

Sellumassan vesiuutteen pH:n ja sähkönjohtavuuden mittaus- menetelmien käyttöönotto

Otso-Pekka Kauppinen

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2025

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

KAUPPINEN, OTSO-PEKKA:

Sellumassan vesiuutteen pH:n ja sähkönjohtavuuden mittausmenetelmien käyttöönotto

Opinnäytetyö 65 sivua, joista liitteitä 11 sivua
Toukokuu 2025

Stora Enson Enocellin (EC) sellutehtaalla aletaan tuottaa valkaisematonta ruskeaa sellua, jota on tarkoitus käyttää sähköpaperin valmistukseen. Sellu vaatii erityistä puhtautta, ja tämän vuoksi tehdään laboratorion pH:n ja sähkönjohtavuuden mittaukset vaativat päivitystä. Mittauksia tarvitaan sellun puhtauden todentamiseksi.

Opinnäytetyön tavoitteena oli uuden sellumassatuotteen vesiuutteen pH- ja sähkönjohtavuusmittauksien käyttöönotto Stora Enson Enocellin sellutehtaalla. Työn tarkoituksena oli tutustua tarvittaviin standardeihin, ottaa menetelmät käyttöön tehtaalla ja testata niiden toimivuutta, kirjoittaa menetelmäohjeet ja opastaa menetelmien suoritus laboratorion henkilökunnalle. Lisäksi työssä arvioitiin arkkipaalien sisäisen sähkönjohtavuuden ja pH:n vaihtelua sekä sellumassan varastoimisen vaikutusta tuloksiin.

Menetelmien käyttöönotto ja toimivuuden testaaminen toteutettiin testausmittauksien avulla. Näytteinä käytettiin sellutehtaan normaalia ja koeajoista saatua sähkökäyttöön tarkoitettua valkaisematonta sellua. Menetelmien toimivuutta testattiin vertaamalla menetelmien antamia pH- ja johtokykytuloksia Stora Enson Imatran tutkimuslaboratorion (IRC) tuloksiin. Vertailu toteutettiin visuaalisesti kuvaajien avulla sekä tilastollisesti verrannollisten parien t-testin avulla. Arkkipaalien sisäistä sähkönjohtavuuden ja pH:n vaihtelua arvioitiin vertailemalla paalien eri kohdista otettujen näytteiden tuloksia. Sellun varastoimisen vaikutusta arvioitiin vertailemalla pussissa ja tehdään käytävällä säilytettyjen näytteiden tuloksia.

Menetelmien käyttöönotto, henkilökunnan opastus sekä menetelmäohjeiden kirjoittaminen saatiin toteutettua tehtaalla onnistuneesti. EC:llä mitatut pH-tulokset olivat keskimäärin 2,2 % ja johtokykytulokset 4,9 % suurempia verrattuna IRC:n tuloksiin. Tilastollisen testin perusteella mittauksien keskiarvojen erot olivat tilastollisesti merkitseviä 5 %:n merkitsevyystasolla. Mittauksien välisen eron katsottiin kuitenkin olevan suhteellisesti niin pieni, että menetelmät voitiin ottaa tehtaalla käyttöön. Selkeää arkkipaalien sisäistä vaihtelua ja massan varastoimisen vaikutusta tuloksiin pidemmällä aikavälillä ei mittauksissa havaittu.

Asiasanat: sellumassa, pH, sähkönjohtavuus, sähköpaperi

ABSTRACT

Tampere University of Applied Sciences
Laboratory Engineering

KAUPPINEN, OTSO-PEKKA:

Implementation of pH and Conductivity Measurement Methods for Pulp Water Extract

Bachelor's thesis 65 pages, appendices 11 pages
May 2025

Stora Enso's Enocell (EC) pulp mill starts to produce unbleached brown pulp, which will be used to make electric paper. Pulp for electrical purposes demands specific cleanliness and, thus, the pH and electric conductivity measurements used at the EC laboratory will require updating. These measurements are needed to verify the cleanliness of the new pulp product.

The purpose of this work was to implement new pH and electric conductivity measurements for the laboratory. Moreover, the objective was to examine the related standards, implement the needed measurements in the laboratory, test the functionality of the measurements, write method instructions for the measurements, and teach the measurement methods to the laboratory workers. In addition, the variation of pH and conductivity inside the pulp sheet bales and the effect of storage on the pH and conductivity values were tested.

The implementation and functionality of the measurements were tested with the aid of test measurements. In the test measurements, normal pulp and pulp for electrical purposes were used as a sample. The results from the EC laboratory were compared to the results of the Imatra Research Center (IRC) where the same samples were measured. The comparison was performed visually with the aid of graphs and statistically with a paired sample t-test. The variation of pH and conductivity inside the pulp sheet bales were tested by comparing sample test results from different locations of the bale. The effect of storage was evaluated by comparing the samples stored in a closed plastic bag and samples stored in a corridor of the pulp mill.

The implementation of the methods, teaching the methods to the laboratory workers and writing of the method instructions were carried out successfully. The measured pH results were on average 2,2 % higher and conductivity measurements 4,9 % higher than the IRC results. According to the paired sample t-test, the differences were statistically significant with the significance level of 5 %. Yet, the differences between the results of EC and IRC were considered so small that the methods could be taken in use in the EC's laboratory. The variation of the pH and conductivity inside the bales or the effect of storage on the pH and conductivity values did not appear to have had any significant effect.

Key words: pulp, pH, electric conductivity, electric paper

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	SELLUMASSA SEKÄ SEN VALMISTUS JA KÄYTTÖ	7
	2.1 Sellu ja massa	7
	2.2 Sulfaattimenetelmä	9
	2.3 Erilaiset massat ja niiden käyttökäyttökohteet.....	11
	2.4 Sähkökäyttöön tarkoitettu massa	12
3	pH JA SÄHKÖNJOHTAVUUS	14
	3.1 pH ja sen mittaus	14
	3.1.1 Lasielektrodianturin toimintaperiaate	15
	3.1.2 pH-arvoon ja sen mittaukseen vaikuttavia tekijöitä	17
	3.1.3 pH-anturit.....	19
	3.2 Sähkönjohtavuus ja sen mittaus.....	21
	3.2.1 Johtokykyanturin toimintaperiaate	21
	3.2.2 Johtokykyyn ja sen mittaukseen vaikuttavia tekijöitä	23
	3.2.3 Johtokykyanturit.....	25
	3.3 pH:n ja johtokyvyn määrittäminen matalaionisesta näytteestä	27
4	MENETELMÄN KÄYTTÖÖNOTTO	29
	4.1 Tavoite	29
	4.2 Standardit.....	29
	4.3 Standardin IEC 60554-2 menetelmän lyhyt kuvaus	32
	4.4 Menetelmässä käytetty laitteisto	32
	4.5 Menetelmän käyttöönotto Enocellin tehtaalla	34
5	TESTAUSMITTAUKSET.....	35
	5.1 Testausmittausten tarkoitus	35
	5.2 Käytetyt näytteet ja näytteen käsittely	35
	5.3 Mittausten suoritus	37
6	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	39
	6.1 Tulosten vertailu.....	39
	6.2 Arkkipaalin sisäinen vaihtelu	44
	6.3 Varastoinen vaikutus	45
7	YHTEENVETO JA POHDINTA.....	48
	LÄHTEET.....	51
	LIITTEET	55
	Liite 1. Standardit ja niiden eroavaisuudet	55
	Liite 2. Laitteiston huolto ja ylläpito	56
	Liite 3. Mittausdatat – sähkönjohtavuus	58

Liite 4. Mittausdatat – pH	62
----------------------------------	----

1 JOHDANTO

Työ toteutettiin Stora Enson Enocellin sellutehtaalla Uimaharjussa. Tehdas on perustettu vuonna 1967 ja se tuottaa havusellua muun muassa pakkaus- ja paperiteollisuuteen (Stora Enso, n.d.). Tehtaalla on tarkoitus aloittaa tuottamaan valkaisematonta ruskeaa sellua, jota käytetään sähköpaperin valmistukseen. Sähkökäyttöön tarkoitetun paperin valmistukseen tarkoitettu sellu vaatii erityistä puhtautta, ja tämän vuoksi tehtaan laboratorion mittausmenetelmät vaativat päivitystä. Yksi päivitettävä osa-alue liittyy sellumassan vesiuutteen pH:n ja sähkönjohtavuuden mittauksiin, joita tarvitaan sellun puhtauden todentamiseksi.

Sellumassan kemiallisen puhtauden määrittämiseen käytettäville menetelmille on olemassa useita eri sellumassan vesiuutteen pH:n ja johtokyvyn mittaamiseen perustuvia standardeja. Stora Enson Imatran tutkimuslaboratoriossa on näihin standardeihin perustuen kehitetty mittausmenetelmät, joka on tarkoitus siirtää Enocellin tehtaan laboratorioon massan laadun seuraamista varten. Menetelmien siirtäminen tehtaan laboratorioon vaatii kuitenkin erilaisten käytännön asioiden huomioimista ja testausta.

Tämän työn tavoitteena on uuden sellumassatuotteen vesiuutteen pH- ja sähkönjohtavuusmittauksien käyttöönotto Stora Enson Enocellin sellutehtaalla. Työn ensisijaisena tarkoituksena on tutustua tarvittaviin standardeihin, ottaa menetelmät käyttöön tehtaalla, testata menetelmien toimivuutta, kirjoittaa menetelmäohjeet ja opastaa menetelmien käyttöä laboratorion henkilökunnalle.

Menetelmän toimivuutta on tarkoitus testata vertaamalla tuloksia Imatran tutkimuslaboratorion tuloksiin. Kattavaa verifiointia ei ole tarkoitus tehdä vaan tarkoituksena on varmistaa, että tehtaan menetelmä antaa samoja tuloksia kuin tutkimuslaboratorion menetelmä. Toimivuuden lisäksi mittauksien avulla on tarkoitus arvioida arkkipaalien sisäistä sähkönjohtavuuden ja pH:n vaihtelua sekä sellumassan varastoimisen vaikutusta mittaustuloksiin.

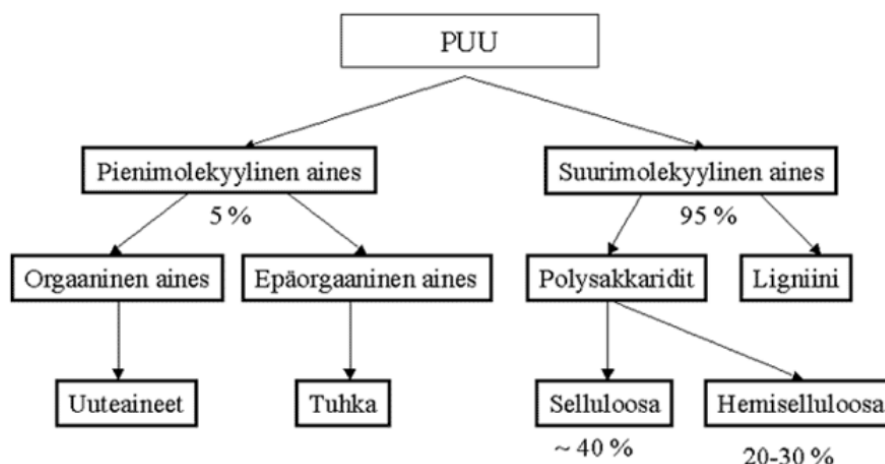
2 SELUMASSA SEKÄ SEN VALMISTUS JA KÄYTTÖ

2.1 Sellu ja massa

Kielitoimiston sanakirja määrittelee sanan ”sellu” seuraavasti: ”paperin, kartongin ja pahvin raaka-aineeksi puukuiduista kem. menetelmin teollisesti valmistettu massa” (Kotimaisten kielten keskus, n.d.). Sanastokeskuksen TEPA-termipankki määrittelee sellun yksinkertaisesti kemialliseksi massaksi (Sanastokeskus, n.d.). Englanninkielisellä sanalla ”pulp” taas tarkoitetaan massaa, joka sisältää puusta tai muusta lignoselluloosamateriaalista mekaanisesti ja/tai kemiallisesti erotettuja kuituja, jotka on sekoitettu veteen (Biermann 1996, 55). Englanninkielinen sana ”pulp” on siis laajempi käsite kuin suomenkielinen sana ”sellu”, jolla tarkoitetaan vain kemiallisten menetelmien avulla valmistettua massaa. Tässä työssä on käytetty sanaa ”massa” kuvaamaan kaikilla menetelmillä tuotettua massaa (vastaa siis sanaa ”pulp”). Sanoilla ”sellu” tai ”sellumassa” kuvataan massaa, joka on valmistettu kemiallisilla menetelmillä.

