



Kuiva-ainepitoisuuden määrittämisen menetelmäkehitys korkeaviskoiselle aineelle

Santtu Voutilainen

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2021

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikka

VOUTILAINEN, SANTTU:

Kuiva-ainepitoisuuden määrittämisen menetelmäkehitys korkeaviskootiselle aineelle

Opinnäytetyö 46 sivua, joista liitteitä 4 sivua
Toukokuu 2021

Opinnäytetyö tehtiin Tampereella Solenis Finland Oy:lle alkuvuonna 2021. Yritys valmistaa erikoiskemikaaleja teollisuuden käyttöön. Yksi yrityksen valmistamista tuotteista on prosessikemikaali, jota käytetään metsä- ja paperiteollisuudessa tuotannon apuaineena. Tutkittavan tuotteen nimi ja raaka-ainetiedot ovat salassa pidettävää materiaalia, joita ei kerrota julkisessa raportissa.

Valmistettavat tuotteet testataan laboratoriossa ennen niiden vientiä eteenpäin. Prosessikemikaalista tarkistetaan tiheys, pH ja kuiva-ainepitoisuus, joiden täytyy olla määritettyjen rajojen sisällä. Opinnäytetyön tavoitteena oli luoda menetelmät kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseksi prosessikemikaalista sekä uunilla että halogeenilaitteella. Tuotteen uunikuiva-ainemenetelmää piti parantaa, sillä aikaisempi menetelmä oli epätarkka. Halogeenilaitteelle ei ollut aikaisemmin tehty toimivaa kuiva-aineen määrittämenetelmää kyseiselle kemikaalille. Työn tarkoituksena oli kehittää uunimenetelmä, jonka rinnakkaisten näytteiden tulosten hajonta oli pienempi kuin aikaisemmalla uunikuivausmenetelmällä, sekä luoda kolmelle halogeenikosteusanalysointilaitteelle kuivausohjelmat ja mahdolliset korjaustekijät. Korjaustekijät laskettiin vertailemalla uunimenetelmän ja halogeenilaitteen antamia tuloksia.

Menetelmien kehitystä varten tietoja kerättiin kirjallisuudesta, Soleniksen laboratorion työntekijöiltä sekä yritykselle tehdystä aikaisemmasta opinnäytetyöstä. Testien avulla luotiin uusi uunilla tehtävä kuiva-aineen määrittämenetelmä, jossa näyte kuivattiin hiekkaan sekoitettuna. Uudella menetelmällä hajonta laski 86 %. Lisäksi tehtiin uudet kuivausohjelmat kolmelle halogeenikuivaimelle. Korjaustekijöille laskettu hajonta oli laitteilla 0,10 %; 0,11 % ja 0,12 %; tavoitteen ollessa 0,10 %.

Uunimenetelmän kehitys onnistui, sillä uusi menetelmä antaa toistettavia tuloksia, joiden hajonta on pientä. Menetelmä on nopeampi ja yksinkertaisempi kuin aikaisempi. Myös halogeenilaitteiden menetelmän tulosten hajonta on lähellä tavoitetta. Työtä voitaisiin jatkaa pienentämällä halogeenilaitteilla tehtävien kuiva-ainemäärittämisen hajontaa, jolloin analyysitulosten tarkkuus paranisi. Hajontaa voitaisiin pienentää suuremmalla näyte määrällä tai hienosäätämällä kehitettyä menetelmää. Uunimenetelmän kehittämistä voidaan jatkaa jatkamalla toistettavuusmittauksia.

Asiasanat: kuiva-ainepitoisuus, menetelmäkehitys, halogeenikuivain, prosessikemikaali

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

VOUTILAINEN, SANTTU:

Method Development of Total Solid Content Analysis for High Viscosity Material

Bachelor's thesis 46 pages, appendices 4 pages

May 2021

This bachelor's thesis was made for Solenis Finland Oy in Tampere at the beginning of the year 2021. The objective of this study was to invent a new total solid determination method for an oven and a halogen moisture analyzer. Methods were created for a process chemical which was developed by Solenis. The methods were made because the previous oven drying method was too inaccurate and there was no existing method invented for the halogen moisture analyzer. The purpose of the work was to develop an oven method with a small deviation of parallel samples, as well as drying programs and possible correction factors for three halogen moisture analyzers.

The data were collected from the literature, interviews of co-workers, and an earlier bachelor's thesis made in the company. The methods were developed through various tests. A new oven drying method was made which is simpler and has small deviation results. New drying methods and correction factors for three halogen moisture analyzers were also created. Correction factors were needed because the results obtained from the halogen analyzers were different from those produced by the oven drying method.

The objective of the thesis was reached from the point of total solid determination with the oven. Deviation number dropped 86 % and results seem to be repeatable, although more testing is needed. The halogen moisture analyzer results were close to what was aimed for: the goal for deviation was 0,10 % and analyzer results had 0,10–0,12 %. The halogen moisture method needs fine adjustments or a larger number of samples to reduce the deviation.

Key words: total solids, method development, halogen moisture analyzer, process chemical

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	KUIVA-AINEPITOISUUS	7
	2.1 Halogeeni- ja uunikuivainmenetelmät	9
	2.2 Muut määritysmenetelmät.....	10
	2.2.1 Termogravimetriset menetelmät.....	11
	2.2.2 Kemialliset menetelmät	12
	2.2.3 Spektroskooppiset menetelmät	13
	2.2.4 Luokittelemattomat menetelmät.....	14
3	KOKEELLINEN OSA	15
	3.1 Näytetiedot.....	15
	3.2 Kuiva-ainemääritys uunilla	15
	3.2.1 Käytetyt laitteet.....	16
	3.2.2 Menetelmän luonti uunille.....	18
	3.3 Kuiva-ainemääritys halogeenikuivaimella.....	23
	3.3.1 Halogeenilaitteet.....	23
	3.3.2 Menetelmän luonti halogeenille	28
4	TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY	32
	4.1 Uunimenetelmä.....	32
	4.2 Halogeenikuivain menetelmä	35
5	POHDINTA	37
	LÄHTEET.....	41
	LIITTEET.....	43
	Liite 1. Työohje, kuiva-ainepitoisuus uunissa.....	43
	Liite 2. Halogeenikuivaimen tuloste määräyksestä.....	44
	Liite 3. Kuiva-ainetulokset vanhalla ja uudella menetelmällä	45
	Liite 4. Vanhan ja uuden uunimenetelmän rinnakkaismääritysten ero	46

LYHENTEET JA TERMIT

AOAC	Association of Official Analytical Collaboration
GLP	Good Laboratory Practice
GMP	Good Manufacturing Practice
ISO 9001	Kansainvälinen laadunhallintastandardi
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on luoda halogeenikuivaimelle menetelmä, jonka avulla voidaan mitata kuiva-ainepitoisuuksia Solenis Finland Oy:n valmistamasta prosessikemikaalista. Kyseiselle kemikaalille ei aikaisemmin ole kyetty kehittämään toistettavaa ja tarkkaa menetelmää, joka antaisi tasaisia tuloksia. Halogeenimenetelmää varten myös uunikuivausmenetelmää pitää kehittää helpommin toistettavaksi, sillä uunin kuiva-ainetuloksia käytetään usein referenssinä halogeenillä saataviin tuloksiin (OHAUS, 2016).

Kuiva-aineen pitoisuuden määrittäminen on tärkeä osa tuotteen laadunvarmistuksessa, sillä se vaikuttaa moniin aineiden ominaisuuksiin, kuten säilyvyyteen ja laatuun. (Mettler Toledo 2019.) Tuotteille asetetaan yleensä määritysrajat, joiden sisällä valmiin tuotteen kuiva-ainepitoisuuden on oltava.

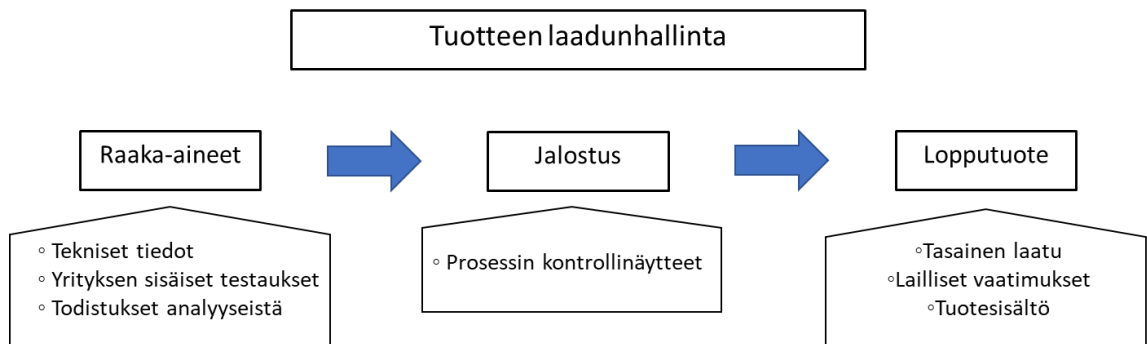
Aihe syntyi tarpeesta saada halogeenilaitteelle kuiva-aineohjelma tuotteelle, jolla sitä ei aikaisemmin ole ollut. Halogeenilaitte nopeuttaa kuiva-ainepitoisuuden analysoimista, sillä uunilla näytteen kuivattaminen voi viedä tunteja, kun halogeenianalysointilaitteella aikaa kuluu 15–30 minuuttia. (Rasti, Pineda, Razavi 2020, 151–160).

Opinnäytetyössä kehitettiin uusi uunilla tehtävä kuiva-ainemenetelmä, jota verrattiin vanhaan menetelmään. Kolmelle eri halogeenilaitteelle kehitettiin myös kuiva-aineohjelmat.

Solenis on kansainvälinen erikoiskemikaaliyhtiö, joka tarjoaa ratkaisuja esimerkiksi prosessi- ja vedenkäsittelyongelmiin. Kemikaaleja toimitetaan muun muassa sellu- ja paperiteollisuuteen, kaivosteollisuuteen, biojalostukseen sekä elintarviketeollisuuteen. (Solenis 2014.) Solenis Finland Oy on yrityksen tytäryhtiö Suomessa.

2 KUIVA-AINEPITOISUUS

Kosteuspitoisuudella tarkoitetaan veden määrää tuotteessa. Sen määrittäminen on tärkeä osa laadunvalvontaa monella eri tuotannonalalla, sillä se vaikuttaa materiaalien ominaisuuksiin, kuten painoon, sähkönjohtokykyyn, lämpölaajenemiseen, tiheyteen, viskositeettiin ja mikrobiaktiivisuuteen. Kuiva-aine- tai kosteuspitoisuuden tarkkailua tarvitaan prosessin jokaisessa vaiheessa, raaka-aineista lopputuotteen laatuun (kuvio 1). Sen avulla säädetään valmistusprosesseja, sekä varmistetaan että tuote täyttää vaaditut määräykset. (Nielsen 2019b, 107.)



KUVIO 1. Tuotteen laadunhallinta (Nielsen 2019b, muokattu)

Veden määrän tarkkailu on tärkeää muun muassa kosmetiikka-, ruoka-, lääke-, sellu- sekä jätevesiteollisuudessa. (OHAUS 2016.) Esimerkiksi ruokateollisuudessa kuiva-aine- tai kosteuspitoisuutta mittaamalla voidaan arvioida ruoan säilyvyyttä. Kuiva-ainepitoisuus täytyy myös analysoida laskettaessa hiilihydraattien kokonaismäärää ruokatuotteessa. (Nielsen 2019b, 107.)

Kosteuden määrittäminen on myös tärkeä osa kemianteollisuudessa. Tarkastuksia voidaan tehdä tuontitavaraa ja lopputuotteelle. Tarkastuksia voidaan tehdä myös tuotannossa, varastoinnissa ja uusien tuotteiden kehityksessä. Optimaalinen kosteuspitoisuus takaa kemikaalille parhaan mahdollisen laadun, koostumuksen, ulkonäön tai säilyvyyden. (Mettler Toledo 2019.)

