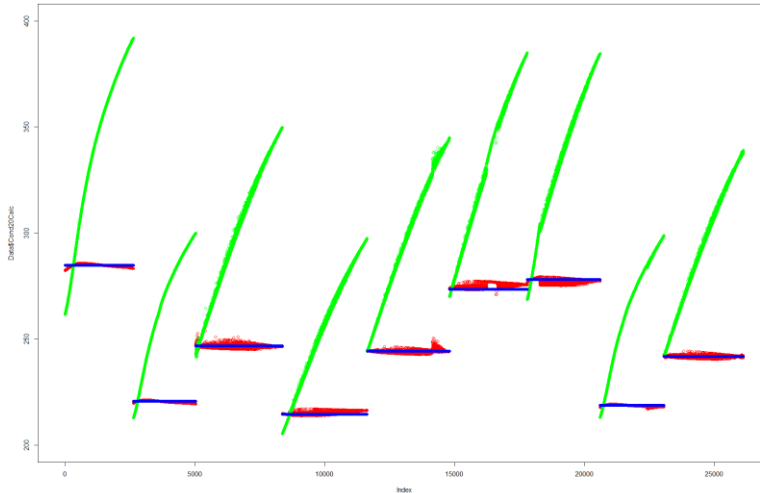
RMSE 1.318642 Rsquared 0.9971196 MAE 1.01252



DSP kolmannen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja
coefficients:

	TC	Conductivity	$\text{I}(\text{TC}^2)$
	2.134e+00	9.774e-01	6.297e-02
	$\text{I}(\text{TC}^3)$	$\text{I}(\text{TC} * \text{Conductivity})$	$\text{I}(\text{TC}^2 * \text{Conductivity})$
	-3.242e-04	-3.027e-02	-1.816e-05
	$\text{I}(\text{Conductivity}^2)$	$\text{I}(\text{TC} * \text{Conductivity}^2)$	$\text{I}(\text{Conductivity}^3)$
	1.830e-04	3.384e-05	-3.692e-07

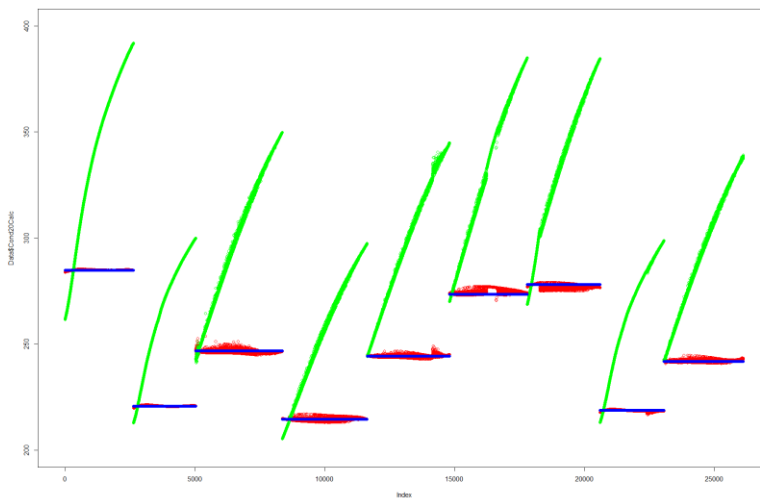
RMSE	Rsquared	MAE
1.052282	0.9981625	0.7733428



DSP viidennen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja
coefficients:

	TC	Conductivity	$\text{I}(\text{TC}^2)$
	-1.286e+02	5.133e+00	-6.329e+00
	$\text{I}(\text{TC}^3)$	$\text{I}(\text{TC}^4)$	$\text{I}(\text{TC}^5)$
	-1.074e-01	-7.742e-04	-3.007e-06
	$\text{I}(\text{TC} * \text{Conductivity})$	$\text{I}(\text{TC}^2 * \text{Conductivity})$	$\text{I}(\text{TC}^3 * \text{Conductivity})$
	2.162e+00	7.685e-02	8.552e-04
	$\text{I}(\text{TC}^4 * \text{Conductivity})$	$\text{I}(\text{Conductivity}^2)$	$\text{I}(\text{TC} * \text{Conductivity}^2)$
	3.404e-06	-6.348e-02	-1.363e-02
	$\text{I}(\text{TC}^2 * \text{Conductivity}^2)$	$\text{I}(\text{TC}^3 * \text{Conductivity}^2)$	$\text{I}(\text{Conductivity}^3)$
	-3.078e-04	-1.740e-06	3.639e-04
	$\text{I}(\text{TC} * \text{Conductivity}^3)$	$\text{I}(\text{TC}^2 * \text{Conductivity}^3)$	$\text{I}(\text{Conductivity}^4)$
	3.757e-05	4.117e-07	-9.233e-07
	$\text{I}(\text{TC} * \text{Conductivity}^4)$	$\text{I}(\text{Conductivity}^5)$	
	-3.855e-08	8.751e-10	

RMSE	Rsquared	MAE
0.91164	0.998621	0.61992

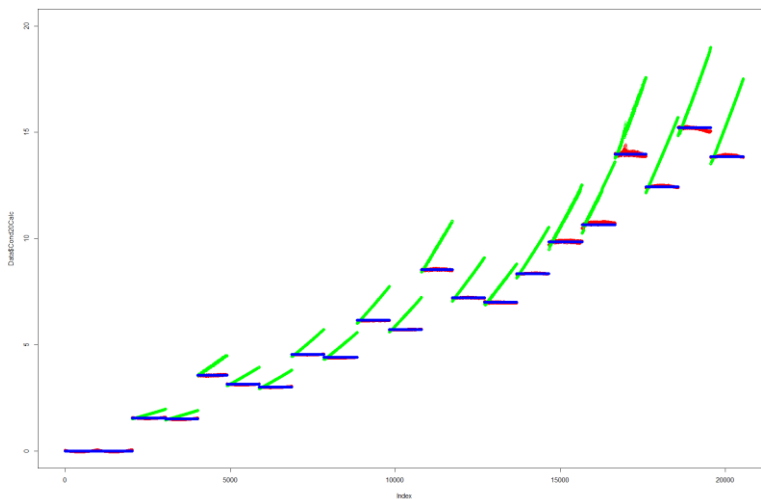


Dekstroosi-natriumkloridi
toisen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja

Coefficients:

	TC	Conductivity	$I(TC^2)$
$I(TC * Conductivity)$	-0.0178772	0.9949011	0.0021810
	-0.0197139	$I(Conductivity^2)$	0.0002558

RMSE	Rsqured	MAE
0.0407091	0.9999222	0.0276328

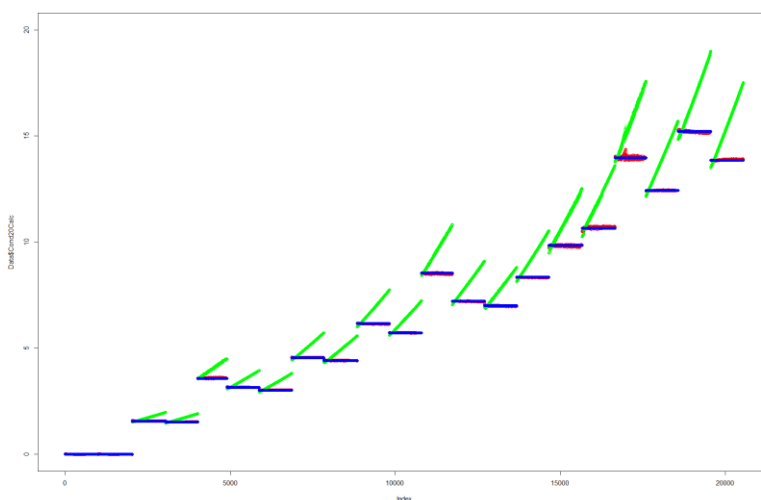


Dekstroosi-natriumkloridi
kolmannen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja

Coefficients:

	TC	Conductivity	$I(TC^2)$
$I(TC^3)$	-9.354e-03	1.013e+00	1.913e-03
$I(TC * Conductivity)$	-1.081e-04	-2.230e-02	$I(TC^2 * Conductivity)$
$I(Conductivity^2)$	-2.851e-03	-2.089e-05	$I(Conductivity^3)$
			3.049e-04