Massa koostuu siis puu- tai kasvimateriaalista massan valmistuksessa erotetuista sellukuiduista. Kuitujen sisältämä selluloosa on maailman yleisin luonnonpolymeeri ja yleisin massan valmistuksessa käytetty kuitujen lähde on puu. Puun lisäksi kuitujen lähteenä käytetään muun muassa bambua, kierrätyspaperia sekä viljelykasveja kuten hamppua tai pellavaa. (Alén 1999, 34; Walker 2006, 478)

Puu koostuu selluloosan lisäksi hemiselluloosasta ja ligniinistä sekä erilaisista orgaanisista uuteaineista sekä pienistä määristä epäorgaanisia aineita (Kuvio 1). Eri ainesosien määrät vaihtelevat muun muassa eri puulajien mukaan. Selluloosa on molekyyliarakenteeltaan lineaarinen polymeeri, joka koostuu D-anhydro-glukopyranoosi (tai β -D-glukoosi) monomeereistä, jotka ovat linkittyneet toisiinsa (1->4)-glykosididoksilla. Selluloosa muodostaa herkästi useita molekyylin sisäisiä ja molekyylien välisiä vetysidoksia, jotka vahvistavat molekyylien rakennetta ja liittää yhteen useita molekyyliä rinnakkain. Tämä tekee siitä kemiallisesti kestävämmän verrattuna hemiselluloosaan tai ligniiniin. (Alén 1999, 34–35; Knowpulp 2024a; Walker 2006, 23–24)



KUVIO 1. Puun rakenneosat. Suurin osa puusta koostuu suurimolekyylisestä aineksesta eli polysakkarideista (hiilihydraateista) ja ligniinistä. Lisäksi puu sisältää uuteaineita ja epäorgaanista tuhkaa. (Knowpulp 2024a)

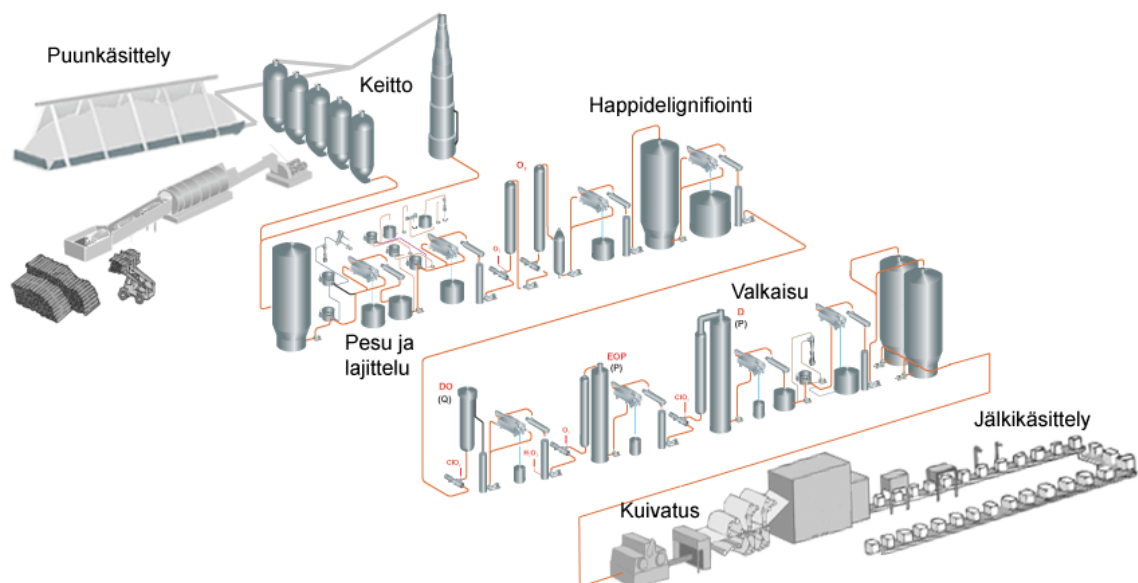
Hemiselluloosa on selluloosan lisäksi toinen puussa suurella pitoisuudella esiintyvä hiilihydraatti. Hemiselluloosamolekyylit ovat haaroittuneita polysakkarideja, jotka muodostuvat useista erilaisista monosakkarideista. Todennäköisesti amorfisemman rakenteen ja pienemmän polymerisaatioasteen vuoksi hemiselluloosalla on heikompi lämpökestävyys ja kemiallinen kestävyys selluloosaan verrattuna. Ligniini on puukuitujen välisen välilamellin pääkomponentti, joka sitoo puun kuituja toisiinsa ja parantaa puun jäykkyyttä. Ligniinillä ei ole selkeää säännöllistä kemiallista rakennetta ja se on rakenteeltaan monimutkaisempi ja epä-säännöllisempi polymeeri kuin selluloosa ja hemiselluloosa. (Alén 1999, 35–36, 39–43; Knowpulp 2024a; Walker 2006, 36–37, 40, 43–47)

Sellumassan valmistuksen tavoitteena on saada talteen puuaineksesta hiilihydraatit eli selluloosa ja hemiselluloosa ja poistaa ligniini, uuteaineet sekä muut epäpuhtaudet niin, että mahdollisimman vähän hiilihydraateista menetetään erotusprosessin mukana. Lisäksi tarkoituksena on säilyttää selluloosaa paljon sisältävät kuidut niin pitkinä ja vahvoina kuin mahdollista. Massan valmistusmenetelmiä on useita ja ne voidaan jakaa karkeasti mekaanisiin, puolikemiallisiin ja kemiallisiin menetelmiin. Mekaanisessa menetelmässä puuaineksesta irrotetaan kuidut esimerkiksi hiomalla puuta hiomakiveä vasten. Puolikemiallisissa menetelmissä puu käsitellään ensin kemikaaleilla, joilla liuotetaan osa ligniinistä ja he-

miselluloosasta pois, ja tämän jälkeen kuidut irrotetaan mekaanisesti. Kemiallisessa menetelmässä kuidut irrotetaan puuaineksesta pelkästään keittämällä puumateriaali kemikaaleissa. Kemialliset kaupallisesti merkittävät menetelmät jaetaan sulfiittimenetelmiin, jossa keittoliuoksena käytetään sulfiittiliuosta eri pH-tasoilla ja sulfaattimenetelmiin, jossa keittoliuoksena käytetään emäksistä valkoliipettä. (Gustafsson ym. 2011, 197–202; Knowpulp 2024b; Walker 2006, 480)

2.2 Sulfaattimenetelmä

Sulfaattimenetelmä on käytetyin menetelmä sellumassan valmistuksessa. Vuonna 2023 maailmanlaajuisesti kaikesta tuotetusta massasta sulfaattimenetelmällä tuotetun massan osuus oli 75,7 %. (CEPI 2024, 8) Kuvassa 1 on esitetty sulfaattimenetelmän tuotantolinja. Tuotantolinja koostuu keittoprosessia edeltävästä puun käsittelystä, varsinaisesta keittoprosessista sekä keiton jälkeisistä happidelignifointi- ja valkaisuprosesseista sekä erilaisista pesuvaiheista. Kuitulinjan lisäksi prosessi sisältää kemikaalikierron, jossa keitossa käytetyt kemikaalit kierrätetään uudelleen käyttöön. (Gustafsson ym. 2011, 197–202; Knowpulp 2024b)



KUVA 1. Sulfaattisellun tuotantolinja. (Knowpulp 2024c)

Ennen keittovaihetta puu kuoritaan kuorintarummuissa, pestään ja haketetaan. Kuorinnan ja pesun tarkoituksena on poistaa puumateriaalista kuori sekä muut

epäpuhtaudet. Haketuksessa puu pilkkotaan pieniksi paloiksi, jotta keittoprosessiin saadaan tasalaatuista ja helposti käsiteltävää puuainesta. (Knowpulp 2024b; Walker 2006, 484)

Keittoprosessin tarkoituksena on liuottaa puusta ligniiniä kemikaalien ja lämmön avulla niin, että puun kuidut saadaan erotettua ja ne säilyvät mahdollisimman pitkinä ja ehjinä. Keitossa käsitelty puuhake keitetään korkeassa paineessa ja lämpötilassa (165–175 °C) yhdessä valkolipeän kanssa. Valkolipeä on emäksinen (~pH 14) vesiliuos, jonka keiton kannalta tärkeimmät kemikaalit ovat natriumhydroksidi (NaOH) ja natriumsulfidi (Na₂S). NaOH:n tärkein tehtävä on pilkkoa ligniinimolekyylejä katkomalla ligniinin eetterisidoksia ja näin saada ligniini liukenemaan emäksiseen liuokseen. Na₂S:n ja siitä muodostuvien vetysulfidi-ionien tarkoitus on nopeuttaa ligniinin liukenemistä sekä vähentää hiilihydraattien liukenemistä. (Gustafsson ym. 2011, 198; Knowpulp 2024b)

Keiton jälkeen sellumassa seulotaan ja pestään. Seulonnassa sellumassasta poistetaan epätäydellisesti liuennut hakepuu sekä muut massaan jääneet epäpuhtaudet. Pesussa käytetyt keittokemikaalit ja niihin liuenneet puun yhdisteet kuten ligniini pestään pois sellumassasta. Ligniiniyhdisteitä sisältävä pesuneste eli mustalipeä kerätään talteen ja siirretään kemikaalikiertoon, jossa käytetyt keittokemikaalit otetaan talteen ja kierrätetään takaisin sellun keittoon. (Gustafsson ym. 2011, 203–204)

Happidelignifiointi on keittovaihetta selektiivisempi prosessi, jonka avulla sellumassasta poistetaan keiton jälkeistä jäännösligniiniä pilkkomatta samalla merkittävästi selluloosan ja hemiselluloosan molekyylejä. Happidelignifiointissa sellumassan ligniiniä poistetaan hapen ja emäksisten liuosten (hapetettu valkolipeä tai NaOH) avulla. Hapen rooli on hajottaa ja hapettaa ligniiniä niin, että se liukenee paremmin emäksiseen liuokseen. Lisäksi sen tarkoitus on tuhota ligniinin väriä sisältäviä yhdisteitä ja poistaa epäpuhtauksia kuten pihkaa massasta. Prosessin jälkeen käsitellystä sellumassasta pestään jälleen pois liuenneet reaktiotuotteet ja jäännöskemikaalit. (Germgård ym. 2011, 685–686; Knowpulp 2024b)

Happidelignifoinnin jälkeen massan vaaleutta ja puhtautta voi edelleen parantaa joko poistamalla tai vaalentamalla massaan jäänyttä jäännösligniiniä, joka on värjäytynyt keittokemikaalien vaikutuksesta ruskeaksi. Valkaisussa käytetään kemikaaleja, jotka ovat selektiivisempiä ligniinin liuottamiseen, kuin keitossa tai happilignifoinnissa käytetyt kemikaalit. Valkaisussa käytettäviä kemikaaleja on useita, jotka reagoivat erilaisten ligniinimolekyylien kanssa. Näitä ovat muun muassa kloori (Cl_2), otsoni (O_3), peroksihapot, klooridioksidi (ClO_2), happi (O_2), hypokloriitti (NaOCl , Ca(OCl)_2) ja vetyperoksidi (H_2O_2). (Knowpulp, 2024b)

Lopuksi massa jälkilajitellaan, kuivataan, arkitetaan ja paalataan. Jälkilajittelun tarkoitus on poistaa valkaistusta sellusta erilaisten pyörrepuhdistimien ja sihtien avulla roskia kuten kuorta, hiekkaa, tikkuja tai uuteainesakkoja. Sellumassan kuivauksen tarve riippuu siitä, onko kyseessä integroitu laitos, jossa kuivaamatonta sellumassa käytetään suoraan paperinvalmistuksessa, vai integroimaton laitos, jossa sellu kuivataan ja paalataan kuljetusta varten. Kuivattu sellu leikataan arkeiksi ja paalataan paaleiksi ja pakataan. (Knowpulp, 2024b)

2.3 Erilaiset massat ja niiden käyttökäyttökohteet

Massan laatuun ja sen valmistuksen saantoon voidaan vaikuttaa raaka-aineen laadun kuten käytetyn puun ja sen ominaisuuksien avulla, hakkeen laadun ja partikkelikoon avulla sekä keittoprosessin olosuhteiden kuten kemikaalien määrän ja koostumuksen, keittoajan ja lämpötilan avulla. (Gustafsson ym. 2011, 198) Erilaisille massoille ei kuitenkaan ole olemassa selkeitä luokittelujärjestelmiä, vaan niitä kuvataan esimerkiksi käytetyn raaka-aineen eli puulajin, massan vaaleuden ja valkaisutavan mukaan. Tämä johtune ainakin osittain siitä, että massalle on vaikea löytää sellaisia parametrejä tai tunnuslukuja, jotka aukottomasti kuvaisivat massan ominaisuuksia ja sen sopivuutta tietyn lopputuotteen raaka-aineeksi. Joidain valmiista massasta tehtäviä tyypillisiä määrytyksiä, jotka kuvaavat sen soveltuvuutta paperin valmistukseen, ovat muun muassa roskaluku, jälkikellertävyys, uuteainepitoisuus, viskositeetti ja kuitupituus. (Knowpulp 2024d; Knowpulp 2024e)

Euroopan paperiteollisuuden liitto (CEPI) jakaa tilastoissaan massalaadut karkeasti puuperäisiin massoihin, ei-puuperäisiin ja muihin massoihin sekä kierrätysmassoihin. Puuperäiset massat on eroteltu lisäksi tarkemmin massan tuotantomenetelmän perusteella mekaanisiin, puolikemiallisiin ja kemiallisiin massoihin, jotka on edelleen jaettu valkaistuihin ja ei-valkaistuihin sekä sulfaatti- tai sulfiittimenetelmällä tuotettuihin. Ei-puuperäiset ja muut massat sisältävät massat, joissa raaka-aineena on käytetty puun sijasta kasviperäisiä raaka-aineita kuten olkea, bagassia (sokeriruokoa) ja bambua sekä lisäksi myös puuraaka-aineesta valmistettavan liukosellun, jolla tarkoitetaan korkealaatuista ja korkean sellulosaipitoisuuden omaavaa valkaistua massaa. Kierrätysmassat sisältävät nimensä mukaisesti massat, joiden raaka-aineena on käytetty kierrätyspaperia. (CEPI 2025, 12–14) Vuonna 2023 maailmanlaajuisesti kaikesta tuotetusta massasta 79,8 % tuotettiin kemiallisesti ja 20,0 % tuotettiin mekaanisesti tai puolikemiallisesti. Ei-puuperäisen massan osuus kokonaistuotannosta oli 0,3 %. (CEPI 2024, 8)