Veden määrää voidaan määrittää kosteus- ja kuiva-ainepitoisuuden kautta. Kosteuspitoisuus kertoo, kuinka paljon vettä haihtui kuivaamisen aikana, kun kuiva-

ainepitoisuudella tarkoitetaan näytealustaan jääneen kiinteän aineen määrää kuivauksen jälkeen. Kiintoaineella (eng. total solids) tarkoitetaan samaa kuin kuiva-aineella. (Nielsen 2019b, 107.) Kuiva-ainepitoisuus lasketaan seuraavan kaavan (1) avulla:

$$TS = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} * 100 \%, \quad (1)$$

jossa m_0 on tyhjän näytealustan massa, joka vähennetään kuivaamattoman näytteen ja näytealustan m_1 sekä kuivatun näytteen ja näytealustan m_2 massoista. Erotukset jaetaan keskenään ja kerrotaan sadalla, jolloin saadaan prosenttiosuus.

Veden sitoutumiskyky vaikuttaa veden poistamiseen aineesta. Veden sitoutumiskyvyllä viitataan veden kykyyn kiinnittyä aineeseen. Aineilla voi olla myös ominaisuus absorboida vettä ja pitää siitä kiinni ulkoisilla voimilla tapahtuvan käsittelyn jälkeen. Sitomiskykyyn vaikuttavat muun muassa materiaalin partikkeleiden rakenne ja koko. (Waldron 2009).

Vesi voi olla sitoutunut kiinteisiin aineisiin eri tavoilla, joilla on vaikutusta aineen ominaisuuksiin ja veden käyttäytymiseen aineessa, kuten haihtumiseen. Adsorption avulla vesi voi kiinnittyä esimerkiksi proteiinien, hiilihydraattien ja mineraalien sekä muiden makromolekyylien pinnalle. (Tiefenbacher 2017, 479).

Kemiallisia sidoksia voi muodostua esimerkiksi natriumsulfaatin ja muiden ionien kanssa. Tällöin vesi kiteytyy aineeseen. Nämä sidokset ovat vahvempia kuin vesimolekyylien toisiinsa tekemät sidokset, ja vaativat enemmän energiaa katketakseen. (Bavaneethan 2018.) Vesi voi myös jäädä aineen sisään fyysisesti kiinni, esimerkiksi geelirakenteisiin tai kuivattuihin sekä paistettuihin aineisiin. Ruokanäytteistä on lähes mahdotonta poistaa kaikkea vettä (Nielsen 2019b, 260). Sidokset nostavat veden kiehumislämpötilaa, ja toisinaan aiheuttavat näytteen samanaikaista hajoamista, joka vääristää kuiva-ainemäärityksen lopputulosta (Mettler Toledo 2002).

2.1 Halogeeni- ja uunikuivainmenetelmät

Kuiva-aine määritykset täytyy yleensä tehdä luotettavasti sekä nopeasti, jotta prosessiin voidaan tehdä muutoksia kesken valmistuksen. Tämä on yksi halogeenikuivaimen eduista, sillä uunimenetelmällä kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseen voi mennä tunteja, kun taas halogeenikuivaimella 15–30 minuuttia. Halogeenikuivain on tarkka, ja sillä voi määrittää kosteuspitoisuutta monista eri materiaaleista. Uunilla kuivatessa voidaan määrittää usean näytteen kuiva-aine samanaikaisesti. Uuniin voidaan myös laittaa suurempia näytemääriä, mutta kuivaamiseen menee moninkertainen aika halogeenikuivaimen verrattuna. (Rasti, Pineda, Razavi 2020, 151–160).

Kuivaus uunilla perustuu massan häviämiseen lämmityksen yhteydessä. Näyte punnitaan ennen ja jälkeen uunin, jonka erotuksen avulla voidaan määrittää kiinteän aineen määrä näytteessä. Uunikuivausta käytetään usein referenssinä muille kuiva-ainemäärityksille, sillä metodissa tarvitaan vain perus laboratoriolaitteita (pääasiassa uuni ja vaaka). Tätä metodia käytetään usein virallisissa yhteyksissä valtion virastoissa ja järjestöissä. Metodi on tarkka ja toistettava, kun näytteiden käsittely on yksinkertaista sekä suoritetaan huolellisesti. (Mettler Toledo 2002.)

Uunityyppejä on monenlaisia, ja kuiva-aineen määrityksen tulos riippuu paljon siitä, minkälaista uunia käytetään, uunin sisäolosuhteista, kuivaamisajasta sekä -lämpötilasta. Kuivaamiseen voi kulua aikaa tunnista vuorokauteen. Vesi haihtuu nopeammin korkeammissa lämpötiloissa, mutta näytteestä voi haihtua myös muita yhdisteitä, kuten hiilihydraatteja, estereitä tai alkoholeja. Tämän takia uunin kuiva-aineanalyysissä tehdään yleensä kompromissi kuivausajan ja lämpötilan välillä. (Nielsen 2019b, 262).

Uunit voidaan lajitella niiden sisäolosuhteiden mukaan kolmeen eri tyyppiin: konvektio-, kiertoilma- ja vakuumiuuneihin. Konvektiuunissa kuuma ilma kiertää uunia hitaasti ilman tuulettimia. Lämpötilan vaihtuvuus uunin sisällä voi olla suurta, ja ilman kiertoa voivat haitata myös näyteastiat. Lämpötilan tasausaika uunin oven sulkeutuessa on hidas verrattuna muihin uunityyppeihin. Tämän takia konvektiuunia ei suositella, kun vaaditaan tarkkoja määrityksiä. Kiertoilmauuni toimii

tuulettimen avulla, joka kierrättää kuumaa ilmaa joka puolelle uunin sisällä. Lämpötilanvaihtelu on pienintä verrattuna muihin uuneihin. Vakuumiuneissa on ilman sisääntulo- ja poistoaukko, joiden avulla ilma kulkee tasaisesti koko uunin poikki, jolloin uuniin ei jää lämpötilaltaan epätasaisia kohtia. Uuneihin voi luoda alipaineen, joka parantaa haihtumisnopeutta ja poistaa vettä täydellisemmin ilman näytteen hajoamista. Lisäksi ilmanpoisto uunin sisällä vähentää merkittävästi näytteen hapettumisen mahdollisuutta. Uuneissa on myös lasipaneeli ovesa, joka toimii jäähdytyslementtinä. Jäähdytyslementti tehostaa lämmön jakoa uunin joka puolelle. (Nielsen 2019b, 263–265).

Halogeenikosteusanalyssaattorit toimivat samalla periaatteella kuin uunit, eli kuiva-ainepitoisuus määritetään massan muutoksen perusteella kuumennettaessa näytettä. Kiertoilman sijaan näytettä lämmitetään halogeenilamppujen infrapunasäteily, joiden avulla tavoitelämpötila saavutetaan parissa minuutissa. Kuiva-ainepitoisuuden kehitystä voi seurata koko mittauksen ajan. Halogeenikuivaimessa, uunissa sekä muissa termogravimetrisissä kuiva-ainemenetelmissä, joissa määrittäminen perustuu massan muutokseen kuivaamisen aikana, rajoitteena on, että veden lisäksi voi haihtua myös muita alhaisen kiehumispisteen omaavia yhdisteitä. Muiden yhdisteiden haihtumista on vaikea havaita ja estää. (Rasti, Pineda, Razavi 2020, 151–160).

Vaikka halogeenikosteusanalyssaattoria käytetään maailmanlaajuisesti monissa eri laboratorioissa sekä teollisuudessa, kirjallisuutta sen käytännöllisyydestä ja paremmista tuloksista on vähän, eikä standardisoituja menetelmiä ole paljon. (Dazon, Witschger, Llewellyn 2019, 757–764). Viime vuosina tutkimuksia on kuitenkin tehty, ja halogeenikuivaimen käytön hyödyllisyydestä on todisteita muun muassa maaperän (Rasti, Pineda, Razavi 2020, 151–160) ja jauheiden kosteuspitoisuuden analysoinnissa (Dazon, Witschger, Llewellyn 2019, 757–764).

2.2 Muut määrittämenetelmät

Termogravimetrisiin menetelmiin kuuluvat uunin sekä halogeenikuivaimen lisäksi infrapunakuivain, mikroaaltokuivain, tislauksen sekä fosforipentoksidi. Muita menetelmiä ovat kemialliset ja spektroskooppiset menetelmät. Lisäksi on metodeja, joita ei

ole luokiteltu. Alla olevassa taulukossa 1 on luokiteltuna kosteuspitoisuus menetelmät.

TAULUKKO 1. Veden määrän analysointimetodit (Mettler Toledo 2002.)

Gravimetriset metodit	Kemialliset metodit	Spektroskooppiset metodit	Muut metodit
Uunissa kuivatus	Karl Fisherin titraus	Infrapuna	Tiheys
Halogeenikuivain	Kalsiumkarbidi	Mikroaalto	Refraktometri
Infrapunakuivain		NMR	Johtokyky
Mikroaaltokuivaus			Kaasukromatografia
Fosforipentoksidi			
Tislaus			

2.2.1 Termogravimetriset menetelmät

Infrapunakuivain lähettää infrapunasäteilyä, joka lämmittää näytettä energiallaan absorboituessaan aineeseen. Halogeenikuivain on jatkokehitetty infrapunakuivaimesta, tarjoten nopeamman ja tarkemman lämmönsäätelyn.

Mikroaaltokuivain kuivattaa näytteitä mikroaaltosäteilyllä, joka haihduttaa nesteen näytteestä. Laite eroaa tavallisesta mikroaaltouunista tasaisemman lämmönsäätelyn ja tarkemman tehonsäädön avulla. Mikroaaltokuivain on nopea määrittämismetodi, jolla voi määrittää isojakin näytemääriä. Mikroaalloilla ei voi kuivattaa poolittomia aineita, joilla on erittäin alhainen kosteuspitoisuus (<2 %), sillä säteily ei pysty absorboitumaan näytteeseen. (Mettler Toledo 2002.)

Fosforipentoksidimetodi toimii päinvastaisella tavalla kuin aiemmat menetelmät, joissa mitattiin massan häviämistä kuumentamisen aikana. Fosforipentoksidi on hygroskooppinen aine, joka imee vettä itseensä ilmasta (Työterveyslaitos 2020). Näyte laitetaan yhdessä fosforipentoksidin kanssa suljettuun tilaan, jossa näytteestä haihtuva vesi imeytyy fosforipentoksidiin. Kosteuspitoisuuden saa määritettyä punnitsemalla fosforipentoksidin massan lisäyksen.

Tislauksella voidaan erottaa vesi kiinteistä näytteistä. Orgaanista veteen liukenevat liuotinta, kuten tolueenia tai ksyleeniä, lisätään näytteeseen ennen tislausta. Liuotin muodostaa atseotrooppisen höyryfaasin veden kanssa lämmityksessä. Tällöin syntyvällä höyryllä on siis sama koostumus kuin nestemäisellä seoksella. Jäähdytyksen jälkeen syntynyt vesifraktio ja näyte erottuvat toisistaan, ja veden määrä voidaan laskea volumetrisesti tai painon mukaan. Menetelmä on kustannuksiltaan halpa, mutta tarkkuudeltaan keskinkertainen. Yleensä käytetyt liuottimet ovat ympäristölle haitallisia. (Mettler Toledo 2002.) Tislaus on AOAC:n hyväksymä metodi mausteiden ja eläinten rehuille. Tislaus sopii myös pähkinöiden, öljyjen, saippuoiden ja vahojen kosteuspitoisuuden määrittämiseen. (Nielsen 2019b, 267.)

2.2.2 Kemiaalliset menetelmät

Karl Fischer titrausta pidetään uunimenetelmän tapaan usein referenssimetodina. Volumetrinen titraus sopii näytteille, joiden kosteuspitoisuus on korkea, ja kulometrisesti voidaan määrittää pitoisuuksia jopa ppm suuruusluokassa. Menetelmässä hapetetaan rikkidioksidia jodilla metanolihydroksidiliuoksessa. Titraus voidaan suorittaa kulometrisesti tai volumetrisesti. (Mettler Toledo 2002.) Karl Fischerin titraus on saanut AOAC:n hyväksymän standardin kuivattujen hedelmien ja vihanneksien, suklaiden sekä öljyjen ja rasvojen vesipitoisuuden määrittämiseen. Titrausta käytetään myös muun muassa karkkien ja paahdetun kahvin kosteuspitoisuuden määrittämiseen. (Nielsen 2019b, 267.)