RMSE	Rsqured	MAE
0.02979689	0.9999572	0.01969087



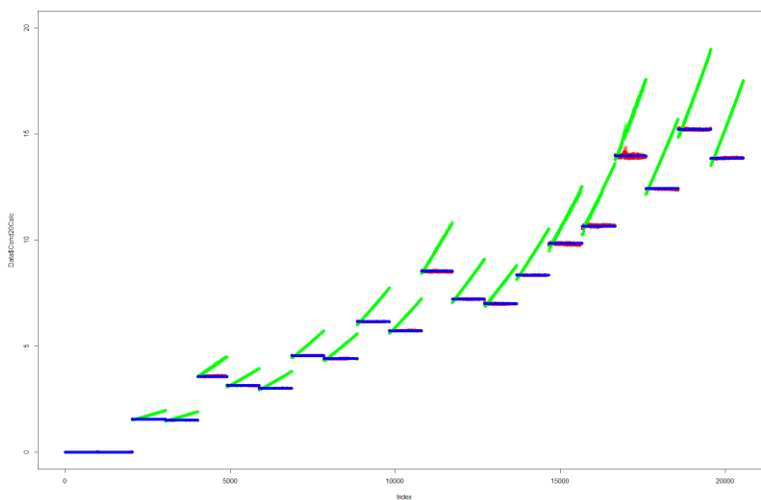
Dekstroosi-natriumkloridi

viidennen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja

coefficients:

	TC	Conductivity	$I(TC^2)$
	7.340e-04	9.950e-01	4.263e-04
	$I(TC^3)$	$I(TC^4)$	$I(TC^5)$
	-2.247e-04	2.578e-05	-7.598e-07
$I(TC * Conductivity)$	$I(TC^2 * Conductivity)$	$I(TC^3 * Conductivity)$	$I(TC^4 * Conductivity)$
-2.284e-02	4.959e-04	-2.186e-05	-2.004e-04
$I(TC^4 * Conductivity)$	$I(Conductivity^2)$	$I(TC * Conductivity^2)$	$I(Conductivity^3)$
-1.093e-06	1.223e-03	-2.004e-04	4.420e-05
$I(TC^2 * Conductivity^2)$	$I(TC^3 * Conductivity^2)$	$I(Conductivity^4)$	$I(Conductivity^5)$
5.233e-05	2.129e-06	-2.075e-05	
$I(TC * Conductivity^3)$	$I(TC^2 * Conductivity^3)$		
-1.098e-05	-4.252e-06		
$I(TC * Conductivity^4)$	$I(Conductivity^5)$		
1.544e-06	9.327e-07		

RMSE Rsquared MAE
 0.02435248 0.9999713 0.01431005



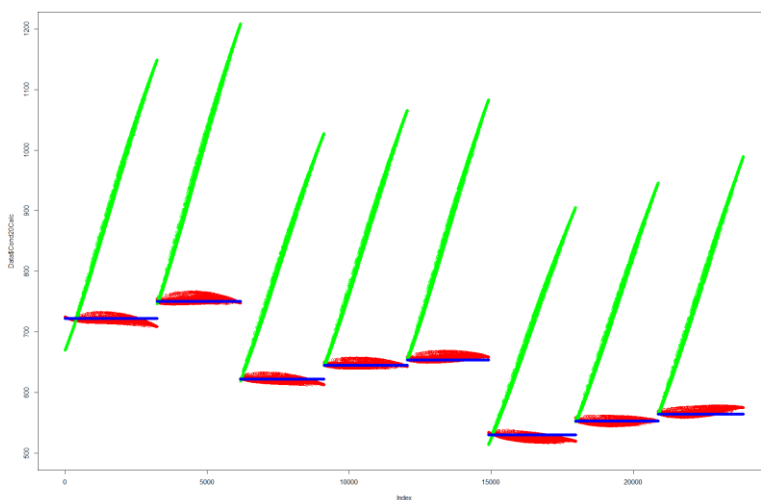
Ferrikloridi-suolahappo

toisen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja

coefficients:

	TC	Conductivity	$I(TC^2)$
	-7.481e+00	1.016e+00	7.398e-02
$I(TC * Conductivity)$	$I(Conductivity^2)$		
-6.138e-03	-2.552e-05		

RMSE Rsquared MAE
 5.432207 0.9947334 4.338725

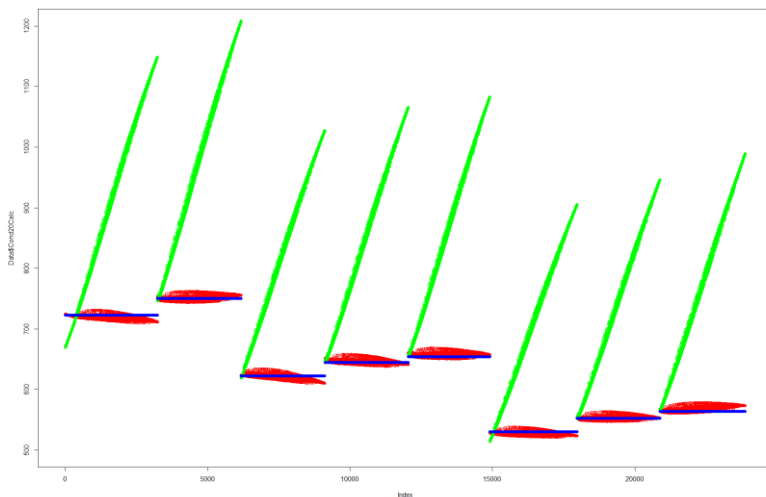


Ferrikloridi-suolahappo
kolmannen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja

coefficients:

	TC	Conductivity	$I(TC^2)$
	2.637e+00	8.809e-01	2.363e-01
	$I(TC^3)$	$I(TC * Conductivity)$	$I(TC^2 * Conductivity)$
	1.521e-03	-3.570e-02	-2.744e-04
	$I(Conductivity^2)$	$I(TC * Conductivity^2)$	$I(Conductivity^3)$
	3.550e-04	2.205e-05	-2.664e-07

RMSE 5.062074 Rsquared 0.9954218 MAE 4.069079

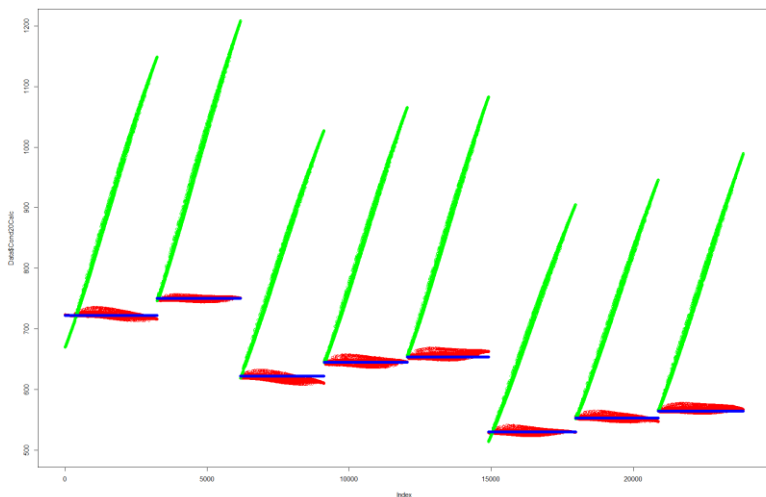


Ferrikloridi-suolahappo
viidennen asteen polynomimallin parametrit, tunnusluvut ja kuvaaja

coefficients:

	TC	Conductivity	$I(TC^2)$
	5.286e+02	-1.250e+01	3.887e+01
	$I(TC^3)$	$I(TC^4)$	$I(TC^5)$
	1.053e+00	1.232e-02	5.280e-05
	$I(TC * Conductivity)$	$I(TC^2 * Conductivity)$	$I(TC^3 * Conductivity)$
	-4.392e+00	-2.120e-01	-3.636e-03
	$I(TC^4 * Conductivity)$	$I(Conductivity^2)$	$I(TC * Conductivity^2)$
	-2.072e-05	8.781e-02	1.288e-02
	$I(TC^2 * Conductivity^2)$	$I(TC^3 * Conductivity^2)$	$I(Conductivity^3)$
	3.790e-04	3.113e-06	-2.130e-04
	$I(TC * Conductivity^3)$	$I(TC^2 * Conductivity^3)$	$I(Conductivity^4)$
	-1.623e-05	-2.224e-07	2.282e-07
	$I(TC * Conductivity^4)$	$I(Conductivity^5)$	
	7.460e-09	-9.114e-11	

RMSE 4.338139 Rsquared 0.9966361 MAE 3.334158



R-ohjelmakoodi lämpötilakompensoinnin mallinnusta varten

```
#ajetaan apufunktiot ja kirjastot
source('DOE_functions_v5.r')
library(caret)
library(klaR)

# Aloitetaan datan analysointi

# Korvaa Data_MIX.txt haluamallasi lähdetiedostolla
# jossa tiedot ovat järjestyksessä AINE1_C AINE2_C Conductivity TC nD
# korvaa AINE1_C ja AINE2_C aineiden "kaavoilla"_C
# ja aine1 ja aine2 näiden kaavoilla pienellä kirjoitettuna
# sekä lähdetiedostossa, että koodissa

# luetaan lähdetiedosto ja ryhmitellään data kombinaatioiksi
MIX <- read.table('Data_MIX.txt',header=TRUE)
Komb <- unique(cbind(MIX$AINE1_C,MIX$AINE2_C))

# Tehdään kombinaatioista faktori ja piirretään ne
# valituilla väreillä, muuta tarvittaessa ylim=c parametria
Col <- c('black','red','blue','orange','magenta')
Komb <- droplevels(factor(MIX[,1]):factor(MIX[,2]))

plot(MIX[,4],MIX[,3],col=Col[Komb],xlab='TC',ylab='Cond',ylim=c(0,1000))
Legend <- paste('Aine1:Aine2 = ',levels(Komb))
legend('topleft',legend=Legend,pch=1,col=Col)

# haetaan toistojen lukumäärät
nrep <- aggregate(Conductivity~TC+TC+AINE1_C+AINE2_C,MIX,length)$Conductivity
# keskiarvoistetaan
MIX <- aggregate(.~TC+AINE1_C+AINE2_C,MIX,mean)

# Tehdään kombinaatioista faktori ja piirretään ne
# valituilla väreillä
Col <- c('black','red','blue','orange','magenta')
Komb <- droplevels(factor(MIX$AINE1_C):factor(MIX$AINE2_C))
MIX <- cbind(MIX,komb=Komb) # lisätään kombinaatiot MIX:dataan

plot(MIX$TC,MIX$Conductivity,col=Col[Komb],xlab='T',ylab='Conductivity',ylim=c
(500,1200))
Legend <- paste('aine1:aine2 = ',levels(Komb))
legend('topleft',legend=Legend,pch=1,col=Col)

# Extrapoloidaan johtokyky@20C toisen asteen mallilla ja
# piirretään kuva sovituksista eri kombinaatioilla
# (logaritnimallin sovitus on piirretty katkoviivalla)
Tplot <- seq(18,35,0.1)
nKomb <- length(levels(Komb))
malli <- vector('list',nKomb)
# puretaan kombinaatiot osiin
Komb2 <- strsplit(levels(Komb),':')
# Huom! strsplit tekee listan, jonka alkiot ovat tekstijonoja

for(i in 1:nKomb)
{
  # muutetaan tekstit numeroiksi
  aine1 <- as.numeric(Komb2[[i]][1])
  aine2 <- as.numeric(Komb2[[i]][2])
  Conductivity <- as.numeric(Komb2[[i]][3])
  print(c(aine1,aine2)) # tarkistus
}
```

```

#tehdään malli käyttäen kombinaatiota vastaavaa osajoukkoa
malli[[i]] <- lm(Conductivity ~ TC + I(TC^2),data=subset(MIX,AINE1_C==aine1
& AINE2_C==aine2))
#print(summary(malli))