Massaa käytetään pääasiassa raaka-aineena erilaisten paperi-, kartonki- ja pahvilaatuojen valmistuksessa. Paperi- ja pahvilaatuja on paljon erilaisia ja CEPI (2025) jakaa ne karkeasti painopapereihin (sisältäen sanomalehtipaperit ja tulos-tus/kirjoituspaperit), pakkauspapereihin ja -pahveihin, pehmopapereihin (vessapaperit ja muut hygieniatuotteissa käytetyt paperit) sekä erikoispapereihin (teollisuuteen ja erikoiskohteisiin käytetyt paperit, jotka vaativat paperilta erikoisominaisuuksia). (CEPI 2025, 23–29) Vuonna 2023 ylivoimaisesti suurin osuus tuotetusta paperista kuului pakkauspapereihin ja -pahveihin (62,4 %). (CEPI 2024, 15)

2.4 Sähkökäyttöön tarkoitettu massa

Erikoispapereiden käyttömäärät ovat tavallisesti paljon pienempiä kuin tavallisissa käyttökohteissa käytettyjen papereiden, mutta ne vaativat paperilta ja massalta tiettyjä erikoisominaisuuksia. Erikoisuusominaisuuksia voivat olla muun muassa erilaiset mekaaniset lujuusominaisuudet kuten märkälujuus, elastisuus tai jäykkyys, mekaaniset rakenneominaisuudet kuten tasalaatuisuus tai huokoisuus, tai lisäksi esimerkiksi paperin absorptio-ominaisuudet, sähköiset ominaisuudet sekä puhtausominaisuudet. (Meinander 2000, 102–105)

Sähkökäyttöön tarkoitettujen paperien tärkeät ominaisuudet liittyvät sen sähkönjohtokykyyn sekä sähkön eristekykkyyn. Kovalenttisesti yhdistyneet polymeerit kuten selluloosa ovat hyviä materiaaleja sähköeristeenä, koska niissä elektronit ovat tiukasti kiinni atomeissa ja ne eivät pysty liikkumaan molekyylien välillä. Näin ollen ulkoinen sähkökenttä ei aiheuta niissä sähkövirtausta. Tärkeitä sähköeristeenä käytetyn paperin kemiallisia ominaisuuksia ovat tuhkapitoisuus, pH, sähkönjohtavuus, polymerisaatioaste sekä ioniset epäpuhtaudet kuten Cl^- ja SO_4^{2-} -ionien pitoisuus. Nämä ominaisuudet vaativat massalta erityistä kemiallista puhtautta. Ioniset epäpuhtaudet lisäävät massan johtokykyä, johon vaikuttaa merkittävästi myös ympäristö kuten ilman kosteus ja lämpötila. Tämän vuoksi sähköeristeenä käytetyn paperin valmistuksessa käytetään tavallisesti de-ionisoitua vettä. (Dutt ym. 2003, 1)

Puhtaasta massasta valmistettua paperia on käytetty eristemateriaalina muun muassa sähkökaapeleissa, kondensaattoreissa ja muuntajissa. Mitä suurempi sähkövirta ja jännite käyttökohteessa on, sitä suurempia ovat vaatimukset paperin kemialliselle puhtaudelle. Sähkönjohtavuuden parantamiseksi massaa voidaan käsitellä esimerkiksi nokimustan avulla. (Meinander 2000, 105–108)

Massan kemiallista puhtautta voidaan arvioida uuttamalla massasta epäpuhtauksia ja mittaamalla massan vesiuutteen pH ja sähkönjohtavuus. Massa-uutteen pH-arvo arvioi massan happo- ja emäsiönien määrää ja sähkönjohtavuus massan ionisten epäpuhtauksien määrää. Käytetty uuttomenetelmä vaikuttaa mittauksien tuloksiin ja erilaisille näytemateriaaleille on olemassa standardimenetelmiä kuten ISO 6587 ja ISO 6588. (Hausalo & Söderhjelm 1999, 131) Lisäksi standardeissa IEC 60641 ja IEC 60554 on esitetty uuttomenetelmä erityisesti sähkökäyttöön tarkoitetuille puristepahveille, puristepapereille ja sellupapereille.

3 pH JA SÄHKÖNJOHTAVUUS

3.1 pH ja sen mittaus

pH-arvoa käytetään tavallisesti kuvaamaan vesiliuoksien happamuutta ja emäksisyyttä. pH riippuu H⁺-ionien (tai oikeammin H₃O⁺-ionien) konsentraatiosta liuoksessa. pH-arvon hiukan yksinkertaistettu määritelmä on liuoksen H⁺-ionin konsentraation negatiivinen logaritmi. Tarkemmin pH-arvo määritellään kuitenkin H⁺-ionin aktiivisuuden negatiivisena logaritmina (yhtälö 1)

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log \gamma[H^+], \quad (1)$$

jossa a_{H^+} on H⁺-ionien aktiivisuus [mol/l], $[H^+]$ on H⁺-ionien pitoisuus [mol/l] ja γ on aktiivisuuserroin [-]. (Webster & Halit 2014, 59:1–2)

Aktiivisuuserroin γ riippuu useista eri tekijöistä kuten liuoksen lämpötilasta, ionivahvuudesta ja ionien ominaisuuksista. Monissa tapauksissa ja varsinkin laimeilla liuoksilla aktiivisuuserroin on ~ 1 , joten H⁺-ionien konsentraatio $[H^+]$ ja aktiivisuus a_{H^+} ovat hyvin lähellä toisiaan. (Mettler Toledo 2016a, 40; Webster & Halit 2014, 59:1–2)

pH saa arvoja väliltä 1–14. Happamina liuoksina pidetään liuoksia, joiden pH-arvo on välillä 1–7 ja emäksisinä liuoksia, joiden pH-arvo on välillä 7–14. Kun pH-arvo on 7, liuoksen sanotaan olevan neutraali. Puhtaan veden pH on 7 25 °C:een lämpötilassa eli sen on neutraali ja sen H⁺-ionien konsentraatio on tällöin 10⁻⁷ mol/l. Lisäämällä neutraaliin veteen happoa H⁺-ionien konsentraatio vedessä kasvaa ja sen pH pienenee. Lisäämällä emästä (eli OH⁻-ioneja) veden H⁺-ionien konsentraatio taas laskee ja pH suurenee. (Mettler Toledo 2016a, 6; Webster & Halit 2014, 59:2)

Liuoksen pH-arvolla on vaikutusta aineiden liukenevuuteen ja niiden reaktiokinetiikkaan. Tämän vuoksi pH yleinen ja erittäin tärkeä mittausparametri kemian tutkimuksessa ja monissa kemianteekniikan sovelluksissa liittyen esimerkiksi teol-

lisuuteen, maatalouteen, energiaan ja ympäristöön. Teollisuudessa pH:n määrittämisestä tarvitaan esimerkiksi tuotantoprosessien hallinnassa ja tuotteiden ominaisuuksien määrittämisessä liittyen esimerkiksi makuun ja ulkomuotoon. Ympäristön suojelussa pH-mittausta voidaan käyttää esimerkiksi haitallisten aineiden havaitsemisessa ja kriteerinä viranomaisvaatimuksissa. Lisäksi pH-arvolla on merkitystä erilaisissa luonnon biologisissa systeemeissä kuten mikro-organismien toiminnassa tai ihmisen fysiologiassa. (Mettler Toledo 2016a, 6–7; Villasana ym. 2021, 1703–1704)

3.1.1 Lasielektrodianturin toimintaperiaate

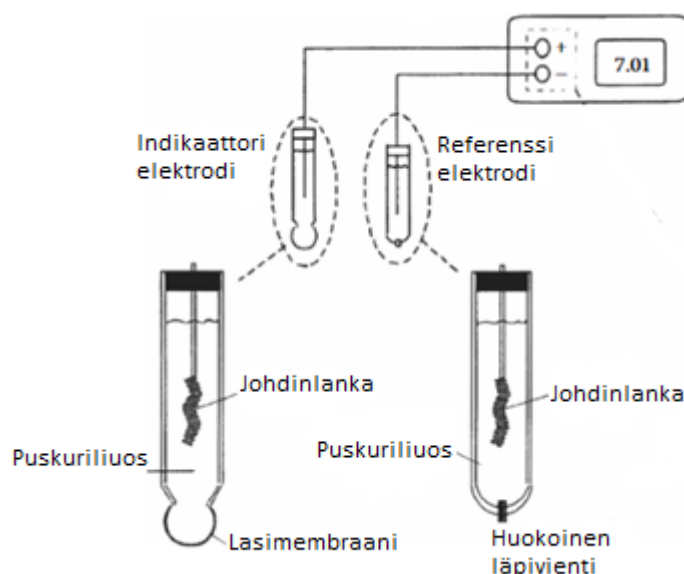
On olemassa useita erilaisia menetelmiä määrittää näytteen pH, mutta laboratorioissa ja varsinkin erilaisten vesiliuoksien mittauksissa kaikkein käytetyin ja tunnetuin tapa on käyttää lasielektrodianturia. Sähkökemian perustuvassa lasielektrodianturissa mitattavan liuoksen vetyionien kemiallinen aktiivisuus muutetaan sähköiseksi signaaliksi, kuten jännite-eroksi, joka mitataan ja jonka perusteella voidaan arvioida liuoksen pH. Lasielektrodianturin toiminta perustuu kahden elektrodin väliseen potentiaalieroon, joista toisen potentiaali on riippuvainen liuoksen pH:sta (indikaattorielektrodi) ja toisen potentiaali riippumaton liuoksen pH:sta (referenssielektrodi). Elektrodien välille syntyvä sähköinen potentiaaliero synnyttää piiriin sähkövirran, joka on mahdollista mitata jännitemittarin avulla. (Villasana ym. 2021, 1704–1705; Webster & Halit 2014, 59:2) Liuoksen pH voidaan määrittää potentiaalieron avulla käyttämällä Nernstin yhtälöä (yhtälö 2), jonka perusteella potentiaaliero on suoraan verrannollinen liuoksen pH-arvoon

$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} pH, \quad (2)$$

jossa E on indikaattorielektrodin potentiaali [V], E^0 on referenssielektrodin potentiaali [V], R on moolinen kaasuvakio [J/Kmol], T on lämpötila [K], n on ionin varaus [-] ja F on Faradayn vakio [C/mol] (Villasana ym. 2021, 1705). Ionin varaus on tässä tapauksessa +1, koska kyseessä on H^+ -ioni.

Kuvassa 2 on esitetty lasielektrodianturin rakenne. Anturi koostuu indikaattorielektrodista, joka on yhdistetty mitattavaan liuokseen elektrodin päässä olevan

lasimembraanin välityksellä, referenssielektrodista, joka on yhdistetty mitattavaan liuokseen huokoisen läpiviennin välityksellä, ja pH-mittarista. pH-mittari yhdistää molemmat elektrodit johdinlankoja pitkin ja muuntaa sähköisen piirin potentiaalieron pH-arvoksi. Kaupalliset lasielektrodianturit ovat tavallisesti niin sanottuja yhdistelmäantureita, joissa referenssi- ja indikaattorielektrodit on yhdistetty samaan anturiin. (Webster & Halit 2014, 59:4)



KUVA 2. Lasielektrodianturin rakenne, joka koostuu pH-mittarista, indikaattorielektrodista ja referenssielektrodista. (Webster & Halit 2014, 59:4, muokattu)

Indikaattorielektrodin tehtävä pH-anturissa on aistia mitattavan liuoksen pH sen päässä olevan lasimembraanin välityksellä. Indikaattorielektrodi on täytetty tunnetulla puskuriliuoksella (esimerkiksi HCl- tai KCl-liuos), jonka pH on vakio ja johon elektrodin pH-mittariin yhdistävä johdinlanka on upotettu. Johdinlangan materiaalina on tavallisesti käytetty hopeaa, joka on päällystetty hopeakloridilla (Ag/AgCl). (Mettler Toledo 2016a, 9; Webster & Halit 2014, 59:5)

Lasimembraanilla on pH-anturin toiminnan kannalta tärkeä merkitys, koska pH:n mittaaminen perustuu lasimembraanin yli vaikuttavan sähköisen potentiaalimuutokseen. Potentiaalimuutos perustuu membraanin ulko- ja sisäpinnalle muodostuvien geelikerroksien varausien eroon. Lasimembraanin sisäpinta on kosketuksissa tunnetun puskuriliuoksen kanssa, joten sen varaus pysyy vakiona. Lasimembraanin ulkopuoli on kosketuksissa näytteen kanssa ja geelikerroksen va-

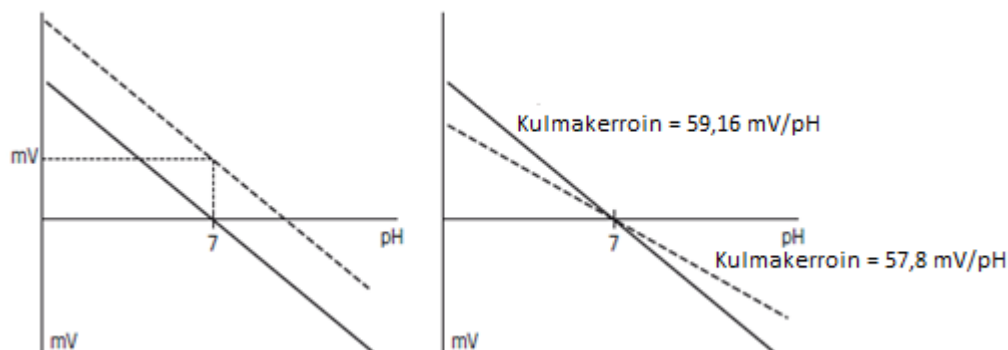
raus riippuu näytteen H^+ -ionien aktiivisuudesta eli pH:sta. Vaihteleva varaus vaikuttaa edelleen membraanin yli vallitsevaan sähköiseen potentiaaliin ja sitä kautta koko piirin potentiaaliin. Indikaattorielektrodin lasimembraani koostuu piioksidista (SiO_2) ja alkali- ja maa-alkalimetallien oksideista. Alkalimetallit kuten litium ja natrium toimivat membraanissa varauksen kuljettajina näytteen ja puskuriliuoksen välillä. Maa-alkalimetallien avulla voidaan muokata membraanin ominaisuuksia kuten kemiallista kestävyyttä. (Mettler Toledo 2016a, 9; Webster & Halit 2014, 59:5–6)