Kosteuspitoisuus voidaan määrittää kemiallisesti myös käyttämällä kalsiumkarbidia. Näyteliuokseen sekoitetaan kalsiumkarbidia, joka reagoi veden kanssa synnyttäen lopputuotteena asetyleeniä. Asetyleenin tilavuuden tai paineen muutos mitataan ja sen avulla voidaan määrittää veden määrä näytteessä. Kalsiumkarbidimenetelmä on harvemmin käytetty, sillä lopputuotteena syntyy räjähtäviä aineita asetyleeniä tai vetyä. (Mettler Toledo 2002.)

2.2.3 Spektroskooppiset menetelmät

Spektroskooppiset kosteuden määrittäminen menetelmät vaativat korjaustekijän spektrometrillä ja referenssimetodilla saadun tuloksen välille. Tuloksiin vaikuttavat myös muut tekijät kuin kosteus, kuten tiheys ja lämpötila.

Infrapunaspektroskoopilla voidaan määrittää näytteen kosteus pinnasta. Näytettä säteilytetään valolla, joista yksi osa absorboituu näytteeseen, toinen osa kulkeutuu näytteen läpi ja kolmas heijastuu takaisin. Takaisin heijastuvan osan avulla voidaan laskea veden määrä verrannollisesti epälineaarista kuvaajalta. Mittaukset ovat nopeita, mutta jokaiselle määritettävälle aineelle on tehtävä kalibrointi.

Mikroaaltospektroskopiaan kuuluu monenlaisia määrittäminen menetelmiä, sillä vesi absorboi, heijastaa ja hajauttaa mikroaaltoja korkean dielektrisyysvakionsa takia. Resonaattorimetodilla resonaattorilaitte värähtelee tietyllä taajuudella, josta näyte absorboi osan värähtelyjen tuottamasta energiasta. Resonanssitaajuuden sekä värähtelylaajuuden muutos voidaan mitata ja niiden avulla määrittää veden määrä näytteessä. Transmissio- ja reflektiometrit ovat samankaltaisia lähi-infrapunamäärittäminen menetelmän kanssa. Menetelmät vaativat jokaisen mitattavan aineen kalibroinnin.

NMR eli ydinmagneettisen resonanssispektroskopian avulla määritetään veden sisältämien vety-ytimien määrä näytteessä. Magneettikentän avulla voidaan havaita ytimet, jotka ovat magneettisesti ekvivalenttisissa asemassa, ja näin ollen tuottavat samanlaisen signaalin. Signaaleiden laskemisella saadaan määritettyä vetyatomien määrä näytteessä, myös vetyjen, jotka eivät ole kiinnittyneinä vesiatomeihin. Kalibroinnin avulla voidaan erotella mitattavat komponentit ja liittää ne eri yhdisteiden rakenteisiin. NMR spektroskopia on tarkka ja se tunnistaa kaiken veden määrän, välittämättä veden sidoksista muihin komponentteihin. Menetelmä vaatii kuitenkin paljon laitteistoja ja suuria kustannuksia, eikä se täten sovi teollisuuden laadunvalvontaan. (Mettler Toledo 2002.)

2.2.4 Luokittelemattomat menetelmät

Konduktometrialla mitataan liuosten sähkönjohtavuutta. Sähkönvastusta mittaamalla voidaan määrittää myös veden määrä näytteessä. Menetelmä sopii aineille, joilla on matala sähkönjohtokyky kuivattuna. Menetelmä vaatii myös lämpötilakorjauksen.

Refraktometrilla voidaan määrittää optisesti taitekerroin, eli mitataan valon etenemisnopeutta aineessa. Laitetta käytetään yleensä muiden yhdisteiden kuin veden pitoisuuksien mittaukseen, esimerkiksi sokeripitoisuuden tai alkoholin, eikä sitä ole tehty suoraan vesipitoisuuden mittaukseen. (Mettler Toledo 2002.)

Hydrometria sopii aineille, jotka koostuvat vain yhdestä komponentista veden lisäksi. Kosteuden määrittäminen tehdään tiheyden tai ominaispainon avulla, joilla määritetään veden määrä liuoksessa. Menetelmiä ja laitteita on erilaisia, esimerkiksi areometri ja pyknometri. (Nielsen 2019b, 270.)

Kaasukromatografilla suoritetaan yleensä muiden komponenttien määrittäystä, mutta sillä voi analysoida myös veden määrää. Näyte pitää kuitenkin saada kaasufaasiin ilman, että näyte hajoaa. Mainitut luokittelemattomat menetelmät vaativat säännöllisiä kalibrointeja, ja näyte ei voi koostua monimutkaisista tai veden mittausta haittaavista komponenteista. (Mettler Toledo 2002.)

3 KOKEELLINEN OSA

3.1 Näytetiedot

Määritettävä aine on prosessikemikaali, jota käytetään metsä- ja paperiteollisuudessa tuotannon apuaineena (Solenis 2020). Prosessikemikaalit vähentävät orgaanisten ja epäorgaanisten saostumien muodostamista, estävät pintavaahtoa ja tehostavat vedenpoistoa. Niitä käytetään myös keiton apuaineina, meesan kuivatuksessa, lipeän selkeytyksessä ja varauksenhallinta-aineina. Prosessikemikaaleja käyttämällä sellun tuotanto ja laatu paranevat, kaustisointi tehostuu ja sivutuotteita voidaan hyödyntää. (Solenis 2014.) Prosessikemikaalin päästämistä ympäristöön on vältettävä, sillä se aiheuttaa vesieliöille pitkäaikaisia haittavaikutuksia (Solenis 2020). Prosessikemikaaliyhdisteessä on hydrofobinen ja hydrofiilinen pää, jotka vähentävät kontaminanttien pinnan adheesiota. Tämä helpottaa kontaminanttien poistamista aineesta. (Solenis 2018.)

Kyseisellä tuotteella ei saanut aikaisemmalla uunikuivausmenetelmällä tarpeeksi tarkkoja tuloksia, sillä aineen pinnalle muodostui kalvo näytettä lämmitettäessä, joka estää kaiken veden haihtumisen. Tällöin saadut tulokset heittelevät, sillä haihtumatta jääneen veden määrä vaihtelee näytteissä eikä tulokset kuvasta oikeaa kuiva-ainepitoisuutta.

Kuiva-aineanalyysyjä tehtiin juuri valmistetuille sekä varastossa olleille erille, joiden valmistuksesta oli kulunut alle vuosi. Näytteitä säilöttiin suljetuissa puolen litran muoviasioissa huonelämpötilassa. Osassa näytteitä oli havaittavissa pieniä roskia seassa. Tuotteen kuiva-ainepitoisuuden piti olla välillä 19,5–20,5 %.

3.2 Kuiva-ainemääritys uunilla

Uunilla määritettyä kuiva-ainepitoisuutta pidetään yleensä vertailuarvona halogeenikuivaimilla saatuihin arvoihin sen historian vuoksi (Mettler Toledo 2015). Myös tässä opinnäytetyössä kehitettiin uusi uunimenetelmä, johon halogee-

nikuivaimien tuloksia voi verrata. Tavoitteena oli luoda uusi uunikuivausmenetelmä, joka oli yksinkertainen ja helppo valmistella, ilman monimutkaisia esikäsitelyitä. Tulosten piti olla hajonnaltaan pieniä ilman suurta eroa aikaisempaan menetelmään. Käytännössä testattiin erilaisia uunikuivausmenetelmiä ja joiden tulosten perusteella niitä joko muokattiin tai hylättiin kokonaan. Oikean menetelmän löytyessä sillä tehtiin määrytykset monelle eri erälle, joita sitten verrattiin vanhan menetelmän tuloksiin.

3.2.1 Käytetyt laitteet

Määrytyksissä käytettiin Memmert UE 400 sekä Binder ED 23 uuneja. Uunien tekniset tiedot näkyvät taulukossa 2. Uuneihin oli asetettu erilaiset lämpötilat, joka auttoi kuivausmenetelmän teossa ja oikean lämpötilan etsimisessä.

TAULUKKO 2. Uunien tekniset tiedot. (Memmert 2010; Binder 2021.)

	Memmert UE 400	Binder ED 23
Maksimilämpötila	220 °C	300 °C
Lämpötilan tasausaika	11 min	5 min
Ilmankierto	Konvektio	Konvektio

Memmert UE 400 uuni (kuva 1) on tilavuudeltaan 53 litraa, ja lämpötilaksi oli asetettu 150 °C.



KUVA 1. Memmert UE 400

Binder ED 23 uuni (kuva 2) on pienempi kuin Memmertin, 20 litraa. Uunin lämpötilaksi oli asetettu 105 °C.



KUVA 2. Binder ED 23 uuni

Näytteiden punnitsemisessa käytettiin kahta eri vaakaa: Mettler Toledo XS205DU sekä MS4002S vaakaa. Alla olevassa taulukossa näkyvät vaakojen tekniset tiedot.

TAULUKKO 3. Vaakojen tekniset tiedot (Mettler Toledo, 2010, 25; Mettler Toledo, 2011, 92.)

	XS205DU	MS4002S
Vaa'an tarkkuus (tarkempi määrittäysraja)	0,1 mg (0,01 mg)	0,01 g
Punnitusmäärän yläraja (tarkempi määrittäysraja)	220 g (81 g)	4200 g
Punnituksen toistettavuus, pieni näytemäärä, 10 g (tarkempi määrittäysraja)	0,05 mg (0,02 mg)	0,01 g
Asettumisaika	1,5 s (3 s)	1,5 s

Vaakaa MS4002S (kuva 3) käytettiin prosessikemikaalin aikaisemman uunikuivausmenetelmän punnituksissa, sekä myös hiekan punnituksissa. Vaa'an tarkkuus toi tuloksiin ison virherajan, mutta tarkemmalla vaa'alla ei saanut vaakaata lukemaa kuumasta dekantterilasista, vaan lukema heitteli koko ajan.



KUVA 3. Vaaka MS4002S ja metalliastia

Vaa'alla XS205DU (kuva 4) tehtiin tarkemmat punnitukset. Lasikaappi esti ilmavirran ja auttoi punnituslukeman tasaantumisessa.



KUVA 4. XS205DU vaaka

3.2.2 Menetelmän luonti uunille

Aikaisemmin prosessikemikaalin kuiva-ainepitoisuus määritettiin Binderin uunilla. Kuuma 200 ml dekanterilasi punnittiin vaa'alla 0,01 g tarkkuudella, jonka jälkeen se jäähdytettiin eksikaattorissa huoneenlämpöön. Jäähdytyksen jälkeen näytettä punnittiin lasiin noin 5 grammaa, joka sitten pyöriteltiin lasin reunoille ennen uuniin laittoa. Dekanterilasi laitettiin kuivumaan uuniin, mutta näytettä pyöriteltiin

lasin reunoille uudestaan noin 3 minuutin välein, kunnes se oli jähmettynyt. Tämän jälkeen näyte jätettiin kuivumaan 105 °C uuniin 65 minuutiksi, jonka jälkeen lasi punnittiin kuumana. Kuivapaino laskettiin kaavan 2 avulla. Menetelmä antoi huonon toistettavuuden tuloksille, varsinkin kokemattomille määrittäjien tekijöille.

$$\text{kuivapaino \%} = \frac{m_{\text{dekanteri+näyte}} - m_{\text{dekanteri}}}{m_{\text{näyte}}} * 100 \%, \quad (2)$$

jossa $m_{\text{dekanteri}}$ on kuivatun tyhjän dekanterin paino, $m_{\text{dekanteri+näyte}}$ dekanterin ja kuivatun näytteen paino ja $m_{\text{näyte}}$ on punnitun näytteen paino.

Näytettä käsiteltäessä pitää olla huolellinen ja tarkka, ettei näytteestä haihdu tai näyte ime kosteutta ilmasta. Näytteen tulee olla mahdollisimman vähän aikaa alttiina ilmalle, eikä näyte saa lämmetä esikäsittelyn aikana. (Nielsen 2019a). Kuivaamisen jälkeen näyteastia siirretään nopeasti, mutta huolellisesti eksikaattoriin jäähtymään. Eksikaattorissa näyte ei ime kosteutta ilmasta, joka voisi vääristää lopputulosta.