aine1      <- rep(aine1,length(Tplot))
aine2      <- rep(aine2,length(Tplot))
CondCalc   <- pre-
dict(malli[[i]],newdata=data.frame(TC=Tplot,AINE1_C=aine1,AINE2_C=aine2))
Conductivity <- rep(Conductivity,length(Tplot))
lines(Tplot,CondCalc,col=Col[i],lwd=2)
points(Tplot[Tplot==20],CondCalc[Tplot==20],col=Col[i],pch=16,cex=2)
grid()
}

# Tehdään data mallille. Jos käytetään tasoitettuja (laskettuja)
# johtokyvyn arvoja mitattujen sijasta, koska niissä on todennäköisesti
# vähemmän virhettä (edellyttäen, että mallit eri kombinaatioille
# ovat hyviä) käytetään alempia kommentoituja #condcalc rivejä

nD          <- dim(MIX)[1]
Cond20      <- rep(0,nD) # alustus
CondCalc    <- rep(0,nD)
Conductivity <- rep(0,nD)
for(i in 1:nD)
{
  K          <- MIX$komb[i] # malli valitaan kombinaation perusteella
  poly=
  {
    Cond20[i] <- predict(malli[[k]],
                        newda-
ta=data.frame(TC=0,AINE1_C=MIX[i,1],AINE2_C=MIX[i,2]));
    CondCalc[i] <- predict(malli[[k]],
                          newda-
ta=data.frame(TC=MIX[i,4],AINE1_C=MIX[i,1],AINE2_C=MIX[i,2]))
  }
}

# Lisätään lasketut arvot dataan
Data <- cbind(MIX,Cond20=Cond20,Conductivity=Conductivity)
#Data <- cbind(MIX,Cond20=Cond20,CondCalc=CondCalc)

# Tehdään 5. asteen polynomimalli käyttäen quad.poly apufunktiota
fmla      <- update.formula(quad.poly(Data[,c(1,8)],maxorder=2),
                          Cond20~.-1)
# Poistetaan ei-merkitsevät termit ja tässä tapauksessa leikkauspiste
# mallin teorian perusteella, koska mallin todellinen nolllapiste on nolla
# Tehdään painotettu regressiomalli käyttäen polynomimallia ja mittausdataa
malli.Cond20 <- lm(fmla,data=Data, weights=nrep) # painotettu regressio

#tulostaan mallin parametrit (näillä lasketaan johtokyvyn lämpötila kompensatio)
print(summary(malli.Cond20))
Data <-
cbind(MIX,Cond20=Cond20,Conductivity=Conductivity,Cond20Calc=predict(malli.Cond20))
#Data <- cbind(MIX,Cond20=Cond20,CondCalc=CondCalc,Cond20Calc=predict(malli.Cond20))
plot(Data$Cond20,Data$Cond20Calc,col=Col[Data$komb])
abline(c(0,1)) # ideaali: laskettu = ekstrapoloitu

print(coefficients(malli.Cond20),digits=10)

# Valitaan mallin hallinta parametrit ja tyyppi
trainControl <- trainControl(method="repeatedcv", number=10, repeats=5)
# syötetään algoritmin hallinta parametrit, tässä tapauksessa poistetaan
# mallista leikkauspiste samasta syystä kuin edellisessä vaiheessa
grid <- expand.grid(intercept = FALSE)

# Tehdään malli käyttäen metodia regressio ja käyttäen aiemmin annettuja parametreja
malli.train <- train(fmla, data=Data, method="lm", trControl=trainControl,
tuneGrid=grid)

```

```
# tulostaan mallin parametrit (johtokyvyn lämpötila kompensaaion laskentaan)
# ja tunnusluvut (mallin arviointia varten)
print(malli.train$finalModel)
print(malli.train)

# Piirretään havainnointia varten kuvaajat joista näkee mallin kompensoima johtokyky,
# todellinen johtokyky ja johtokyky 20 Celsius asteessa
plot(Data$Cond20Calc,col='red',ylim =c(0,1000))
points(Data$Conductivity,col='green')
points(Data$Cond20,col='b
```