Referenssielektrodin tarkoitus on antaa stabiili vertailupotentiaali indikaattorielektrodille, joten se ei saa olla herkkä mitattavan liuoksen pH:sta. Kuten indikaattorielektrodi myös referenssielektrodi on täytetty tunnetulla puskuriliuoksella, johon johdinlanka on upotettu. Tavallisia johdinlangan materiaaleja ja sen päällysteitä ovat hopea/hopeakloridi ($Ag/AgCl$), jodi/jodidi tai elohopea/kalomeli (Hg/Hg_2Cl_2), joista tärkein on $Ag/AgCl$. Sähkövirta siirtyy puskuriliuoksen ja johtimen välillä johtimen päällystemateriaalin pelkistymisreaktioilla, joten sujuvan sähkönsiirron aikaansaamiseksi puskuriliuos täytyy olla kyllästetty johtimen päällystemateriaalin ioneilla. Jotta referenssielektrodin potentiaali pysyisi mahdollisimman stabiilina ja mittaus olisi ylipäänsä mahdollista, referenssielektrodin puskuriliuoksen ionien täytyy päästä kulkeutumaan vapaasti näytteeseen. Tämä sähköinen kontakti mitattavaan liuokseen tapahtuu huokoisen läpiviennin kautta. (Mettler Toledo 2016a, 10, 19, 21–22; Webster & Halit 2014, 59:6–7)

3.1.2 pH-arvoon ja sen mittaukseen vaikuttavia tekijöitä

Jotta pH-mittari antaisi luotettavia ja tarkkoja tuloksia, se vaatii toistuvaa kalibrointia. Kalibroinnin tarkoituksena on kompensoida mittalaitteen poikkeamat teoreettisesta kalibrointisuoran kulmakertoimesta sekä offset-arvosta (kuvaava mittarin nolla-arvoa). Teoriassa kalibrointisuoran kulmakerroin on pH-antureissa yhtälön (2) mukaan $-2,303 RT/nF$ (~ -59 mV/pH 25 °C:ssä) ja offset-arvo 0 mV, kun pH on 7. Käytännössä nämä arvot kuitenkin poikkeavat teoreettisista arvoista muun muassa mittalaitteen kunnan mukaan. Kuviossa 2 on esitetty kulmakertoi-

men ja offset-arvon vaikutus pH-mittalaitteen kalibrointisuoraan ja sitä kautta mitaustarkkuuteen. (Mettler Toledo 2016a, 12–13, 49–50; Villasana ym. 2021, 1712; Webster & Halit 2014, 59:8)



KUVIO 2. Offset-arvon (vasen kuvio) ja kulmakertoimen (oikea kuvio) vaikutus pH-mittalaitteen kalibrointisuoraan. Täysi viiva kuvaa teoreettista ja katkoviiva todellista kalibrointikäyrää. (Mettler Toledo 2016a, 50, muokattu)

Lämpötila vaikuttaa pH:n mittaustulokseen sekä mittausanturin että mitattavan liuoksen kautta. Kuten yhtälöstä (2) nähdään, lämpötila vaikuttaa lineaarisesti mittalaitteen potentiaalin ja näytteen pH:n välisen suhteen kulmakertoimeen ($2,303 RT/nF$). Mitä suurempi on lämpötila, sitä suurempi on kulmakerroin. Koska kulmakerroin on suoraan verrannollinen lämpötilaan, useimmissa mittalaitteissa sen vaikutus voidaan helposti kompensoida matemaattisesti käyttämällä mittalaitteen sisäistä lämpötilamittausta. Kulmakertoimen lisäksi lämpötila voi vaikuttaa myös kalibrointisuoran nollakohtaan. Tämä voi aiheuttaa mittauksessa virhettä etenkin, jos kalibrointi ja näytteen mittaus suoritetaan eri lämpötiloissa. Näytteen lämpötilan muutos mittauksen aikana tai eri mittausten välillä voi vaikuttaa myös mittalaitteen vasteaikaan, koska anturin antama potentiaaliero ei tasaannu ennen kuin näytteen ja anturin lämpötilat ovat tasaantuneet. (Mettler Toledo 2016a, 50–52)

Mitattavan liuoksen pH-arvoon lämpötila vaikuttaa siinä olevien vesimolekyylien ja liuenneiden aineiden happovakioiden kautta, jotka riippuvat lämpötilasta. Esimerkiksi puhtaan veden pH laskee lämpötilan noustessa, koska vesimolekyylien hajoaminen on yleisempää ja sitä kautta H^+ -ionien määrän kasvaa liuoksessa. Samoin käy myös muille liuoksessa oleville heikoille hapoille ja emäksille. Mitat-

tavien liuoksien pH:n muutos lämpötilan suhteen on liuoskohtaista ja sen täydellinen kompensointi pH-mittauksessa on käytännössä mahdotonta. Tämän vuoksi eri näytteiden pH pitäisi mitata samassa lämpötilassa, jos niitä haluaa vertailla keskenään. (Down & Lehr 2005, 469–470; Mettler Toledo 2016a, 52–53)

3.1.3 pH-anturit

pH:n mittaukseen käytettäviä lasielektrodiantureja on olemassa erilaisia erilaisiin sovelluskohteisiin. Anturin valintaan vaikuttaa muun muassa mitattavan näytteen ominaisuudet kuten kemiallinen koostumus, homogeenisuus, lämpötila ja pH-alue. Lisäksi erityisesti vedettömät näytteet, alhaisen ionipitoisuuden omaavat näytteet, proteiineja paljon sisältävät näytteet sekä viskoosiset näytteet vaativat anturilta erityisiä ominaisuuksia. Tärkeitä mittaukseen vaikuttavia anturin rakenteen osia ovat referenssielektrodi ja sen sisältämä elektrolyytti, referenssielektrodin ja näytteen yhdistävä läpivienti, sekä indikaattorielektrodin lasimembraani. (Mettler Toledo 2016a, 18–25)

Ag/AgCl-elektrodi on yleisimmin käytetty referenssielektrodi. Sen etu on sen yleiskäyttöisyys ja kestävyys korkeissa lämpötiloissa. Hg/Hg₂Cl₂-elektrodin etu on sen tarkkuus, mutta elohopean myrkyllisyyden vuoksi se ei ole enää laajassa käytössä. Jodi/jodidi-elektrodin etu on sen vähäinen lämpötilariippuvuus sekä nopea vasteaika. Lisäksi se ei vapauta metalli-ioneja mitattavaan liuokseen, kuten esimerkiksi Ag/AgCl-elektrodi. Ag/AgCl-elektrodin vapauttamat Ag⁺-ionit voivat herkästi reagoida näytteen kanssa ja aiheuttaa referenssielektrodin läpiviennin tukkeutumista. Ag⁺-ionien vapautumista näytteeseen voi vähentää niin sanotun kaksoisläpiviennin avulla. (Webster & Halit 2014, 59:7–8; YSI 2015, 16–17)

Referenssielektrodin elektrolyytin tärkeimpiä ominaisuuksia on, että se sisältää paljon ioneja, sen pH on neutraali, sen ionit eivät reagoi mitattavan näytteen kanssa ja ne ovat liikkuvuudeltaan samanlaisia. KCl on kaikkein yleisin referenssielektrodeissa käytetty elektrolyytti sen sopivien ominaisuuksien vuoksi. Elektrolyytti voi olla myös geelimäisessä tai kiinteässä muodossa, mutta nestemäisen elektrolyytin etu on kuitenkin sen nopeampi vasteaika sekä tarkkuus. (Mettler Toledo 2016a, 22–23; YSI 2015, 18–19)

Ionien sujuva kulkeutuminen referenssielektrodista läpiviennin kautta näytteesseen on tärkeää pH-mittauksen tarkkuuden suhteen, koska se vaikuttaa referenssielektrodin antaman vertailupotentiaalin stabiilisuuteen. Elektrolyytin liian suuri virtaus läpiviennin läpi kuluttaa elektrolyyttiä ja voi kontaminoida näytteen ja toisaalta liian pieni virtaus voi aiheuttaa läpiviennissä tukkeutumista. Huokoisesta keraamisesta materiaalista valmistettu läpivienti on tavallisin referenssielektrodin ja näytteen välillä käytetty läpivienti, joka sallii elektrolyytin virrata tasaisesti, mutta ei täysin vapaasti näytteesseen. Keraaminen läpivienti on lisäksi rakenteeltaan yksinkertainen ja sopii hyvin tavallisten vesiliuoksien pH:n mittaukseen. Tukkiutumisen vuoksi se sopii kuitenkin huonosti viskoosisten ja/tai kiintoainetta paljon sisältävien näytteiden mittaukseen. Tukkiutuminen voi aiheutua elektrolyytin reagoidessa näytteen kanssa ja saostuessa läpiviennin pinnoille. (Mettler Toledo 2016a, 18–19; Webster & Halit 2014, 59:8; YSI 2015, 20–21)

Referenssielektrodin läpiviennin tukkeutumista voi välttää ja sen soveltuvuutta viskoosisten, likaisten ja vähäionisten näytteiden mittaamiseen voi lisätä kasvatamalla läpiviennin pinta-alaa ja sitä kautta elektrolyytin virtausta näytteesseen. Tällainen läpivienti on esimerkiksi hihäläpivienti, jossa ei ole huokoista materiaalia, vaan läpivienti on peitetty hihalla, joka estää elektrolyytin virtauksen näytteesseen täysin vapaasti. Myös täysin avoin läpivienti on mahdollinen, jossa elektrolyytti on suoraan kosketuksissa näytteen kanssa. (Mettler Toledo 2016a, 19–21)

Lasielektrodianturin lasimembraanin tärkeitä ominaisuuksia on sen muoto, koko ja käytetyn lasin koostumus. Pallomaiset, puolipallomaiset ja kartiomaiset muodot ovat tavallisimpia ja sopivat yleisimpään käyttöön. Niiden etu on muun muassa membraanin laaja pinta-ala. Teräväkärkisiä membraaneja käytetään kiinteiden ja puolikiinteiden näytteiden mittauksessa. Niiden etu on, että ne ovat kestäviä ja ne voi työntää nestettä kiinteämpien näytteiden sisään. Tasapäisiä membraaneja voidaan käyttää kiinteiden aineiden kuten paperin tai ihon pH:n mittauksessa tai nestemäisten näytteiden mittauksessa, kun näytteen määrä on todella pieni. Membraanilasien erilaisten koostumuksien avulla voidaan parantaa membraanin kemiallista kestävyyttä. Lisäksi koostumuksen avulla pH-anturin soveltuvuutta voidaan parantaa eri käyttökohteisiin kuten eri lämpötilan ja pH-arvon omaaville näytteille, fluorivetyhappoa sisältäville näytteille, matalan johtokyvyn

omaaville vesinäytteille, sekä kokonaan tai osittain vedettömille näytteille. (Hamilton n.d.; Mettler Toledo 2016a, 23–27; YSI 2015, 15–16)

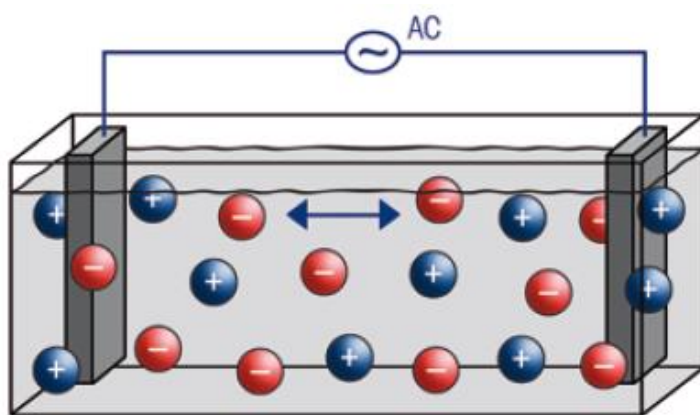
3.2 Sähkönjohtavuus ja sen mittaus

Materiaalin sähkönjohtavuudella tarkoitetaan materiaalin kykyä johtaa sähkövirtaa. Sähkön johtuminen materiaalissa tapahtuu sähköisesti varautuneiden partikkeleiden avulla. Tällaisia partikkeleja ovat esimerkiksi elektronit ja erilaiset ionit. Esimerkki elektronien välityksellä tapahtuvasta sähkönjohtavuudesta on metallit, joiden kidehilan ympärillä vapaasti liikkuvat elektronit kuljettavat sähkövirtaa hilan läpi. Liuoksissa sähkövirta siirtyy liuokseen liuenneiden varautuneiden ionien avulla. (Mettler Toledo 2022, 6)

Liuoksen sähkönjohtavuuden avulla voidaan arvioida liuoksen sisältämien vapaiden ionien määrää. Liuoksen kaikki ionit johtavat sähköä, joten pelkästään yksinkertaisen johtokykymittauksen avulla ei voida eritellä eri ionien pitoisuuksia tai liuoksen ionikoostumusta. Johtokykymittaus on kuitenkin suhteellisen helppo, halpa ja yksinkertainen mittausta ja teollisuudessa sitä on paljon käytetty esimerkiksi erilaisten liuosten laadun ja epäpuhtauksien seurantaan. (Down & Lehr 2005, 492–493; Gründler 2007, 125–126; Mettler Toledo 2022, 5–6)

3.2.1 Johtokykyanturin toimintaperiaate

Johtokykyanturin yksinkertainen rakenne on esitetty kuvassa 3. Johtokykymittaus koostuu yksinkertaisesti kahdesta elektrodista, joiden välille on kytketty jännite, sekä elektrodien välillä olevasta mitattavasta liuoksesta. Kun jännite kytketään elektrodien välille, liuoksen positiiviset ionit hakeutuvat negatiivisesti varatulle katodille ja negatiiviset ionit positiivisesti varautuneelle anodille kuljettaen samalla sähkövirtaa liuoksen läpi. Mittari määrittää piiriin muodostuvan sähkövirran, jonka avulla se määrittää liuoksen resistanssin ja siitä edelleen liuoksen sähkönjohtavuuden eli konduktiivisuuden. (Mettler Toledo 2022, 11)



KUVA 3. Johtokykyanturin yksinkertainen rakenne. (Mettler Toledo 2022, 11)

Sähkönjohtavuuden laskenta perustuu Ohmin lakiin, joka kertoo, että liuoksen yli oleva sähköinen potentiaali (eli jännite) riippuu liuoksen aiheuttamasta resistanssista R sekä läpi menevästä sähkövirrasta I . Resistanssi on konduktanssin G käänteisluku ($R = 1/G$), joten Ohmin laki (yhtälö 3) voidaan kirjoittaa molempien avulla

$$V = R \cdot I = \frac{I}{G}, \quad (3)$$

jossa V on jännite [V], R on resistanssi [Ω], I on sähkövirta [A] ja G on konduktanssi [S] (Mettler Toledo 2022, 6–7).