Uunimenetelmä valittiin testailemalla erilaisia menetelmiä, kuten hiekkamenetelmää, vedellä laimentamista, paperikuitufilteriä sekä näytteen esilämmitystä. Menetelmän lisäksi vaihtuvina tekijöinä olivat näytemäärä, uunin lämpötila, kuivausaika sekä veden määrän lisäys. Taulukossa 4 on listattuna erilaisia metodeja, joilla määritettiin kuiva-ainepitoisuuksia ja etsittiin sopivaa metodia.

TAULUKKO 4. Erilaisia uunikuivausmenetelmiä

näyte (erä)	kippo (g)	punnittu (g)	kuivattu (g)	TS (%)	Rinnakkaisten erotus	Keskiarvo	Menetelmästä
1	32,6634	1,9935	33,1118	22,49			Kellolasilla, 105°C, 65 min, 2 g näytettä
1	33,1637	2,0216	33,6239	22,76	0,27	22,63	
2	0,9147	1,4261	1,2032	20,23			150°C, 60 min, 1,4 g näytettä + 3 ml vettä
2	0,9037	1,402	1,1931	20,64	0,41	20,44	
3	10,2711	3,0171	10,8735	19,97			Hiekka, 150°C, hiekkaa 9 g
3	10,2755	3,0264	10,8789	19,94	0,03	19,95	90 min jälkeen
			10,8663	19,73			
			10,8735	19,76	0,03	19,74	180 min jälkeen
3	95,46	5,02	96,48	20,32			Perus
3	101,42	5,03	102,42	19,88	0,44	20,10	
3	10,2789	2,9918	10,8704	19,77			Hiekka, 150°C, 1,5 h
3	10,289	3,0072	10,8854	19,83	0,06	19,80	
3	30,8398	3,0053	31,4693	20,95			Upokas, esilämmitys
3	29,3046	3,0224	29,9434	21,14	0,19	21,04	3 g näyte, 105°C, 2 h
3	91,73	3,99	92,54	20,30			Perus
3	105,42	4,00	106,23	20,25	0,05	20,28	
3	6,2885	1,4948	6,5941	20,44			Hiekka 5 g, näyte 1,5 g
3	6,2962	1,5272	6,6085	20,45	0,00	20,45	115°C, 120 min
3	28,8383	3,0065	29,4655	20,86			Upokas, esilämmitys 50°C 10 min
3	32,2483	3,0082	32,8738	20,79	0,07	20,83	3 g näyte, 115°C 2 h
3	3,2805	1,0328	3,4944	20,71			Hiekka 2 g, näyte 1 g
3	3,2999	0,994	3,5062	20,75	0,04	20,73	105°C, 2 h
3	3,2055	2,5041	3,7289	20,90			Lasikuitu sandwich, 2,5 g näyte
3	3,2078	2,5293	3,7377	20,95	0,05	20,93	105°C, 2 h
3	3,2799	1,0125	3,4866	20,41			Hiekka 2 g, näyte 1 g
3	3,2789	1,0245	3,4882	20,43	0,01	20,42	150°C, 1 h

Uudeksi menetelmäksi valikoitui kuitenkin hiekkamenetelmä, jota suositellaan käytettäväksi näytteillä, jotka muodostavat pinnalleen kuoren kuivuessaan. Hiekka estää pintakuoren muodostumisen sekä levittää näytettä niin, että vesi pääsee haihtumaan vapaammin. (Nielsen 2019b, 264).

Uudessa menetelmässä on siirrytty alumiiniastioihin, sillä kuumen dekanterilasien massan punnitseminen on epätarkkaa ja voi aiheuttaa isoja eroja tuloksiin. Alumiiniastioiden pohjan halkaisija on 43 mm, ja ne kuivattiin ennen määrittäviä kuivausuuuissa. Uunin, vaa’an ja punnitusaluustojen lisäksi määrittäisiin tarvittiin kertakäyttöpipettejä, kvartsihiekkaa sekä eksikaattoria. Kuvasta 5 ilmenee, minkälainen näyte on uunikuivatuksen jälkeen ilman hiekkaa.



KUVA 5. Kalvottunut näyte alumiiniastiassa

Punnitusastiaan lisätään 2 grammaa hiekkaa, jonka jälkeen astian paino merkitään ylös. Sekoitettua näytettä pipetoidaan 1 gramma, ja tarkka määrä kirjoitetaan myös muistiin. Näytteistä tehdään kaksi rinnakkaista määrittäystä. Tämän jälkeen näytteet laitetaan kuivumaan 150 °C uuniin yhdeksi tunniksi. Näytteitä jäädytetään eksikaattorissa viisi minuuttia, jonka jälkeen ne punnitaan ja kuiva-ainepitoisuus voidaan laskea. Valmis työohje on liitteessä 1.

Hiekkamenetelmässä lämpö jakautuu tasaisesti näytteeseen, ja rinnakkaisten tulosten välinen hajonta on pientä. Hiekkaa ei kuitenkaan saanut olla liikaa, sillä muuten kuiva-ainepitoisuus laski liian matalalle. Hiekka ei suojaa näytettä hajoamiselta, jolloin näytteestä voi haihtua veden lisäksi muitakin yhdisteitä. Hajoamiseen vaikuttaa myös uunin lämpötila. (Nielsen 2019b, 264). Taulukosta 4 nähdään, kolmannen erän ensimmäisessä tehdyssä analyysissä kuiva-ainepitoisuus on jo 90 minuutin jälkeen liian matala valittuun menetelmään verrattuna (taulukon 4 alin rivi), ja pitoisuus jatkaa pienenemistään kahden tunnin kuivatuksen jälkeen. Valitussa menetelmässä hiekkaa on tarpeeksi paljon estämään näytteen pintakalvon muodostumisen, mutta ei liikaa hajottaakseen näytettä.

Uunin lämpötilaksi valikoitui 150 °C. Suurin osa testeistä keskittyi 150 °C ja 105 °C lämpötiloihin, joista 150 °C osoittautui tarkemmaksi. Alemmassa lämpötilassa kuiva-ainetulokset jäivät liian korkeiksi testatuilla ajoilla. Kuivaamisajat olivat maksimissaan 3 tuntia, sillä pidemmät ajat eivät olisi parantaneet uunikuivausmenetelmää. Yrityksen laboratorioon tulee monia näytteitä päivässä, ja pitkä uunin kuivausaika olisi hidastanut muiden näytteiden analysoimista. Pidemmät kuivausajat myös hajottivat näytettä, jolloin kuiva-ainepitoisuus oli todellista arvoa pienempi.

Valitussa menetelmässä näytettä kuivatetaan tunnin ajan uunissa. Näytteen kuiva-ainepitoisuus pysyy samana myös 1,5 tunnin jälkeen, joten voidaan todeta, että näytteestä on haihtunut kaikki vesi, eikä näyte ole hajonnut 1,5 tunnissa. Taulukossa 5 on näytteen massan muutokset tunnin ja 1,5 tunnin jälkeen.

Jäähdytysajalla oli myös vaikutusta kuivatun näytteen massan muutokseen. Näyteastiat on punnittava viiden minuutin jälkeen. Taulukosta 5 näkee, että kuiva-ainepitoisuus nousee 0,41 %-yksikköä, kun näytteitä pitää eksikaattorissa 20 minuuttia. Näytteet ovat voineet tosin imeä kosteutta ensimmäisen punnituksen yhteydessä.

TAULUKKO 5. Kuivatusajan ja jäähdytysajan vaikutukset kuiva-ainepitoisuuteen

astia (g)	näyte (g)	kuivattu (g)	TS (%)	Keskiarvo (%)	
3,2735	1,0405	3,4925	21,05	21,02	1 h jälkeen
3,2929	1,0104	3,5051	21,00		
		3,4925	21,05	21,02	1,5 h jälkeen
		3,5051	21,00		
3,2940	1,0193	3,5105	21,24	21,25	1 h uunissa, 5 min jäähdytys
3,3045	1,0392	3,5254	21,26		
		3,5148	21,66	21,66	Jäähdytys 5 + 15 min
		3,5296	21,66	+0,41	

3.3 Kuiva-ainemääritys halogeenikuivaimella

Tavoitteena oli luoda halogeenikuivaimelle kuivausmenetelmä, jonka tulokset ovat mahdollisimman lähellä uunikuivausmenetelmällä laskettuja pitoisuuksia. Metodien antamien tulosten täytyi olla toistettavia myös eri erien kesken. Tarkoituksena oli testata erilaisia ohjelmia, joista parhaiten sopivalle menetelmälle tehtiin korjaustekijän määritysmittaukset kolmella eri laitteella.

3.3.1 Halogeenilaitteet

Tavoitteena oli tehdä kolmelle eri halogeenikuivaimelle kuiva-ainemääritysohjelmat. Kaksi laitteista on Mettler Toledon kosteusanalysointilaitteita, mallia Excellence Plus HX204 (kuva 6). Toinen laitteista sijaitsee laboratorion tiloissa ja toinen tuotannon puolella, jossa sillä voidaan tehdä mittauksia valmistusprosessien aikana. Laitteessa on kaksi pääkomponenttia: elektroninen kosketusnäyttö sekä itse lämmityskammio. Näytön avulla voidaan tehdä ja valita menetelmiä, nimetä näytteet, muokata laitteen asetuksia sekä katsoa vanhoja tuloksia. Näytöllä näkyy myös kuvaaja ja reaaliaikainen kuiva-ainepitoisuus. Mittaukset se suorittaa termogravimetrisellä menetelmällä, eli kosteuden (tai kuiva-aineen) laskeminen perustuu painon laskuun näytettä lämmitettäessä. (Mettler Toledo 2012.)



KUVA 6. HX204 halogeenikuivain ja tulostin

Kolmas kuivain on myös Mettler Toledon laite, malli HR73 (kuva 7). Kuivain toimii samalla termogravimetrisellä menetelmällä. Laite ei sisällä kosketusnäyttöä, vaan näyttö ja näppäimet ovat integroituna laitteeseen. Laitteessa on valmiina myös tulostin, joka toiseen halogeenikuivaimeen pitää liittää erikseen. Laitteiden teknisiä tietoja on taulukossa 6.



KUVA 7. HR73 halogeenikuivain

Jokaiselle halogeenikuivaimelle määritettiin oma korjaustekijä, sillä laitteet antoivat toisistaan poikkeavia tuloksia. Korjaustekijä laskettiin kaavan 3 avulla.

$$\text{korjaustekijä} = \text{uunin TS.} - \text{halogeeni TS.} \quad (3)$$

Korjaustekijä laskettiin jokaiselle halogeenilaitteilla tehtävälle mittaukselle. Työn tuloksena saaduista korjaustekijöistä laskettiin jokaiselle laitteelle oma keskiarvo, jonka avulla halogeenikuivaimen tulos saadaan vastaamaan uunimenetelmän tulosta.

TAULUKKO 6. Halogeenikuivaimien spesifikaatit (Mettler Toledo 2012, 99; Mettler Toledo 2001, 95)

	HX204	HR73
Lämpötilaraja	40–230 °C	50–200 °C
Punnitusraja	0,1–200 g	0,1–71 g
Punnitustarkkuus	1 mg / 0,1 mg	1 mg
Tuloksen tarkkuus	0,01 %	0,01 %
Tuloksen toistettavuus 2 g näytteellä	0,05 %	0,2 %
Tuloksen toistettavuus 10 g näytteellä	0,01 %	0,02 %

Kumpaankin kuivainmalliin voi tallentaa ja nimetä menetelmät valmiiksi, joka nopeuttaa mittauksia. Myös tulokset tallentuvat automaattisesti laitteille. HX204:lle voi lisäksi nimetä jokaisen näytteen erikseen. Metodia luodessa pystyy muokkaamaan neljää eri asetusta: näytteen määrää, kuivauslämpötilaa, kuivausohjelmaa sekä lopettamiskriteeriä.

Näytteen määrällä on iso vaikutus analyysin kestoon ja toistettavuuteen. Pienellä määrällä näytettä kuiva-ainepitoisuuden voi mitata nopeasti, mutta isommalla määrällä saa parempaa toistettavuutta tuloksiin. Suurempi näytemäärä tarkoittaa myös suurempaa määrää vettä, jonka haihdutuksessa menee aikaa. Liian suuri näytemäärä voi johtaa lämmön epätasaiseen jakautumiseen sekä näytteen hajoamiseen jonka seurauksena tulee epätarkkoja tuloksia. Näytteen pitää olla tasaisesti levitettyä alustalle sekä mahdollisimman hyvin sekoitettu. (Mettler Toledo 2009, 15–17.)