Sähkönjohtavuuden arvoon vaikuttaa liuoksen konduktanssin lisäksi anturin kennovakio, joka riippuu elektrodien pinta-alasta sekä niiden välisestä etäisyydestä yhtälön 4 mukaan

$$K = \frac{l}{A}, \quad (4)$$

jossa K on kennovakio [m^{-1}], l on elektrodien välinen etäisyys [m] ja A on elektrodien pinta-ala [m^2] (Mettler Toledo 2022, 6–7).

Lopullinen johtokykyanturin antama sähkönjohtavuus eli konduktiivisuus κ lasetaan kennovakion ja Ohmin lain avulla yhtälöstä (5)

$$\kappa = G \cdot K = \frac{I}{V} \cdot \frac{l}{A}, \quad (5)$$

jossa κ on sähkönjohtavuus [S/m] (Mettler Toledo 2022, 6–7). Sähkönjohtavuuden SI-yksikkö on S/m (Siemens/metri). Tavallisia johtokykymittauksissa käytettyjä muunnoksia ovat esimerkiksi $\mu\text{S/cm}$ tai mS/m .

Johtokykymittarissa käytetään vaihtovirtaa tasavirran sijasta, koska tasavirtaa käytettäessä mitattavan liuoksen ionit kulkeutuvat vastaisesti varatuille elektrodeille ja kerääntyvät elektrodin pinnalle ja aiheuttavat kemiallisia reaktioita. Tätä ilmiötä kutsutaan polarisaatioksi ja se vaikuttaa epäedullisesti mittarin toimintaan vaikuttaen ionien liikkuvuuteen liuoksessa ja aiheuttaen lisää resistiivisyyttä virtapiirissä. Polarisaatiota voi tapahtua mittauksessa myös vaihtovirtaa käytettäessä varsinkin, jos mitattavan aineen ionipitoisuus on suuri. Tällaisissa tapauksissa polarisaatiota voidaan vähentää nostamalla vaihtovirran taajuutta, suurentamalla elektrodien pinta-alaa tai käyttämällä 4-napaista anturia 2-napaisen sijasta (kts. luku 3.2.3). Pieniä ionipitoisuuksia mitattaessa polarisaatiovaikutus on pienempi. Tällöin tarkempi johtokykytuloks saavutetaan käyttämällä pienempää vaihtovirran taajuutta. Tämä myös vähentää niin sanottua kapasitanssi-ilmiötä mittalaitteessa. (Gründler 2007, 125; Mettler Toledo 2022, 11–13)

3.2.2 Johtokykyyn ja sen mittaukseen vaikuttavia tekijöitä

Liuoksen sähkönjohtavuus riippuu liuoksen ionipitoisuudesta sekä ionien liikkuvuuteen vaikuttavista ominaisuuksista kuten niiden varauksesta ja koosta. Lisäksi sähkönjohtavuuteen vaikuttaa ionisoituvan aineen kyky liueta liuottimeen (heikko vai vahva elektrolyytti) sekä liuottimen ominaisuudet, kuten viskositeetti ja permittiivisyys. Näiden lisäksi lämpötilalla on suuri vaikutus liuoksen sähkönjohtavuuteen. (Gründler 2007, 125; Mettler Toledo 2022, 10)

Yleisesti ionin aiheuttama sähkönjohtavuuskyky paranee mitä suurempi varaus ionilla on ja mitä pienempi ionin koko on. Tämä ei tosin ole aina totta, koska esimerkiksi vesiliuokseen liuennut pienempi ioni voi vetää puoleensa paremmin liuoksen polaaraisia vesimolekyylejä (ns. solvaatio-ilmiö) heikentäen näin ionin liikkuvuutta verrattuna suurempaan ioniin. Vaikka ionit ovatkin sähkönjohtavuuden

merkittävin aikaansaaja, liuoksen sähkönjohtavuuskaan ei välttämättä kasva lineaarisesti ionien pitoisuuden kasvaessa. Alhaisilla ionipitoisuuksilla ($< 10 \mu\text{S}/\text{cm}$) ionien määrän kasvaessa myös johtokyky kasvaa periaatteessa lineaarisesti. Suuremmilla ionien pitoisuuksilla ($> 10 \mu\text{S}/\text{cm}$) ionien väliset vuorovaikutukset alkavat kuitenkin vaikuttamaan ionien liikkuvuuteen ja sähkönjohtavuuden suhde ionipitoisuuteen voi muuttua epälineaariseksi. Liuoksen suuri ionipitoisuus voi lisäksi heikentää heikkojen elektrolyyttien liukenemista ja näin vähentää ionien muodostumista liuokseen ja vaikuttaa liuoksen sähkönjohtavuuteen. Siksi liuoksen ionipitoisuuden määrittäminen johtokykymittauksen perusteella (varsinkaan paljon erilaisia ioneja sisältävästä liuoksesta) ei ole mielekäästä. (Down & Lehr, 2005 493; Mettler Toledo 2022, 9–10)

Myös puhdas vesi johtaa jonkin verran sähköä, vaikka se ei sisältäisi ulkoisia ioneja tai epäpuhtauksia. Tämä johtuu veden vesimolekyylien (H_2O) ionisoitumisesta H_3O^+ - ja OH^- -ioneiksi. Suuri osa vesimolekyyleistä pysyy kuitenkin H_2O -muodossa, joten puhtaan veden sähkönjohtavuus on suhteellisen pieni, noin $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$ 25°C :een lämpötilassa. (Mettler Toledo 2022, 10, 24)

Liuoksen lämpötilalla on suuri merkitys liuoksen sähkönjohtavuuteen. Liuoksen lämpötilan kasvaessa myös sen sähkönjohtavuus kasvaa, koska lämpötilan nousu pienentää liuoksen viskositeettia ja parantaa ionien liikkuvuutta. Lämpötilan muutoksen vaikutus liuoksen sähkönjohtavuuden muutokseen ei välttämättä ole lineaarinen vaan riippuu liuoksen sähkönjohtavuuden tasosta sekä ionikoostumuksesta ja -pitoisuudesta. Varsinkin vesiliuoksilla, joiden sähkönjohtavuus on yleisesti matala ($< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$), lämpötilan vaikutus johtavuuteen voi olla epälineaarinen tai jopa eksponentiaalinen. Tämä johtuu siitä, että lämpötilan nousu kasvattaa ionien liikettä ja myös lisää H_3O^+ - ja OH^- -ionien määrää liuoksessa. Yleensä keskitason ($> 10 \mu\text{S}/\text{cm}$) ja korkeiden sähkönjohtavuuden omaaville liuoksille lämpötilan muutoksen kompensointiin käytetään lineaarista muutosyhtälöä. (Down & Lehr 2005, 497–499; Mettler Toledo 2022, 10)

Sähkönjohtavuuden mittausta häiritseviä tekijöitä ovat näytteeseen ympäristöstä liukenevat kaasut, näytteessä olevat ilmakuplat, näytteestä elektrodien pinnoille kiinnittyvät epäpuhtaudet sekä elektrodien välille muodostuvan sähkökentän häi-

riöt. Näytteeseen liukenevista kaasuista merkittävin on ilman sisältämä hiilidioksidi (CO₂), joka muodostaa liukeseen ioneja ja voi vaikuttaa mittauksen tulokseen virheellisesti. Näytteessä olevat ilmakuplat voivat kiinnittyä elektrodien pinnoille ja lisätä näytteen aiheuttamaa resistanssia ja pienentää näytteen mitattua johtokykyarvoa. Kuplat voivat lisäksi tehdä mittauksesta epästabiiilimman. Elektrodien pinnoille kiinnittyvät näytteen epäpuhtaudet voivat heikentää johtokykyanturin vasteaikaa ja johtaa väärin tuloksiin. Johtokykyanturin elektrodien välille muodostuvan sähkökentän voimaviivojen häiriöt voivat johtua esimerkiksi anturin asettamisesta liian lähelle mitta-astian seiniä ja pohjaa. (Mettler Toledo 2022, 25–27)

3.2.3 Johtokykyanturit

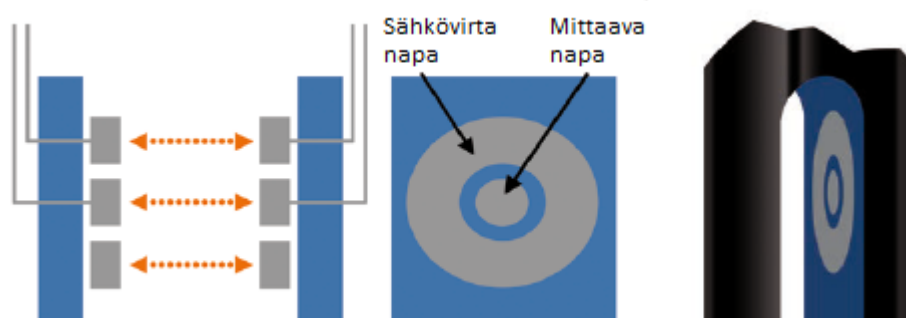
Sähköjohtokyvyn mittaukseen käytettyjä mittaustantureita on olemassa erilaisia erilaisiin sovelluskohteisiin. Karkeasti erilaiset anturit voidaan jakaa 2-napaisiin ja 4-napaisiin sensoreihin. Tämän lisäksi on olemassa induktiivisia johtokykyantureita, joita käytetään pääasiassa teollisuuslaitoksissa prosessivalvonnassa suoraan putkilinjoihin asennettuna. (Mettler Toledo 2022, 13)

2-napaisen mittaustanturin rakennetta on esitetty kuvassa 4. 2-napainen mittaustanturi koostuu nimensä mukaisesti kahdesta elektrodista, jotka ovat tavallisesti suojattu mekaaniselta vahingolta sekä sähkökentän voimaviivojen häiriintymiseltä ulkoisella metallikuorella (kuvassa 4 vasen mustavalkoinen kuva). Toisessa yleisessä rakennemallissa ensimmäisenä elektrodina toimii neula, joka on ympäröity toisella sylinterimäisellä elektrodilla (kuvassa 4 oikealla). 2-napainen mittaustanturin etuna on sen tarkkuus matalaionisissa näytteissä sekä sen yksinkertainen rakenne. Yksinkertaisen rakenteen vuoksi anturi saadaan tehtyä pieneksi, josta on etua pienten näytemäärien mittauksessa. Mittausalue on tyypillisesti 0,001–1000 µS/cm. Tavallisia käyttökohteita ovat puhtaat vedet, erittäin laimeat vesiliuokset ja vedettömät liuokset. (Mettler Toledo 2022, 13–14)



KUVA 4. 2-napaisen johtokykyanturin rakenne. (Mettler Toledo 2022, 14, muokattu)

4-napaisen mittaasanturin rakennetta on esitetty kuvassa 5. Kuvan 5 rakenteen lisäksi elektrodit voidaan järjestää myös sisäkkäisiksi sylintereiksi (Gründler 2007, 125). 4-napaisessa mittaasanturissa elektrodia on yhteensä neljä, jotka muodostavat kaksi elektrodiparia. Toiseen elektrodipareista on kytketty vaihtovirta ja sen tarkoituksena on luoda näytteeseen sähkövirta. Toinen eli mittaava elektrodipari sijaitsee tässä sähkökentässä ja mittaa elektrodien ja näytteen yli olevan jännitteen. 4-napaisen johtokykyanturin etuna on, että mittaavan elektrodiparin sähkövirta pysyy pienenä. Tämä pienentää polarisaatiosta tai mittaavan elektrodiparin likaantumisen aiheuttamaa mittausvirhettä. Tämän vuoksi 4-napaisen anturin mittausalue on laaja ja se sopii erityisesti näytteille, joiden sähköjohtavuus on suuri. (Mettler Toledo 2022, 14–15)



KUVA 5. 4-napaisen johtokykyanturin rakenne. (Mettler Toledo 2022, 15, muokattu)

Johtokykyantureissa käytettyjä materiaaleja ovat muun muassa platina, platinoitu platina, grafiitti, ruostumaton teräs ja titaani. Anturin runkomateriaalina käytettyjä materiaaleja ovat teräs, titaani, lasi ja epoksi. Materiaalivalinnassa vaikuttaa materiaalin kemiallinen ja mekaaninen kestävyys sekä vastustuskyky polarisaatiota

ja likaantumista vastaan. Erityisesti kemialliset reaktiot elektrodimateriaalin ja näytteen välillä voivat aiheuttaa virheellisiä mittaustuloksia ja vahingoittaa anturia pysyvästi. Kemiallisesti reaktiivisten näytteiden mittaukseen sopii esimerkiksi kemiallisesti kestävä platina elektrodimateriaaliksi ja lasi runkomateriaaliksi. Platina ja grafiitti taas ovat mekaanisesti heikkoja materiaaleja, joten ne tarvitsevat kestävä runkomateriaalin. Huokoisilla materiaaleilla, kuten grafiitti ja platinoitu platina, on hyvä vastustuskyky polarisaatiota vastaan, mutta ne ovat alttiita likaantumiseen. Ruostumatonta terästä ja titaania voi käyttää samanaikaisesti sekä runkomateriaalina että elektrodin materiaalina. (Mettler Toledo 2022, 15–17)

Napamäärän ja materiaalien lisäksi kennovakio (yhtälö 4) on tärkeä parametri johtokykyanturia valittaessa. Sopiva kennovakio riippuu näytteen sähkönjohtavuudesta. Jos näytteen sähkönjohtavuus on matala, myös johtokykyanturin kennovakion on hyvä olla matala ja päinvastoin. (Mettler Toledo 2022, 17)

3.3 pH:n ja johtokyvyn määrittäminen matalaionisesta näytteestä

Matalaioniset vesinäytteet ovat nimensä mukaisesti sellaisia näytteitä, jotka sisältävät vähän siihen liuenneita ulkopuolisten aineiden ioneja. Standardeissa ASTM D5464-25 ja ASTM D5391-23 käsitellään pH:n ja johtokyvyn mittausta puhtaista vesinäytteistä. Standardeissa tällaisiksi näytteiksi määritellään liuokset, joiden johtokyky on välillä 2–100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ASTM D5464-25) ja alle 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ASTM D5391-23). Tarkka pH:n ja johtokyvyn mittaus tällaisesta näytteestä on hankalaa, koska se on altis kontaminoitumiselle, herkkä lämpötilan muutoksille sekä haastava näyte tavanomaiselle pH-anturille. (ASTM D5391-23 2023, 1–2; ASTM D5464-25 2025, 2, 5; Mettler Toledo 2019, 1)

Matalaionisten näytteiden pH:n ja johtokyvyn mittauksessa kontaminoitumisen välttäminen on tärkeää, koska jo pienet kontaminaation määrät voivat vaikuttaa tuloksiin merkittävästi. Tämän vuoksi on tärkeää, että näytteenkäsittelyssä, kuljetuksessa tai säilytyksessä käytetyt astiat ovat puhtaita ja mittaustanturit ovat huuhdeltu huolellisesti ennen käyttöä. Erityinen ongelma on ilmakehän hiilidioksidi (CO_2), joka absorboituu veteen nopeasti päästessään kosketuksiin näytteen kanssa ja jolla voi olla merkittävä vaikutus näytteen sähkönjohtavuuteen ja pH-

arvoon. Veteen liuennut CO₂ reagoi vesimolekyylien kanssa muodostaen hiilihappoa (H₂CO₃), joka hajoaa ensin vetykarbonaatiksi (HCO₃¹⁻) ja siitä edelleen karbonaatiksi (CO₃²⁻). Standardiolosuhteissa (1 atm, 20 °C) näytteen sähkönjohtavuuden kasvu CO₂:n liukenemisen vaikutuksesta on noin 1 µS/cm, joka voi matalaionisessa näytteessä olla jo suhteellisen suuri muutos. pH-arvoon ilman CO₂ absorboituminen vaikuttaa alentavasti muodostuvan hiilihapon vuoksi. Neutraalin puhtaan veden pH-arvo 7 voi pudota CO₂:n vaikutuksesta 5,5 tai alle. CO₂:n vaikutusta voi vähentää estämällä näytteen altistumista ilmalle esimerkiksi käyttämällä mittauksessa virtauskyvettä ja/tai suojaamalla näyte inertillä kaasulla kuten typellä tai heliumilla. (ASTM D5391-23 2023, 2; ASTM D5464-25 2025, 2; Mettler Toledo 2019, 1; Mettler Toledo 2022, 33–34)

Matalaionisilla näytteillä (< 1 µS/cm) lämpötilan vaikutus johtokykyyn voi olla epälineaarinen, koska johtokyky on peräisin pääosin veden omista ioneista ja niiden liikkuvuudesta. Lämpötilan noustessa enemmän vesimolekyyliä hajoaa ja niiden liikkuvuus paranee, joka johtaa johtokyvyn epälineaariseen lämpötila riippuvuuteen. Epälineaarisuus pitäisi huomioida johtokykymittauksien lämpötilakompensaatiossa, jos johtokykymittauksia suoritetaan matalaionisille näytteille eri lämpötiloissa. (Down & Lehr 2005, 498–499; Mettler Toledo 2022, 23–24)

Matalaionisen näytteen mittaus tavallisella pH-anturilla voi olla ongelmallista, koska näytteen alhainen ionipitoisuus ja siitä johtuva huono sähkönjohtavuus aiheuttaa pH-anturissa referenssielektrodin läpiviennin potentiaalinen epästabiiliisuutta ja vaikuttaa lasimembraanin herkkyyteen. Tämä voi johtaa pH-anturin pidempään vasteaikaan sekä epätarkkoihin ja vaihteleviin tuloksiin. Lasimembraanin herkkyyttä voi parantaa lisäämällä lasimembraanin ja näytteen välistä pinta-alaa sekä käyttämällä lasimateriaalina sellaista lasia, jonka sähkönjohtavuus on mahdollisimman suuri. Referenssielektrodin läpiviennin stabiiliisuutta voi parantaa sopivalla elektrodiliuoksen virtauksella näytteeseen. Liian suuri virtaus voi aiheuttaa epätarkkoja mittaustuloksia ja liian alhainen johtaa pitkiin vasteaikoihin. Referenssielektrodin läpiviennin epästabiiliisuutta voi vähentää myös pienentämällä näytteen ja referenssielektrodin elektrolyytin ionipitoisuuseroa ja käyttämällä kaksoisläpivienttiä, joka vähentää Ag⁺-ionien aiheuttamaa saostumista läpivientiin. (Mettler Toledo 2018, 1, 6; Mettler Toledo 2019, 2–3; Thermo Fischer 2014, 1–2)

4 MENETELMÄN KÄYTTÖÖNOTTO

4.1 Tavoite

Menetelmän käyttöönoton tavoitteena oli perustaa Stora Enson Enocellin (EC) sellutehtaalle mittausmenetelmä sellumassan vesiuutteen sähkönjohtavuuden ja pH:n määrittämiseksi. Stora Enson EC:n sellutehtaalla on tarkoitus aloittaa sähkökäyttöön tarkoitettua sellun valmistusta, joka vaatii erityistä puhtautta. Puhtaudelle on standardissa IEC 60554-3-5 annettu erilaisia kriteerejä, joihin kuuluu muun muassa sellumassan vesiuutteen sähkönjohtavuus ja pH (IEC 60554-3-5 1984, 11–35). Menetelmällä on tarkoitus seurata, että tuotettu sellu vastaa annettuja kriteerejä.

4.2 Standardit

Paperin, pahvin ja massan vesiuutteen sähkönjohtavuuden ja pH:n määrittämiseen on olemassa useita eri standardeja. Taulukossa 1 on lueteltu kuusi aiheeseen liittyvää standardia, jotka on käyty läpi menetelmän käyttöönoton taustaksi. Standardeissa esitetyt menetelmät eroavat toisistaan muun muassa sovelluskohteen, uuttolämpötilan, käytetyn uutteen, näytteen määrän ja käsittelyn, käytettyjen mittausanturien vaatimusten, rinnakkaisten määrän sekä tulosten määrittämisen suhteen. Liitteen 1 taulukkoon 7 on kerätty eri standardien menetelmien yksityiskohtia ja niiden eroavaisuuksia.

TAULUKKO 1. Tässä työssä tarkastellut paperin, pahvin ja massan vesiuutteen sähkönjohtavuuden ja pH:n mittaukseen liittyvät standardit.

Standardi	Nimi
ISO 6587	Paper, board, pulps - Determination of conductivity of aqueous extracts
ISO 6588-1	Paper, board, pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 1: Cold extraction
ISO 6588-2	Paper, board, pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 2: Hot extraction
ISO 29681	Paper, board, pulps - Determination of pH of salted water extracts
IEC 60554-2	Cellulosic papers for electrical purposes - Part 2: Methods of tests
IEC 60641-2	Pressboard and presspaper for electrical purposes - Part 2: Methods of tests

Osa taulukon 1 standardeista on tarkoitettu pelkästään sähkönjohtavuuden määrittämiseen (ISO 6587), osa pelkästään pH:n määrittämiseen (ISO 6588-1, ISO 6588-2, ISO 29681) ja osa molempien (IEC 60554-2, IEC 60641-2). Standardit ISO 6587, ISO 6588-1 ja ISO 6588-2 ovat tarkoitettu kaikenlaisille paperi-, pahvi- ja massanäytteille, mutta erityistä puhtautta vaativille sähkökäyttöön tarkoitetuille sellupapereille näissä standardeissa suositellaan käyttämään IEC 60554-2 standardia. Standardi ISO 29681 on myös tarkoitettu kaikenlaisille paperi-, pahvi- ja massanäytteille, mutta erityisesti ensiökuituiselle (eli kierrätyskuituja ei ole käytetty) valkaistulle massalle ja massoille, joilla on alhainen ionivahvuus. Standardi IEC 60554-2 on tarkoitettu sähkökäyttöön tarkoitetulle massalle ja IEC 60641-2 sähkökäyttöön tarkoitetulle puristepaperille ja puristepahville.

Standardia ISO 29681 lukuun ottamatta kaikissa muissa taulukon 1 standardeissa käytetään uuteaineena puhdasta vettä, jolle on annettu jokin tietty sähkönjohtavuuskriteeri. Standardissa 29681 uuteaineena käytetään puhtaan veden sijasta KCl-liuosta (0,100 M). KCl-liuoksen käyttö perustuu siihen, että sillä voi pienentää puhtaan veden käytön aiheuttamaa mahdollista epätasaista ionijakaumaa uutuksessa. Epätasainen ionijakauma johtuu sellukuitujen pinnan sisältämistä ionisoituvista ryhmistä, jotka vetävät puoleensa positiivisia ioneja kuten

protoneja tai metalli-ioneja. Varsinkin puhtaan massan määrittämissä ja puhdasta IV-vettä uuteaineena käytettäessä tämä voi johtaa uutteen epätasaiseen ionijakaumaan kuidun pinnan ja ympärillä olevan uuteaineen välille. Ympärillä olevasta uutteen tapahtuva pH-mittaus voi siten antaa väärän kuvan massanäytteen pH:sta. KCl:n lisääminen parantaa myös pH-mittauksen stabiilisuutta ja tarkkuutta. (ISO 29681 2009, v, 1)

KCl-liuosta käytetään myös standardeissa ISO 6588-1 ja ISO 6588-2, mutta toisin kuin standardissa ISO 29681, sitä ei käytetä uutossa vaan se lisätään uutteen uuton ja suodatuksen jälkeen. Tässä tapauksessa KCl:n lisäyksen tarkoitus ei ole vähentää ionien epätasaista jakautumista vaan ainoastaan saavuttaa stabiilimpi ja tarkempi pH-mittaus. (ISO 6588-1 2021, v; ISO 6588-2 2021, v)

Työssä käytönotettu menetelmä perustuu standardille IEC 60554-2, koska se on tarkoitettu nimenomaan sähkökäyttöön tarkoitettujen massan arviointiin. Standardi IEC 60554-2 sisältää pH:n ja johtokyvyn lisäksi testimenetelmiä myös muille sähkökäyttöön tarkoitettujen massan ominaisuuksille. Tässä työssä keskitytään kuitenkin vain pH:n ja johtokyvyn testimenetelmiin. Vaatimukset standardin IEC 60554-2 menetelmien ominaisuuksille on annettu standardissa *IEC 60554-3-5 Cellulosic papers for electrical purposes Part 3: Specifications for individual materials* (IEC 60554-3-5 1984, 11–35). Standardissa sellupaperit ovat jaettu puhtausluokkiin A, B, C, D niiden ominaisuuksien mukaan. Kunkin luokan sähköjohtavuuteen ja pH-arvoon liittyvät kriteerit on annettu taulukossa 2. (Luokan C ja D ristiriitaisuus johtuu massan muiden ominaisuuksien kriteereistä.)

TAULUKKO 2. Sähkökäyttöön tarkoitettujen selluloosapapereiden puhtausluokat ja vaatimukset pH:lle ja sähköjohtavuudelle standardissa IEC 60554-3-5.

Luokka	Puhtaus	pH [-]	Johtokyky [mS/m]
A	Erityisen suuri	6.0–8.0	≤ 4
B	Suuri	6.0–8.0	≤ 10
C	Normaali	6.0–8.0	≤ 12
D	Keskiverto	6.0–8.0	≤ 10

4.3 Standardin IEC 60554-2 menetelmän lyhyt kuvaus

Standardin IEC 60554-2 menetelmä sähkönjohtavuuden ja pH:n määrittämiseen massanäytteestä perustuu kuumauuttomenetelmälle. Menetelmässä massanäytettä uutetaan kiehuvaan veteen tunnin ajan, jonka jälkeen uute jäädytetään 23 °C:een lämpötilaan, josta sähkönjohtavuus sekä pH mitataan. Näytteen määrä uutossa on noin 5 g kuivattua massaa yhden cm²:n paloiksi leikattuna. Uuttimen määrä on 100 ml puhdasta vettä, jonka sähkönjohtavuus on alle 2 µS/cm. Menetelmässä tehdään yhteensä kolme rinnakkaismäärittystä samasta näytteestä, joista varsinainen tulos on keskimäinen ja kaksi muuta tulosta raportoidaan.