On suositeltavaa käyttää lasikuitupapereita nestemäisillä näytteillä. Huokoinen ja reagoimaton paperi vähentää näytteen pintajännitystä ja lisää kokonaispinta-alaa vähentäen mittaukseen menevää aikaa. Lasikuitualustoja käytetään myös lämpöherkille materiaaleille sekä näytteille, jotka muodostavat kalvon aineen pinnalle, joka estää vettä haihtumasta. Alustoja käytetään yleensä näytteen alla, mutta niitä voidaan käyttää myös näytteen päällä tai näyte voidaan jättää kahden paperin väliin. (Ohaus 2016). Lasikuitupaperi asetellaan alumiiniastian karkeampi puoli ylöspäin, sillä se puoli on imukykyisempi ja tarjoaa suuremman pinta-alan näytteelle (Solenis 2004.)

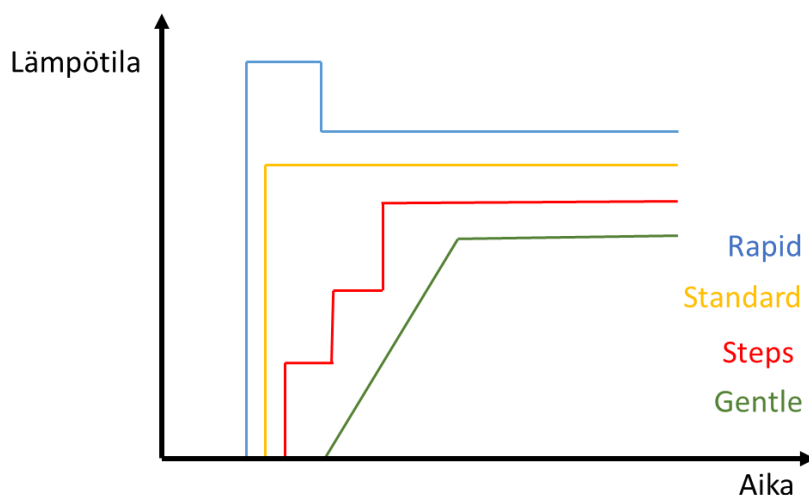
Näytteen päälle laitettaessa lasikuitualusta estää suoran infrapunasäteilyn näytteen pintaan, jolloin näyte lämpenee hellävaraisemmin konvektion avulla. (Mettler Toledo 2002.)

Laitteissa on neljä erilaista kuivausohjelmaa: Standard, Rapid, Gentle ja Steps. Standard-ohjelma sopii useimmille näytteille. Laite lämmittää itsensä asetettuun kuivauslämpötilaan, ja lopettaa kuivaamisen pysäytyskriteerin täytyessä.

Rapid-ohjelmaa käytetään yleensä näytteille, joiden kosteuspitoisuus on yli 30 %. Kuivausohjelma nostaa ensin lämpötilan 40 % korkeammaksi kuin lämpötilaksi on asetettu. Rapid-ohjelma lyhentää kuivaamiseen kuluvaa aikaa sekä alun korkeampi lämpötila kompensoi näytteen höyrystymisestä johtuvaa viilenemistä.

Näytteille, jotka muodostavat kalvon pinnalleen, suositellaan Gentle-ohjelmaa. Tällöin lämpötila nousee vähittäin asetettuun kuivauslämpötilaan. ”Ramppi-ajan” avulla voidaan asettaa aika, joka kuluu lopullisen kuivauslämpötilan saavuttamiseen.

Viimeinen ohjelma on Step drying, eli lämpötila nousee portaittain kuivauslämpötilaan. Lämpötilat ja ajan voi itse määrittää. Kuivausohjelmaa suositellaan näytteille, jotka koostuvat monesta eri raaka-aineesta, joilla on eri höyrystymisaste. (Mettler Toledo 2012.) Kuviossa 2 on kuvattuna kuivausohjelmien lämpötilanousut verrattuna kuluneeseen aikaan.



KUVIO 2. Kuivausohjelmien lämpötilamuutokset

Lopetuskriteerit määrittävät milloin laite lopettaa kuivaamisen ja ilmoittaa tuloksen. Kuivaus voi loppua käyttäjän määrittämän ajan kuluttua, tai laite lopettaa ajon, kun näyte menettää massastaan tietyn verran aikaa kohti. Taulukossa 7 on kerrottu lopetuskriteerin täyttämä massan muutos, sekä minkälaisiin mittauksiin kriteerit sopivat.

TAULUKKO 7. Lopetuskriteerien ominaisuudet (Mettler Toledo 2009)

Lopetuskriteeri	Massan muutos aikaan $\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)$	Kuvaus
1	1 mg / 10 s	Nopeisiin mittauksiin
2	1 mg / 20 s	Nopeasti kuivuville näytteille
3	1 mg / 50 s	Sopii useimmille näytteille
4	1 mg / 90 s	Kohtuullisen nopeasti kuivuville näytteille tai tarkempaa tulosta vaativille mittauksille
5	1 mg / 140 s	Hitaasti kuivuville ja korkean kuiva-aineen omaaville näytteille

Lopetuskriteeriä 1 ja 2 käytetään yleensä vain, jos mittausten nopeus on tärkeämpi kuin tuloksen toistettavuus. Kriteerit 3 ja 4 antavat tuloksia, joilla on hyvä toistettavuus. (Mettler Toledo 2009, 23.)

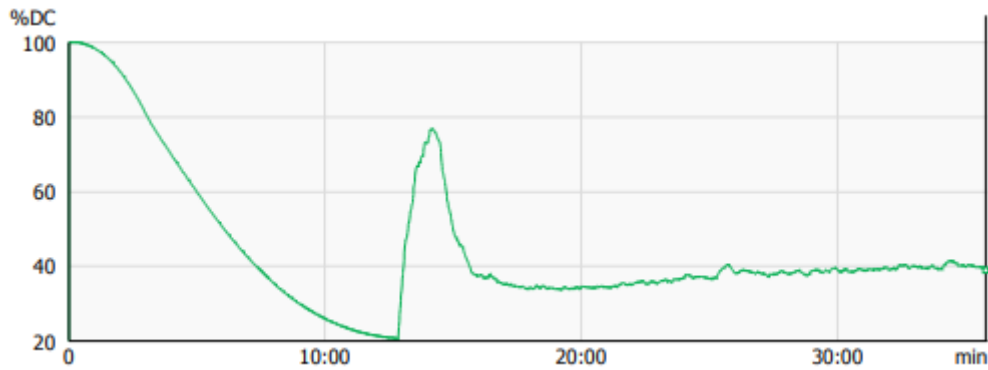
Käytetyt halogeenikuivaimet noudattavat kaikkia kansainvälisiä laadunvarmistusohjelmia, kuten GLP:tä ja GMP:tä. Kaikki Mettler Toledon valmistamat laitteet ovat saaneet ISO 9001 todistuksen. (Mettler Toledo 2001.)

3.3.2 Menetelmän luonti halogeenille

Määrittämiseen tarvitaan halogeenikuivaimen lisäksi muovipipettejä, alumiinivuoka ja lasikuitupaperi. Näytettä sekoitetaan ensin pipetillä, jotta näytteen koostumus olisi mahdollisimman homogeeninen. Varotaan kuitenkin ottamasta astiassa olevia roskia näytematriisiin. Näyte pipetoidaan alumiiniastian päälle asetetulle lasikuitufilterille tipoitain tasaisesti ilman, että muodostuu suuria näytekekoja. Näytettä punnitaan määrittämiseen aina sama määrä, jolle kuivausohjelma on optimoitu. Liian pieni tai suuri näytemäärä voi vaikuttaa saatuihin tuloksiin merkittävästi. Punnitus tehdään nopeasti, ettei näytteeseen ehdi tarttua kosteutta ilmasta, kuten uunimenetelmässäkin (Nielsen 2019a).

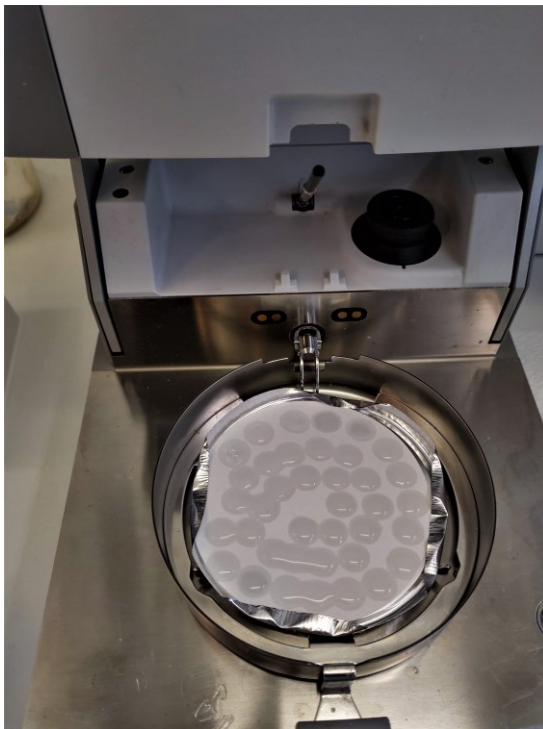
Menetelmän luontiin valmistauduttiin perehtymällä halogeenikuivaimesta kirjoitettuun kirjallisuuteen. Varsinkin laitteiden käyttöohjeet ja laitteiden valmistajan muut kosteudenmäärittämissopimat antoivat ideoita. Testaukset aloitettiin perusasetuksilla (Standard -ohjelma, 130 °C, lopetusohjelma 3, 3 g näytettä), jota muokattiin tarpeen mukaan.

Halogeenilaitteiden kosteudenmäärittämissopimattaman luonti oli monimutkainen prosessi. Toistuvana ongelmana oli, että kuiva-ainepitoisuus kohosi kesken mittauksen, aiheuttaen piikin kuvaajassa (kuvio 3). Kyseisen mittauksen tarkempi kuvaus on liitteessä 2, josta kuvaaja on otettu tarkasteluun. Liitteen tulosten on luonut HX204 halogeenikosteusanalysaattori. Piikit aiheuttivat epätasaisia tuloksia, mutta piikin muodostumisen syy jäi epäselväksi. Koska halogeenikuivaimet punnitsevat massan häviämistä kuivauksen yhteydessä, kuvaajan mukaan näytteessä tapahtui iso massan muutos, joka palautui nopeasti lähes samalle tasolle.



KUVIO 3. Halogeenin kuvaaja, jossa piikki

Epätasaisuudet kuvaajassa saattoivat johtua paperin kurtistumisesta, jonka kuivauksen lämpötila aiheutti. Ratkaisuna toimi alumiiniastian reunojen taitto neljästä kohdasta lasikuitupaperin päälle niin, ettei paperi voinut kurtistua (Solenis 2004). Alumiiniastian reunojen taiton jälkeisissä mittauksissa kuiva-ainepitoisuus ei enää noussut kesken kuivauksen. Myös näytteen tasaisempi levitys auttoi ongelmaan. Kuvassa 8 on kuvattuna näytealusta halogeenilaitteessa ennen ajoa. Näyte on pipetoitu alustalle tasaisesti tipoittain, ja alumiiniastian reunat ovat taiteltuna lasikuitualustan päälle kupristumisen estämiseksi.



KUVA 8. Näyte halogeenilaitteessa

Halogeenilaitteiden toinen ongelma oli toistettavien tulosten saaminen. Samalle erälle saatujen tulosten hajonta oli pientä, mutta verrattaessa eri erien korjaustekijöitä, erot kasvoivat suuriksi. Ongelmaan auttoi kuivausohjelman hienosäätö sekä tekemällä mittauksia erille, jotka ovat säilötty yhdenmukaisesti ja suojassa auringonpaisteelta. Taulukossa 8 on esimerkkinä erilaisia testattuja halogeeniohjelmaa.

TAULUKKO 8. Erilaisia halogeeniohjelmaa

Laimennosten laskettu TS							
HX204	HR73	HX204	HR73	HX204 kt	HR73 kt	Metodi	Erä
17,29	17,41	21,60	21,75	-1,39	-1,54	G 105 ja 95°C, 7 min, 4 2,0 g	1 80 % laim.
17,31		21,62		-1,41		G 105 ja 95°C, 7 min, 4 2,0 g	Tavoite TS. 20,21 --> 16,17
20,90	20,69			-0,48	-0,27	G 80°C 3 min, 4 2 g	2
20,92	20,58			-0,50	-0,16	G 80°C 3 min, 4 2 g	
0,96		19,20		0,90		S 130°C 4 2,5 g	2 laim. 5 %
0,96		19,20		0,90		S 130°C 4 3 g	
21,32				0,18		Steps 50°C 5 min- >100°C 3 2 g	3
21,41				0,09		Steps 50°C 5 min- >100°C 3 2 g	
15,29		20,39		0,17		R 130°C 4 2,5 g	4 laim. 75 %
15,36		20,48		0,24		R 130°C 4 2,5 g	

Halogeenilaitteiden lopulliseksi kuivaohjelmaksi muodostui metodi, jonka asetukset ovat taulukossa 9. Metodia muutettiin laitteiden välillä vain lämpötilan osalta.

TAULUKKO 9. Halogeenilaitteiden kuivausohjelmaa

Laitteen asetukset	HX204	HR73
Kuivausohjelmaa	Gentle	Gentle
Ramppiaika	5 min	5 min
Lämpötila	115 °C	95 °C
Näyttemäärä	2 g	2 g
Lopetuskriteeri	4 (1 mg / 90 s)	4 (1 mg / 90 s)

Gentle -ohjelman avulla lämpötila nousee tasaisesti viidessä minuutissa asetettuun lämpötilaan, jolloin näytteen pinnalle ei muodostu veden haihtumista estävää kalvoa. Näyte hajoaa liian korkeassa lämpötilassa, joten lämpötilan täytyi olla

tarpeeksi alhainen hajoamisen estämiseksi. Liian alhaisessa lämpötilassa kuiva-
ainepitoisuus jäi liian suureksi eikä näytteestä haihtunut kaikki vesi. Alumiinias-
tian reunojen taitolla lämpötila voitiin säätää tarpeeksi suureksi, ilman että lasi-
kuitualustan kupristuminen häiritse tulosten saantia. Näytemäärä on tarpeeksi
iso toistettavien tulosten saamiseksi, mutta kuitenkin sen verran pieni, ettei mit-
tauksen mene liian kauan aikaa. Lopetuskriteeri ei lopeta mittausta liian aikaisin.

4 TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY

Työn tuloksena saatiin määritettyä uusi uunin kuiva-ainemetodi, sekä halogeenikuivaimiin parhaiten uunin kuiva-ainetulosta vastaava ohjelma prosessikemikaalille. Halogeenikuivaimille laskettiin korjaustekijät, joiden avulla halogeenillä saatu tulos vastaa uunin tulosta. Korjaustekijä saatiin vertailemalla halogeenikuivaimien ja uunin tulosten keskiarvoja keskenään ja laskemalla erotus.

4.1 Uunimenetelmä

Uudeksi uunikuivausmenetelmäksi valikoitui hiekkamenetelmä. Kehitettävän menetelmän täytyi olla työvaiheiltaan yksinkertainen, ilman monimutkaisia näytteidensä esikäsittelyjä. Kuiva-ainepitoisuuden laskukaava on yksinkertainen ja saatujen tulosten hajonta on pientä. Menetelmä on myös helposti toistettavissa. Esimerkki kuiva-ainepitoisuuden laskemisesta on kaavassa 4.

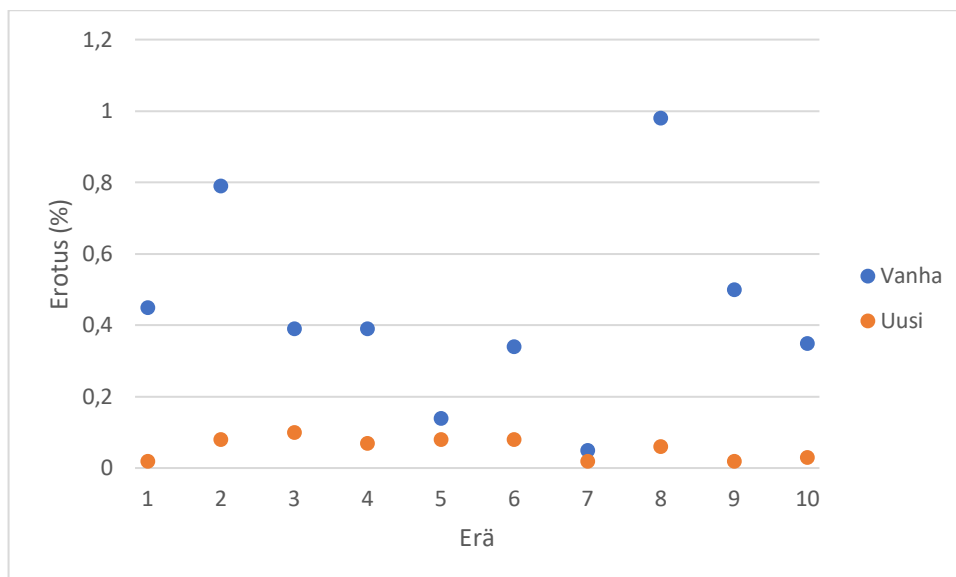
$$\begin{aligned} TS &= \frac{(3,4743 - 3,2618 \text{ g})}{(4,2950 - 3,2618 \text{ g})} * 100 \% \\ &= 20,57 \% \end{aligned} \tag{4}$$

Taulukossa 9 on uunikuivausmenetelmän vanhan ja uuden metodin erien tuloksia sekä esitetty niiden keskihajonta. Tulokset on otettu liitteestä 3, jossa on vanhalla sekä uudella menetelmällä tehdyt analyysit. Määritykset tehtiin kymmenelle eri erälle, joista jokaiselle tehtiin kaksi rinnakkaista näytettä.

TAULUKKO 9. Uunin kuiva-ainetulokset sekä otos- ja suhteellinen keskihajonta

Erä	TS.		Otoskeskihajonta STD (%)		RSD (%)	
	Vanha	Uusi	Vanha	Uusi	Vanha	Uusi
1	20,30	20,57				
	20,75	20,55				
kesk.	20,53	20,56	0,32	0,01	1,55	0,07
2	20,84	20,87				
	20,05	20,79				
kesk.	20,45	20,83	0,56	0,06	2,73	0,27
3	20,87	21,65				
	21,26	21,55				
kesk.	21,07	21,60	0,28	0,07	1,31	0,33
4	21,00	21,09				
	21,39	21,02				
kesk.	21,20	21,06	0,28	0,05	1,30	0,24
5	21,57	21,28				
	21,43	21,36				
kesk.	21,50	21,32	0,10	0,06	0,46	0,27
6	21,02	21,04				
	20,68	20,96				
kesk.	20,85	21,00	0,24	0,06	1,15	0,27
7	20,30	20,41				
	20,25	20,43				
kesk.	20,28	20,42	0,04	0,01	0,17	0,07
8	19,96	21,38				
	20,94	21,32				
kesk.	20,45	21,35	0,69	0,04	3,39	0,21
9	20,55	21,24				
	21,05	21,26				
kesk.	20,80	21,25	0,35	0,01	1,70	0,07
10	20,45	20,22				
	20,10	20,19				
kesk.	20,27	20,21	0,25	0,02	1,22	0,11
Yht.			0,31	0,04	1,50	0,19

Vanhassa menetelmässä hajonta rinnakkaisten määritysten välillä on suuri: 0,31 %, kun uudessa kehitetyssä menetelmässä hajonta on 0,04 %. Hajonta on noin 87 % pienempi, joka johtuu siitä, että uusi menetelmä on tarkempi. Kuvioon 4 on koottu erien rinnakkaismääritysten erotukset pistekaavioon. Kaavion tiedot on koottu liitteestä 4, jossa on taulukoituna kuinka paljon uuden ja vanhan menetelmän rinnakkaisten määritysten tulokset eroavat eri erien kesken toisistaan.



KUVIO 4. Rinnakkaisten määritysten eroavaisuudet

Kuviosta 4 näkee, että uudella menetelmällä erien rinnakkaiset kuiva-ainetulokset eroavat toisistaan hyvin vähän verrattuna vanhaan menetelmään, jossa rinnakkaisten mittausten välinen ero vaihtelee 0,05 prosentista jopa lähes prosentin verran. Valmiin prosessikemikaalin kuiva-ainepitoisuuden pitää olla yhden prosenttiyksikön sisällä, välillä 19,5–20,5 %, joten mitattujen tulosten täytyy olla mahdollisimman tarkkoja.

Menetelmän toistettavuutta testattiin yhdellä erällä. Samalle erälle määritettiin kuiva-aine unilla kaksi kertaa, ja mittaukset tehtiin viikon välillä toisistaan. Tulokset ovat taulukossa 10. Keskiarvot erosivat toisistaan vain 0,02 prosenttiyksikköä.

TAULUKKO 10. Toistettavuustestien tulokset

Mittauskerta	astia (g)	punnittu näyte (g)	kuivattu (g)	TS (%)	Rinnakkaisten erotus	Keskiarvo
1. mittaus	3,2735	1,0405	3,4925	21,05	0,05	21,02
	3,2929	1,0104	3,5051	21,00		
2. mittaus	3,2774	1,0198	3,4920	21,04	0,08	21,00
	3,2855	0,9981	3,4947	20,96		

4.2 Halogeenikuivain menetelmä

Halogeenilaitteiden kuivausohjelmalta tavoiteltiin tuloksia, joiden hajonta eri erien kesken olisi mahdollisimman pieni. Toimeksiantajan mukaan tavoitteena on saada hajonta 0,10 % tai alemmaksi (Eloniemi 2021). Taulukossa 11 on uudella halogeeniohjelmalla mitatut tulokset. Taulukossa on esiteltynä eri laitteiden tulokset, korjaustekijät ja hajonta. Korjaustekijän avulla eri menetelmät saatiin vastamaan toisiaan, ja se lisätään halogeenilaitteesta saatavaan tulokseen. Korjaustekijät on laskettu halogeenilaitteen ja uunikuivausmenetelmän erotuksena, josta on esimerkki alla.

$$\text{Korjaustekijä} = 21,02 \% - 21,26 \% = -0,24 \% \text{—yks.} \quad (5)$$

Kun korjaustekijöiden hajontaluku on pieni, se tarkoittaa, että halogeenilaitteella saadut tulokset ovat lähellä toisiaan, myös eri erien kesken. Eri erien kuiva-ainepitoisuus vaihtelee, jonka takia halogeenilaitteiden mittaustuloksia ei voi suoraan verrata keskenään.

TAULUKKO 11. Halogeenilaitteiden tulokset, korjaustekijät ja hajonta

Erä	HX204(laboratorio)			HX204(tehdas)			Korjaustekijät:		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1	21,26	21,17	21,42	-0,24	-0,15	-0,40			
	21,31	21,09	21,37	-0,29	-0,07	-0,35			
2	20,99	21,09	21,03	-0,16	-0,26	-0,20			
	20,96	20,85	21,18	-0,13	-0,02	-0,35			
3	20,60	20,54	20,72	-0,04	0,02	-0,16			
	20,56	20,60	20,68	0,00	-0,04	-0,12			
4	20,37	20,30	20,53	-0,16	-0,09	-0,32			
	20,29	20,30	20,49	-0,08	-0,09	-0,28			
5	20,32	20,25	20,52	-0,28	-0,21	-0,48			
	20,35	20,21	20,50	-0,31	-0,17	-0,46			
6	21,43	21,26	21,42	-0,08	0,09	-0,07			
	21,47	21,35	21,71	-0,12	0,00	-0,36			
7	21,16	21,03	21,19	-0,11	0,02	-0,14			
	21,19	21,06	21,32	-0,14	-0,01	-0,27			
8	21,54	21,45	21,54	-0,29	-0,20	-0,29			
	21,56	21,49	21,60	-0,31	-0,24	-0,35			
Korjaustekijöiden keskiarvo (%-yks.)							-0,17	-0,09	-0,29
Hajonta (%)							0,10	0,11	0,12

Mittaukset tehtiin kahdeksalle eri erälle, joista jokaiselle kaksi rinnakkaista määrittystä. Laitteissa käytetty ohjelma lukee taulukossa 9. Laboratoriossa sijaitsevista laitteista korjaustekijät ovat -0,17 ja -0,09 %-yksikköä, hajontojen ollessa 0,10 % ja 0,11 %. Tehtaan tilojen puolella olevalla halogeenilaitteella korjaustekijä on -0,29 %-yksikköä ja hajonta 0,12 %.