Näytteen uuttamisessa käytettävälle pullolle sekä vedelle menetelmässä määritetään sähkönjohtavuuden nollatulos. Tämä vähennetään varsinaisen näytteen sähkönjohtavuuden tuloksesta, jonka mittauksessa kyseistä pulloa on käytetty. Nollatulos määritetään vastaavalla tavalla, kuin varsinainen näyte, mutta pelkälle vedelle ilman näytettä. Lopullinen johtokyky mittauksen tulos lasketaan yhtälöstä (6)

$$\kappa = \kappa_a - \kappa_0, \quad (6)$$

jossa κ on uutteen johtokyky [µS/cm], κ_a on mitattu johtokyky [µS/cm] ja κ_0 on pullon mitattu johtokyky [µS/cm] (nollatulos).

Mittauksessa käytettävän johtokykyanturin pitäisi pystyä mittaamaan johtokyvyn arvoja vähintään 5 %:n tarkkuudella yhden µS:in tasolle. pH-anturin herkkyyden pitäisi olla vähintään 0,05 pH-yksikköä. Lisäksi menetelmässä painotetaan, että sähkönjohtavuus pitää mitata ennen pH:ta, kun määrittäminen tehdään samasta uutteesta. Tämä johtuu siitä, että pH-anturista vapautuva KCl-liuos voi vaikuttaa sähkönjohtavuuden tulokseen. (IEC 60554-2 2001, 25–27)

4.4 Menetelmässä käytetty laitteisto

Tässä työssä käytetty laitteisto sellumassan pH:n ja johtokyvyn mittaamiseen on listattu taulukossa 3. Liitteessä 2 on esitetty joitakin laitteiston huoltoon, ylläpitoon

ja kalibrointiin liittyviä tietoja. Tyyppin 1 ultrapuhtaan veden (UP-vesi) tuottamisessa käytettiin Millipore:n puhdasvesilaitteistoa Synergy UV-R System, joka käyttää SynergyPak-patruunaa veden ionien poistamiseen sekä membraanifiltteriä erilaisten partikkelien ja bakteerien poistamiseen. Orgaanisten molekyylien pitoisuuden pienentämiseen käytettävää ultraviolettivaloa ei laitteistossa ollut käytössä. Laitteiston lupaama tuotetun veden johtokyky on 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25 °C). (Millipore 2012, 3–4)

TAULUKKO 3. Sellumassan vesiuutteen pH:n ja sähkönjohtavuuden määrittämisessä käytetty laitteisto.

Puhdasvesilaitteisto	Millipore SAS, Synergy UV-R system
Mittausyksikkö	Mettler Toledo, SevenCompact™ Duo S213
pH-anturi	Inlab® Pure Pro-ISM, Order nro. 51344172
Johtokykyanturi	Inlab® 741-ISM, Order nro. 30014094

pH:n ja johtokyvyn mittauksessa käytettiin Mettler Toledon kaksikanavaista SevenCompact™ Duo S213 -mittausyksikköä, johon voi yhdistää sekä pH- että johtokykyanturit samanaikaisesti ja mittauksen vaihto pH:n ja johtokyvyn välillä onnistuu helposti mittauskanavaa vaihtamalla. (Mettler Toledo, n.d.a)

pH-anturina käytettiin Inlab® Pure Pro-ISM-anturia, joka on suunniteltu nimenomaan matalaionisten ja korkean puhdistusasteen näytteille. Anturin lasimembraanin materiaalina on LoT-lasi (LoT= Low Temperature), jonka alhainen resistanssi parantaa membraanin herkkyyttä. Lasimembraanin muoto on lisäksi pyöreä, mikä lisää sensorin ja näytteen kosketuspintaa ja edelleen anturin herkkyyttä. Anturi käyttää kahta elektrolyyttiliuosta, joista ulompi elektrolyyttiliuos on 1 M KCl-liuos ja sisempi 3 M KCl-liuos. Kahden elektrolyyttiliuoksen käytön tarkoituksena on minimoida läpiviennin aiheuttamaa sähköistä potentiaalieroja ja siten parantaa sensorin vasteaikaa matalaionisten näytteiden mittauksessa. Anturi sisältää myös lämpötilamittauksen. (Mettler Toledo 2019, 1–4)

Johtokyky mittauksessa käytettiin Inlab® 741-ISM-anturia, joka on suunniteltu nimenomaan matalaionisten näytteiden kuten puhtaiden vesien johtokyvyn määrittämiseen. Anturi on 2-napainen, jonka rakenteessa toisena elektrodina toimii

neula, joka on ympäröity toisella sylinterimäisellä elektrodilla. Anturi on valmistettu ruostumattomasta teräksestä. Sensorin kennovakio on 0,105 1/cm ja mittausalue on 0,001–500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Sensoriin on yhdistetty myös lämpötilamittaus. (Mettler Toledo n.d.b)

4.5 Menetelmän käyttöönotto Enocellin tehtaalla

Menetelmää oli testattu aiemmin Stora Enson Imatran tutkimuslaboratoriossa (IRC) ja siitä saatua kokemusta hyödynnettiin menetelmän käyttöönotossa EC:n tehtaalla. Lisäksi ennen työn aloittamista tehtaan laboratorioon oli etukäteen hankittu tarvittavat mittalaitteet ja reagenssit sekä laboratoriosta oli varattu tilat laitteille ja niiden asennus oli suoritettu. IRC:n henkilökunta oli lisäksi suorittanut laitteistolla mittauksia EC:n tehtaalla perustuen IRC:n omaan työohjeeseen.

Menetelmän siirtäminen tutkimuslaboratoriosta tehdasolosuhteisiin ei onnistu suoraan vaan siihen vaikuttaa muun muassa mitattavien näytteiden ja mittaajien määrä ja sitä kautta menetelmän suorittamiseen käytettävä aika. Lisäksi menetelmän käyttöönotossa pitää huomioida esimerkiksi käytettävän laitteiston huolto ja ylläpito, laboratorioon soveltuvan menetelmäohjeen kirjoittaminen sekä henkilökunnan koulutus.

Testausmittauksia aloitettiin tekemään lokakuun lopusta lähtien ja jatkettiin tammikuun loppuun asti. Menetelmäohje luotiin perustuen IRC:n mittauskokemukseen ja suoritettuihin testausmittauksiin. Laitteiston ylläpidon rutiinien suunnittelussa, kuten laitteistojen kalibroinneissa ja toimivuuden seurannassa hyödynnettiin tehtaan jo ennestään olemassa olevien vastaavien laitteiden rutiineja sekä laitetoimittajien dokumentteja. Laboratorion henkilökunta opastettiin menetelmän suorittamiseen tammikuun mittauksien yhteydessä.

5 TESTAUSMITTAUKSET

5.1 Testausmittausten tarkoitus

Testausmittauksien ensisijaisena tarkoituksena oli testata EC:n sellumassan vesiuutteen pH- ja johtokykymittausmenetelmän toimivuutta ja luotettavuutta vertaamalla saatuja tuloksia IRC:ssä suoritettujen mittauksien tuloksiin. Tämän lisäksi testausmittauksilla arvioitiin arkkipaalin sisäistä sähkönjohtavuuden ja pH:n vaihtelua sekä sellumassan varastoimisen (vanhentumisen) vaikutusta mittaus-tuloksiin. Arkkipaalin sisäisen vaihtelun arvioimisen tarkoituksena on selvittää muuttuvatko pH:n ja johtokyvyn arvot paalin eri osissa eri tavalla.

5.2 Käytetyt näytteet ja näytteen käsittely

Testausmittauksissa käytetyt näytteet on listattu taulukossa 4. Näytteinä käytettiin EC:n sellutehtaan koeajoissa saatua valkaisuamatonta sellua. Vanhennusnäytettä lukuun ottamatta näytteet olivat arkkeina paaleissa, joita säilytettiin tehtaan käytävällä. Paaleja, joista näytteitä otettiin, oli yhteensä kolme. Kahdessa paaleista oli sähkökäyttöön tarkoitettua puhtaampaa sellua (P1 ja P2) ja yhdessä niin sanottua normaalia sellua (P3). Näytteitä otettiin paalista P1 viidestä eri kohdasta (A, B, C, D, E) ja paaleista P2 ja P3 kolmesta eri kohdasta (A, B, C). Yksi näyte vastasi aina yhtä arkkiä.

TAULUKKO 4. Käytetyt näytteet sekä niiden lyhenne ja kuvaus.

Paali/kohdat	Lyhenne	Kuvaus
Vanhennusnäyte	P1-VN	Sähkökäyttöön tarkoitettu sellu. Näyte otettu 18.10.24 paalista 14 1018 13233 ja säilytetty suljetussa muovipussissa laboratorioissa.
14 1018 13233 Kohta: A,B,C,D,E	P1-A,B,C,D,E	Sähkökäyttöön tarkoitettu sellu. Paali otettu tuotannosta 18.10.24 ja säilytetty käytävällä.
14 1018 15233 Kohta: A,B,C	P2-A,B,C	Sähkökäyttöön tarkoitettu sellu. Paali otettu tuotannosta 18.10.24 ja säilytetty käytävällä.
14 1028 0921 Kohta: A,B,C	P3-A,B,C	Normaali sellu. Paali otettu tuotannosta 28.10.24 ja säilytetty käytävällä.

Kuvassa 6 on esitetty paali P3, johon on kirjaimin merkitty kolme eri näytteenottopaikkaa A, B ja C. Näytteet otettiin paaleista mittauspäivänä tai 1–2 päivää aiemmin ja säilytettiin suljettuna muovipussissa. Vanhennusnäyte (P1-VN) otettiin paalista P1, kun paali tuli tuotannosta ja säilytettiin suljetussa muovipussissa laboratorioissa. Näytteitä mitattiin noin 1–2 viikon välein.



KUVA 6. Valkaisemattoman sellun arkkipaali, johon on merkitty näytteenottopaikat. (Kuva: Otso-Pekka Kauppinen)

Mittaukseen valitusta näytearkista leikattiin kuusi A4-kokoista pienempää osänäytettä. Kolme näistä lähetettiin IRC:lle vertailumittaukseen ja kolme käytettiin

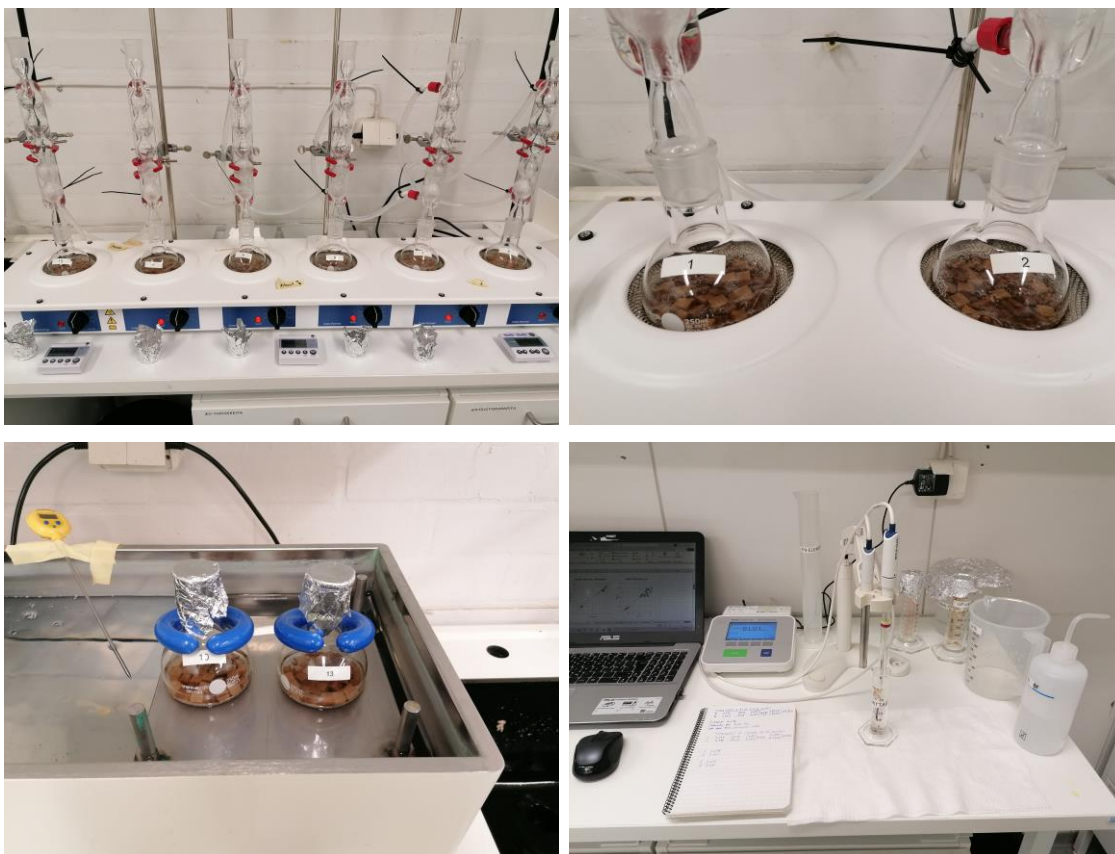
EC:n tehtaalla sähkönjohtavuuden ja pH:n määrittämiseen. A4-arkeista leikattiin edelleen tarvittava määrä näytettä analyysiä varten. Näytteen leikkaamisessa käytettiin meistikonetta (A4-arkkileikkuria), puhdistettua paperileikkuria ja saksia. Näytteitä säilytettiin suljetuissa minigrip-pusseissa käsittelyn aikana. Näytteenkäsittelyssä käytettiin suojahanskoja ja näytteen kontaminoitumista ja turhaa altistumista laboratorioilmalle leikkaamisen aikana vältettiin.