5 POHDINTA

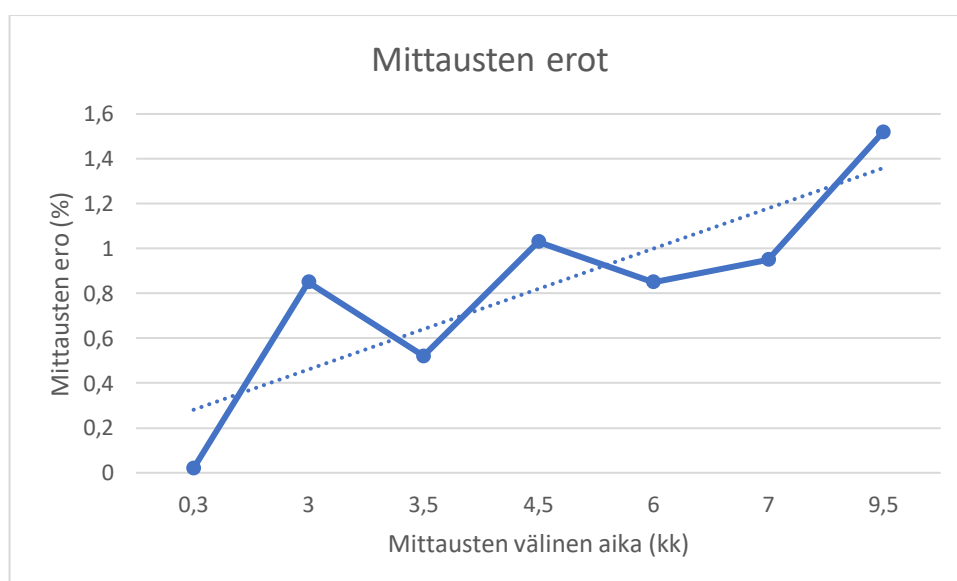
Työn tavoitteena oli luoda prosessikemikaalille uudet uunin ja halogeenikuivaimen kuiva-aineen määritysmenetelmät, joilla saataisiin parempia tuloksia. Prosessikemikaalin aikaisempi uunilla tehty kuiva-ainemenetelmä antoi poikkeavia tuloksia rinnakkaisista määrityksistä ja hajonta oli suurta. Tämä vaikeutti laadunhallintaa, sillä prosessikemikaalille on asetettu määritysrajat, joiden sisällä valmiin tuotteen kuiva-ainepitoisuuden on oltava ennen kuin sen voi viedä eteenpäin.

Uusi menetelmä antaa tuloksia, joiden hajonta on pientä. Kuiva-ainemenetelmän eri erien tulosten hajonta laski 87 prosenttia, ja uudessa menetelmässä hajonta on vain 0,04 %. Rinnakkaisten näytteiden ero kaventui 86 prosenttia, eron ollessa vain 0,06 % uudella menetelmällä. Työn tavoite uunimenetelmän osalta saavutettiin ja menetelmä hyväksyttiin toimeksiantajan osalta (Eloniemi 2021). Vanhassa menetelmässä epätarkkuutta aiheuttivat kuumen dekantterilasin punnitseminen sekä näytteen pyöritteleminen lasin reunoille. Kuumen dekantterilasin punnitus 0,01 g tarkkuuden omaavalla vaa'alla antoi helposti epätarkkoja punnitustuloksia. Näytettä piti pyöritellä lasin seinille, että se levittäytyisi paremmin. Tarkoitus oli saada ohut kerros reunoille, jolloin vesi pääsisi haihtumaan. Näytteen tasainen levittäminen oli vaikeaa, eikä rinnakkaisiin näytteisiin pystynyt tarkasti levittämään näytettä samalla tavalla, joka johti epätasaiseen veden haihtumiseen. Näytettä saattoi myös kadota dekantterilasin uunista oton yhteydessä sekä lasia pyöritettäessä. Uudesta menetelmästä nämä vaiheet on poistettu. Uudessa menetelmässä virheitä voi tulla, jos hiekan tai näytteen jakaa epätasaisesti alumiinialustalle. Tällöin lämpö jakautuu epätasaisesti näytteessä eikä vesi haihdu kunnolla. (Nielsen 2019b, 262). Uunimenetelmää kehitettäessä ei löytynyt muita kyseiselle aineelle tehtyjä kuiva-aineen määritysmenetelmiä, joihin luotua menetelmää voisi verrata.

Toistettavuudessa yhdellä erällä ei ilmennyt isoja eroja mittausten keskiarvojen eron ollessa vain 0,02 %-yksikköä. Työtä voitaisiinkin jatkaa tekemällä toistettavuusmittauksia muillakin erillä, jolloin menetelmän toistettavuudesta saadaan tarkempaa tietoa.

Tarkempien tulosten lisäksi määrittämiseen menevä aika väheni. Vanhassa menetelmässä kuivaamiseen kuluneen ajan lisäksi aikaa meni näytteen esikäsittelyyn sekä dekanterilasien lämmittämiseen ja jäädyttämiseen. Jäädyttämiseen meni noin 30 minuuttia, kun näytteen pyöritteleminen lasin reunoille kesti yhteensä 12 minuuttia. Yhteensä määrittämisprosessiin kului aikaa noin 2 tuntia, jos dekanterilasit olivat olleet valmiina uunissa kuumenemassa. Uusi menetelmä on yksinkertaisempi, eikä aikaa kulu valmisteluihin. Uudella menetelmällä aikaa säästyy noin 45 minuuttia, sillä kuivaamiseen kuluvan ajan lisäksi tarvitsee vain punnita näytteet ja hiekat sekä jäädyttää näytettä eksikaattorissa 5 minuuttia.

Uunimenetelmää kehittäessä tuli esiin, että kuiva-ainepitoisuus nousee, kun näytteitä varastoidaan pidemmän aikaa. Kun varastoiduille näytteille teki kuiva-ainemäärityksen uudestaan, tulokset eroavat tuoreelle erälle saadusta kuiva-ainepitoisuudesta. Kuviossa 5 näkyy, kuinka tulosten välinen ero suurenee, mitä vanhemmasta näytteestä on kyse. Erot ovat sen verran suuria, ettei tuloksia voi selittää pelkästään menetelmän vaihdolla. Kolmen kuukauden jälkeen kuiva-ainepitoisuus oli noussut lähes prosentin, jonka jälkeen nousu oli pysynyt saman tasoisena seitsemän kuukautta vanhassa erässä asti. Varastoerässä, joka oli valmistettu 9,5 kuukautta sitten, kuiva-aine arvot olivat nousseet jopa 1,5 %, kun kuiva-ainepitoisuuden määritti uudestaan.



KUVIO 5. Varastoinnin vaikutus kuiva-ainepitoisuuteen

Samaan johtopäätökseen on tultu myös jäätelön (Singh, Bajwa, Goraya) ja maidon varastointia (Siddique ym.) koskevissa tutkimuksissa. Kuiva-ainepitoisuuden nousu johtuu todennäköisesti kosteuden haihtumisesta varastoinnin aikana (Singh, Bajwa, Goraya). Myös prosessikemikaalinäytteissä huomasi kannen alla tiivistynyttä kosteutta varastossa olleissa näytteissä. Siddiquen ym. tutkimuksessa tuli myös ilmi, että säilöntälämpötilalla on vaikutusta kuiva-ainepitoisuuden nousuun. 10 °C lämpötilassa kosteutta haihtui vähemmän kuin 37 °C lämpötilassa. Tutkittavan prosessikemikaalin näytteet varastoidaan huoneenlämpötilassa, eli kosteuden haihtumista voidaan hillitä varastoimalla näytteet jääkaapissa. Kuiva-ainepitoisuuden nousu voi haitata, jos varastoituja näytteitä täytyy analysoida uudestaan.

Työn tuloksena saatiin myös luotua halogeenilaitteille uudet kuivausohjelmat. Tavoitteena oli saada tulosten hajonta alle 0,10 %, ja tulokset olivat lähellä tavoitetta. Laboratoriossa sijaitsevissa laitteista toinen pääsi tavoitteeseen ja toinen jäi vain 0,01 prosenttiyksikön päähän. Tehtaan puolella sijaitsevan laitteenkin hajonta jäi vain 0,02 %-yksikköä tavoitteesta. Alumiiniastian reunojen taittaminen esti paperin kurtistumisen, joka aiheutti epäonnistuneita mittauksia. Sen avulla lämpötilat voitiin nostaa tarpeeksi korkealle, koska alemmilla lämpötiloilla tulokset jäivät vertailumenetelmän lukemista, eivätkä tulokset olleet toistettavia, sillä hajonta oli suurempaa.

Korjaustekijät vaihtelevat laitteiden kesken enemmän. Tarkin halogeenilaitte jäi keskiarvoltaan 0,09 %-yksikköä uunimenetelmällä saaduista tuloksista, kun tuotantotilojen puolella sijaitsevan laitteen tulokset jäivät uunilla saaduista 0,29 %-yksikön päähän. Tuotantotilojen puolella ympäristö on muuttuvampi kuin laboratoriossa. Halogeenikosteusanalyysaattori vaatii tärinävapaan paikan, jossa sen ympärillä on riittävästi tilaa, ei tapahdu suuria lämpötilan muutoksia, eikä laite altistu suoralle auringonvalolle tai voimakkaalle ilmavirralle (Mettler Toledo 2012, 24). Tuotantotilojen puolella näihin olosuhteisiin ei aina päästä, vaikka laite sijaitseekin vetokaapissa.

Halogeenianalyysaattorit vähentävät näytteiden analysointiin kuluvaan aikaa, jonka takia laitteille haluttiin toimivat metodit, joilla määrittää prosessikemikaalin kuiva-

ainepitoisuus. Uudella metodilla kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseen kuluu aikaa noin 13 minuuttia halogeenilaitteella. Uunimenetelmää tarvittiin korjaustekijöiden määrittämiseksi. Metodin hajonta jäi vähän tavoitteesta, joten uunimenetelmää suositellaan käytettäväksi halogeenilaitteen tulosten jäädessä lähelle raja-arvoja.

Työtä voitaisiin jatkaa pienentämällä halogeenilaitteilla tehtävien kuiva-ainemääritysten hajontaa, jolloin analyysitulosten tarkkuus paranisi, esimerkiksi hienosäätämällä nykyisen ohjelman parametreja tai kuivattamalla astiat ja lasikuitupaperit uunissa sekä säilömällä ne eksikaattorissa ennen mittausta. Muuten alustat voivat imeä kosteutta ilmasta (Nielsen 2019a). Laitteiden valmistajan mukaan välineiden uunikuivatusta tarvitaan kuitenkin vain erittäin tarkoilta mittauksille (Mettler Toledo 2002, 37). Jokaisen laitteen mittaustulokset jäivät vähän liian suuriksi uunimenetelmään verrattuna. Halogeenilaitteiden ohjelmaa voisi parantaa esimerkiksi kuivauslämpötilan nostolla.

LÄHTEET

- Bavaneethan, Y. 2018. Determination of Moisture Content & Total Solids Food Technology. Opetusmateriaali. Luettu 24.3.2021. <https://www.slideshare.net/bavaneethan/moisture-determination-and-total-solid-94081635>
- Dazon, C. Witschger, O. Llewellyn P.L. 2019. Performance of the Halogen Technology for Determining the Moisture Content of Nanoparticulate Powders. *Experimental Techniques* 43(6), 757-764. Tutkimusartikkeli.
- Eloniemi R. Quality Control Supervisor. 2021. Haastattelu 13.4.2021. Haastatellaaja Voutilainen S. Tampere. Solenis Finland Oy.
- Memmert, 2010. Operating Instructions. Käyttöohje. Luettu 13.3.2021. <https://www.memmert.com/index.php?eID=dumpFile&t=f&f=2765&to-ken=a8ca823b8d56c87cf8592cc7a0cffc446a712c64>
- Mettler Toledo, 2002. Application brochure. Methods of moisture content determination. Menetelmäohje. Luettu 18.3.2021. https://www.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Generic/8/Moisture_Determination_Appl_Brochure_Editorial-Generic_1174573622940_files/appl_moisture_e.pdf
- Mettler Toledo, 2009. Guide to Moisture Analysis. Käyttöohje. Luettu 18.3.2021.
- Mettler Toledo, 2010. Operating Instructions Excellence Analytical Balances. Laitteen käyttöohje. Luettu 15.3.2021.
- Mettler Toledo, 2011. Operating Instructions NewClassic Balances. Laitteen käyttöohje. Luettu 15.3.2021.
- Mettler Toledo, 2012. Operating Instructions Moisture Analyzer Excellence Plus HX204. Käyttöohje. Luettu 10.3.2021.
- Mettler Toledo, 2019. Tested Moisture Methods. Menetelmävalikoima. Luettu 11.3.2021. https://www.mt.com/dam/non-indexed/po/labtec/05_Moisture_Analyzer/05_Guide/GU_Method_Collection_Chemicals%20EN.pdf
- Nielsen, S. 2019a. Food Analysis Laboratory Manual. 3. painos. Springer International Publishing.
- Nielsen, S. 2019b. Food Analysis. 5. painos. Springer International Publishing.
- Ohaus, 2016. Your Guide to Moisture Analysis. Käyttöohje. Julkaistu 9.7.2016. Luettu 10.3.2021. [https://us.ohaus.com/en-us/about-us/news/your-guide-to-moisture-analysis-\(1\)](https://us.ohaus.com/en-us/about-us/news/your-guide-to-moisture-analysis-(1))
- Rasti A., Pineda M., Razavi M. 2020. Assessment of Soil Moisture Content Measurement Methods: Conventional Laboratory Oven versus Halogen Moisture Analyzer. *Journal of Soil and Water Science* 4(1), 151-160. Tutkimusartikkeli.
- Siddique, F.; Riffat, S.; Arshad, M.; Farooq, U., Iftikhara, K., Kharala S. 2017. Effect of storage temperature on the physiochemical properties of Ultra High

Temperature (UHT) milk. International Journal of Food and Allied Sciences 2(2), 52-57. Tutkimusartikkeli.

Singh A., Bajwa, U., Goraya R. K. 2014. Effect of Storage Period on the Physicochemical, Sensory and Microbiological Quality of Bakery Flavoured Ice Cream. International Journal of Engineering Research and Applications 4(8), 80-90. Tutkimusartikkeli.

Solenis, 2004. Total Solids (Halogen). Käyttöohje. Päivitetty 28.4.2011. Luettu 16.4.2021. Julkaisematon.

Solenis, 2014. Luotettavat ratkaisut mitattavat tulokset. Tuotevalikoima. Luettu 10.3.2021. <https://cdn-solenis.netdna-ssl.com/application/files/6014/6852/0428/Product-Portfolio-Finnish.pdf>

Solenis, 2018. Product data. Tuoteseloste. Luettu 21.4.2021.

Solenis, 2020. Prosessikemikaalin käyttöturvallisuustiedote. Luettu 16.3.2021.

Tiefenbacher K. 2017. The Technology of Wafers and Waffles I: Operational Aspects. Elsevier Science & Technology. Englanti: Academic Press.

Työterveyslaitos, 2020. FOSFORIPENTOKSIDI. Kemikaalikortti. Luettu 25.3.2021. http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=0545&p_version=2

Waldron K. 2009. Handbook of waste management and co-product recovery in food processing. 2. painos. Englanti: Woodhead Publishing.

LIITTEET

Liite 1. Työohje, kuiva-ainepitoisuus uunissa

Työohje

Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen uunissa

Tuote X

Tarvikkeet: Uuni, eksikaattori, vaaka, alumiiniastioita, kertakäyttöpipettejä, kvartsihiekkää

Vaiheet:

1. Punnitaan vaa'an päällä alumiiniastialle 2 g kvartsihiekkää. Astian ja kvartsihiekan yhteispaino merkitään ylös (m_0).
2. Hiekka levitetään alustalle tasaisesti pyörittelemällä alumiiniastiaa. Hiekan päälle pipetoidaan 1 g näytettä. Näytteen ja punnitusalustan yhteismassa merkitään ylös (m_1).
3. Näyte laitetaan 150 °C uuniin kuivumaan 60 minuutiksi.
4. Kun 60 minuuttia on kulunut, näyteastia siirretään eksikaattoriin jäähtymään viideksi minuutiksi.
5. Jäähtymisen jälkeen näyteastia punnitaan ja tulos merkitään ylös (m_2). Kuiva-ainepitoisuus voidaan laskea alla olevan kaavan 1 avulla.

$$\text{kuiva - aine} = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} * 100 \%, \quad (1)$$

jossa

m_0 = näytealusta ja hiekka (g)

m_1 = näyte ja näytealusta (g)

m_2 = kuivattu näyte ja näytealusta (g)

Liite 2. Halogeenikuivaimen tuloste määrittämisestä

METTLER TOLEDO		Moisture determination		Solenis Finland Oy	
Method name					
ERÄNUMERO					
Measurement end		25.03.2021 10:58		User name Administrator	
Measured values and drying curve					
End result		---%DC		Aborted	
		Duration		35:47 min	
Comment:					
Start weight		2.098 g		Start weight within tolerance	
Dry Weight		0.815 g		Inclinometer levelled	
Moisture Content		---			
Method parameters and instrument data					
Main parameter			Result and value handling		
Drying program		Gentle		Resolution Standard	
Drying temperature		110 °C		Workflow handling	
Ramp time		3:00 min		Start mode Automatic	
Switch-off criterion		4(1mg/90s)			
Start weight		2.000 g			
Start weight tolerance		10 %			
Instrument data					
Type		HX204		SNR (Terminal) B306027200	
SNR (Drying unit)		B306027200		SW (Terminal) 2.21	
SW (Drying unit)		1.40		Last Temperature Adjustment 13.08.2020 09:23	
Last Weight Adjustment		25.03.2021 07:31			

Liite 3. Kuiva-ainetulokset vanhalla ja uudella menetelmällä

Pvm.	näyte (erä)	kippo (g)	punnittu (g)	kuivattu (g)	TS (%)	Rinnakkaisten erotus	Keskiarvo	Menetelmästä
8.3.2021	1	101,50	5,01	102,50	19,96	0,98	20,45	Perus
	1	109,40	5,11	110,47	20,94			Perus
9.3.2021	2	101,39	5,09	102,46	21,02	0,35	20,85	Perus
	2	95,45	5,03	96,49	20,68			Perus
11.3.2021	3	91,71	4,03	92,55	20,84	0,79	20,45	Perus, 4g näytettä
	3	99,55	3,99	100,35	20,05			Perus, 4g näytettä
12.3.2021	4	91,4999	2,9946	92,1459	21,57	0,14	21,50	Perus, tarkempi vaaka, 3g
	4	90,4707	3,0030	91,1143	21,43			Tarkan lukeman saaminen vaikeaa
15.3.2021	5	93,25	4,00	94,09	21,00	0,45	21,22	Perus, 4g näytettä
	5	92,38	4,01	93,24	21,45			
18.3.2021	5	99,39	4,00	100,27	22,00	0,71	21,64	Perus, 4g näytettä
	5	99,54	4,04	100,40	21,29			Toinen perus lähempänä
19.3.2021	6	93,22	5,19	94,31	21,00	0,58	21,29	Perus
	6	91,5	5,19	92,62	21,58			
22.3.2021	6	90,48	5,08	91,54	20,87	0,39	21,06	Perus
	6	99,54	5,08	100,62	21,26			
23.3.2021	7	95,46	5,02	96,48	20,32	0,44	20,10	Perus
	7	101,42	5,03	102,42	19,88			
26.3.2021	7	91,73	3,99	92,54	20,30	0,05	20,28	Perus
	7	105,42	4,00	106,23	20,25			Pienempi väli, lähellä toista
6.4.2021	8	106,39	4,00	107,23	21,00	0,39	21,20	Perus
	8	91,72	4,02	92,58	21,39			
7.4.2021	9	101,5	3,99	102,31	20,30	0,45	20,53	Perus
	9	101,41	4,00	102,24	20,75			
12.4.2021	10	95,49	3,99	96,31	20,55	0,50	20,80	Perus
	10	90,48	3,99	91,32	21,05			
14.4.2021	11	91,50	4,01	92,32	20,45	0,35	20,27	Perus
	11	106,40	4,03	107,21	20,10			

Pvm.	näyte (erä)	kippo (g)	punnittu (g)	kuivattu (g)	TS (%)	Rinnakkaisten erotus	Keskiarvo	Menetelmästä
31.3.2021	7	3,2799	1,0125	3,4866	20,41	0,01	20,42	Hiekka 2g, näyte 1g
	7	3,2789	1,0245	3,4882	20,43			150°C, 1h
31.3.2021	2	3,2774	1,0198	3,492	21,04	0,08	21,00	Hiekka 2g, näyte 1g
	2	3,2855	0,9981	3,4947	20,96			150°C, 1h
1.4.2021	4	3,2782	1,0153	3,4943	21,28	0,08	21,32	Hiekka 2g, näyte 1g
	4	3,2669	1,0359	3,4882	21,36			150°C, 1h
6.4.2021	8	3,2793	1,0389	3,4984	21,09	0,07	21,05	Hiekka 2g, näyte 1g
	8	3,2729	1,023	3,4879	21,02			150°C, 1h
6.4.2021	6	3,2845	1,0125	3,5037	21,65	0,10	21,60	Hiekka 2g, näyte 1g
	6	3,2678	1,0115	3,4858	21,55			150°C, 1h
7.4.2021	3	3,2879	1,0316	3,5032	20,87	0,08	20,83	Hiekka 2g, näyte 1g
	3	3,2980	0,9948	3,5048	20,79			150°C, 1h
7.4.2021	9	3,2618	1,0332	3,4743	20,57	0,02	20,56	Hiekka 2g, näyte 1g
	9	3,2806	0,9936	3,4848	20,55			150°C, 1h
8.4.2021	2	3,2735	1,0405	3,4925	21,05	0,05	21,02	Hiekka 2g, näyte 1g
	2	3,2929	1,0104	3,5051	21,00			150°C, 1h
8.4.2021	10	3,2940	1,0193	3,5105	21,24	0,02	21,25	Hiekka 2g, näyte 1g
	10	3,3045	1,0392	3,5254	21,26			150°C, 1h
13.4.2021	1	3,2813	1,0325	3,5021	21,38	0,06	21,35	Hiekka 2g, näyte 1g
	1	3,3029	1,0008	3,5163	21,32			150°C, 1h
14.4.2021	11	3,2890	1,0240	3,4961	20,22	0,03	20,21	Hiekka 2g, näyte 1g
	11	3,2835	1,0221	3,4899	20,19			150°C, 1h

Liite 4. Vanhan ja uuden uunimenetelmän rinnakkaismääritysten ero

Erä	TS.		Keskiarvojen ero itseisarvona	Rinnakkaisten ero	
	Vanha	Uusi		Vanha	Uusi
1	20,30	20,57			
	20,75	20,55			
kesk.	20,53	20,56	0,04	0,45	0,02
2	20,84	20,87			
	20,05	20,79			
kesk.	20,45	20,83	0,38	0,79	0,08
3	20,87	21,65			
	21,26	21,55			
kesk.	21,07	21,60	0,54	0,39	0,1
4	21,00	21,09			
	21,39	21,02			
kesk.	21,20	21,06	0,14	0,39	0,07
5	21,57	21,28			
	21,43	21,36			
kesk.	21,50	21,32	0,18	0,14	0,08
6	21,02	21,04			
	20,68	20,96			
kesk.	20,85	21,00	0,15	0,34	0,08
7	20,30	20,41			
	20,25	20,43			
kesk.	20,28	20,42	0,15	0,05	0,02
8	19,96	21,38			
	20,94	21,32			
kesk.	20,45	21,35	0,90	0,98	0,06
9	20,55	21,24			
	21,05	21,26			
kesk.	20,80	21,25	0,45	0,5	0,02
10	20,45	20,22			
	20,10	20,19			
	20,27	20,21	0,06	0,35	0,03
Yht.			0,30	0,44	0,06