Näytteen kuiva-ainepitoisuus määritettiin Ordior Denver Instruments-analysaattorilla. Kuiva-ainepitoisuus määritettiin kahdesti 0,5–0,6 grammasta yhden cm² -paloihin leikatusta näytteestä ja lopullinen kuiva-ainepitoisuus laskettiin tulosten keskiarvona. Kuiva-ainepitoisuuden avulla pH- ja johtokykymittausta varten punnittiin noin viisi grammaa näytettä kuiva-aineena laskettuna.

5.3 Mittausten suoritus

Käytännön syiden vuoksi EC:n tehtaalla käyttöön otetussa menetelmässä rinnakkaisten määritysten määrä oli alustavasti vähennetty kolmesta kahteen standardin IEC 60544-2 menetelmään verrattuna. Lopullinen tulos laskettiin näiden kahden mittauksen keskiarvona. Tämä muutos tehtiin, koska yhteen määrittämiseen vaadittava työ oli liian suuri ja sitoi aikaa ja työvoimaa liikaa.

Kuvassa 7 on esitetty EC:n tehtaalla suoritetuissa mittauksissa käytettyä välineistöä. Näytteiden uutto suoritettiin 250 ml pyöröpulloissa ja kuusipaikkaisella lämpöhauteella pystyjäähdyttimien alla. Ennen pullojen nolla-arvojen määrittämistä ja näytteiden uuttoa pyöröpullot esipesiin keittämällä niissä UP-vettä 0,5–1 tunnin ajan. UP-veden määrä nolla-arvon määrittämisessä sekä uutossa mitattiin mittalaseilla. Pystyjäähdyttimet huuhdeltiin aina esipesun, nolla-arvon määrittämisen ja uuton jälkeen UP-vedellä. Tällä oli tarkoitus varmistaa, ettei pystyjäähdyttimistä siirry epäpuhtauksia lauhdeveden mukana pulloon uuton aikana. Lisäksi pestyt pullot sekä pystyjäähdyttimet suojattiin alumiinifoliolla mittauksien välissä.



KUVA 7. Sähkönjohtavuuden ja pH:n määrittämiseen käytettyä mittauslaitteistoa. (Kuvat: Otso-Pekka Kauppinen)

Uuton jälkeen pullot jäähdytettiin vesihauteessa 23 °C:een lämpötilaan. Jäähdytyksen aikana pullot suljettiin alumiinifoliolla epäpuhtauksien välttämiseksi (kuva 7). Jäähdytysaikana pidettiin noin tunti. Mittaus suoritettiin lasisissa 25 ml mittalaseissa, jotka huuhdeltiin UP-vedellä ja mitattavalla näytteellä huolellisesti ennen mittausta. Johtokyky- ja pH-anturin kalibrointi ja testaus suoritettiin jokaisena mittauspäivänä. Yleisesti mittauksen aikana näytteiden ja mitta-astioiden kontaminoituminen pyrittiin pitämään mahdollisimman vähäisenä.

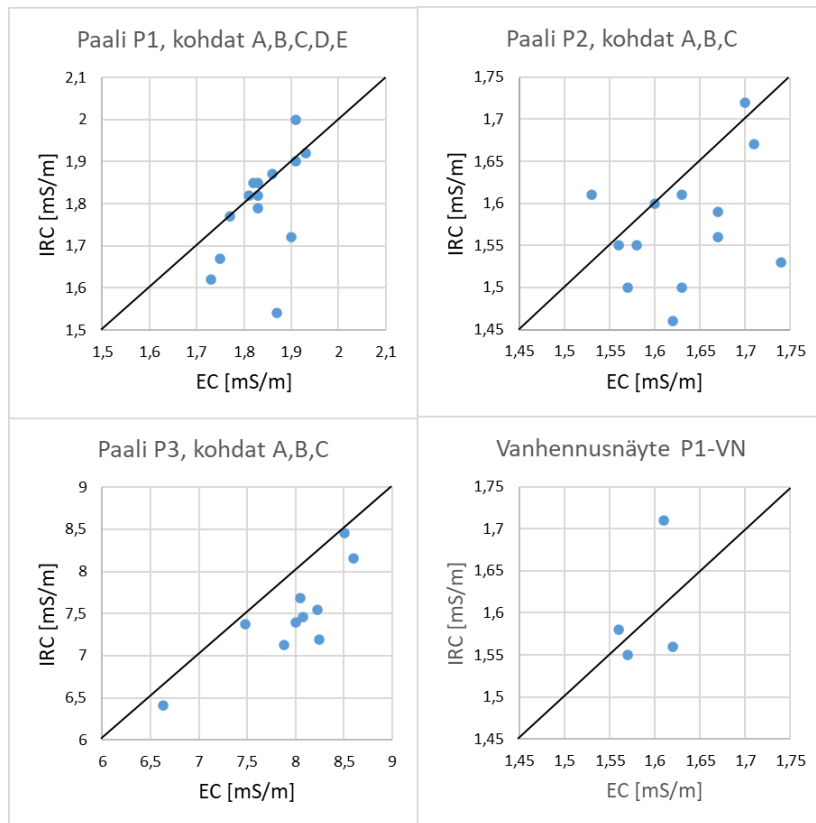
Standardissa IEC 60554-2 mainitaan ilman hiilidioksidin mahdollisesta absorboitumisesta uutteen käsittelyn aikana ja sen vaikutuksesta uutteen sähkönjohtavuustuloksiin. EC:n menetelmässä tämä on otettu huomioon suojaamalla uutepullot jäähtymisen ajaksi foliolla uuton jälkeen. Tämä ei kokonaan estä hiilidioksidin absorboitumista näytteeseen, mutta suojaa ainakin muilta epäpuhtauksilta. Lisäksi standardissa suositellaan huuhtelevaan mittausastiat ja anturit ensin huolellisesta vedellä ja sen jälkeen kaksi kertaa mitattavalla uutella ennen mittausta, ettei mitattava näyte kontaminoidu.

6 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELO

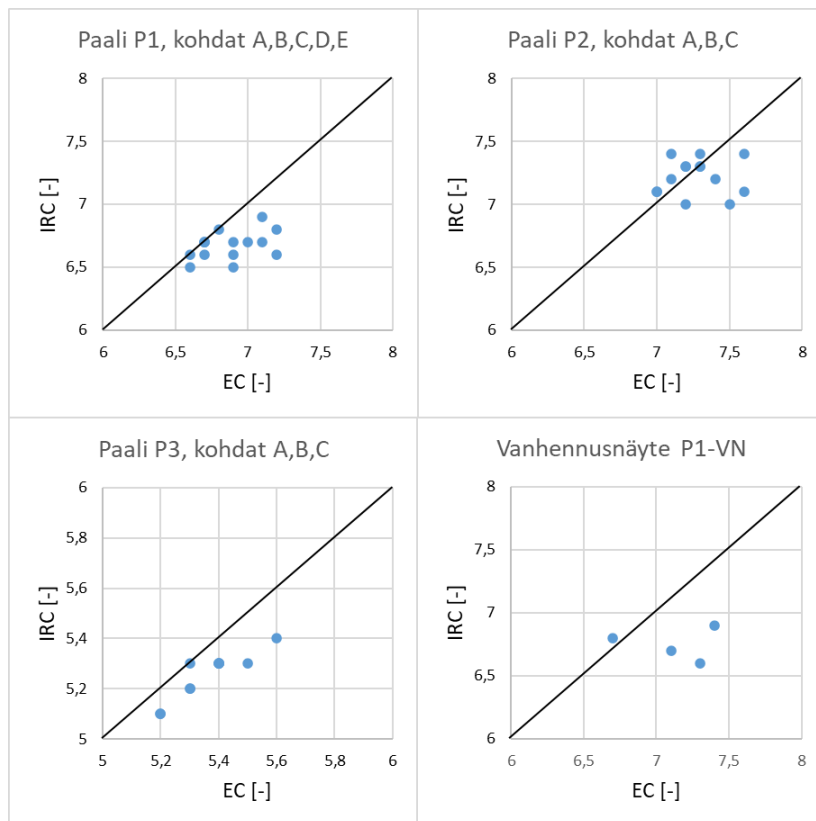
6.1 Tulosten vertailu

Liitteen 3 taulukoissa 8–11 ja liitteen 4 taulukoissa 12–15 on esitetty kaikki EC:n tehtaalla ja IRC:llä suoritettujen johtokyky- ja pH-testimittauksien tulokset. EC:n tehtaan tuloksissa on annettu kahden rinnakkaismittauksen tulokset sekä rinnakkaisista mittauksista laskettu keskiarvo lopullisena tuloksena. IRC:n tuloksissa on annettu vain rinnakkaisten mittauksien keskiarvo lopullisena tuloksena. Yhteensä johtokykymittauksia tehtiin molemmissa laboratorioissa 42 näytteestä ja pH-mittauksia 44 näytteestä.

EC:n ja IRC:n laboratorioiden välisiä tuloksia verrattiin toisiinsa arvioimalla yksittäisten mittauksien eroavaisuuksia visuaalisesti kuvaajien avulla sekä tilastollisesti verrannollisten parien t-testin avulla. Kuvioissa 3 ja 4 on esitetty EC:n ja IRC:n johtokyky- ja pH-mittauksien tulokset niille näytteille, jotka on mitattu molemmissa laboratorioissa. Kuvioissa eri paaleista otettujen näytteiden tulokset on esitetty omissa kuvioissa. Kuviossa x-akselilla on esitetty EC:n mittaustulos ja y-akselilla vastaavan näytteen IRC:n mittaustulos. Kuvioden yksittäiset pisteet muodostuvat siis $(x, y) = (\text{EC:n tulos}, \text{IRC:n tulos})$. Mitä lähempänä piste on diagonaaliivaa, sen paremmin mittaustulokset vastaavat toisiaan.



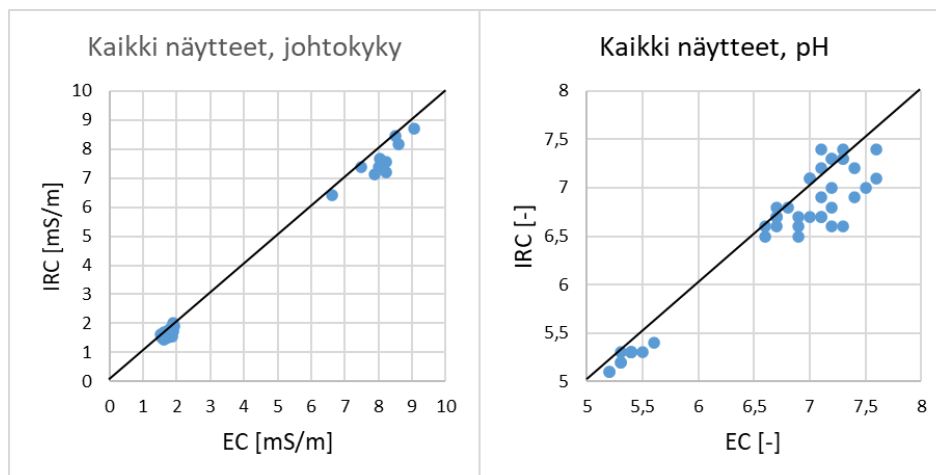
KUVIO 3. Johtokyky mittauksien tulokset Enocellin tehtaalla (EC) ja Imatran tutkimuskeskuksessa (IRC). Kuvion piste $(x, y) = (EC:n \text{ tulos}, IRC:n \text{ tulos})$.



KUVIO 4. pH-mittauksien tulokset Enocellin tehtaalla (EC) ja Imatran tutkimuskeskuksessa (IRC). Kuvion piste $(x, y) = (EC:n \text{ tulos}, IRC:n \text{ tulos})$.

Kuvion 3 perusteella johtokykymittauksien tulokset sijoittuvat pääosin hiukan diagonaaliiviivan alapuolelle paalien P1, P2 ja P3 osalta. Tämä tarkoittaa, että EC:llä mitatut tulokset ovat pääsääntöisesti suurempia kuin IRC:llä mitatut tulokset. Vanhennusnäytteen P1-VN neljä tulosta jakautuvat tasaisesti diagonaaliiviivan molemmin puolin, eikä vastaavaa trendiä ole huomattavissa. Kuvion 4 pH-mittauksien osalta paalien P1, P3 - ja vanhennusnäytteen P1-VN tuloksissa on huomattavissa sama trendi kuin johtokykymittauksissa eli EC:llä mitatut tulokset ovat pääosin hiukan suurempia kuin IRC:llä mitatut tulokset. Paalin P2 näytteiden osalta tulokset ovat jakautuneet melko tasaisesti diagonaaliiviivan molemmin puolin.

Kuviossa 5 on yhdistetty kaikki johtokyky- ja pH-mittaustulokset omiin kuviinsa. Myös kuviosta 5 nähdään, että EC:n tulokset ovat suurempia verrattuna IRC:n tuloksiin, tosin erot ovat suhteellisen pieniä. pH-mittauksissa tulosten erojen hajonta on hiukan suurempaa pH-arvon 7 lähelle sijoittuvissa tuloksissa kuin tuloksissa, jotka sijoittuvat pH-arvojen 5 ja 6 välille.



KUVIO 5. Johtokyky- ja pH-mittauksien tulokset Enocellin tehtaalla (EC) ja Imatran tutkimuskeskuksen (IRC) laboratorioissa. Kuvion piste (x, y) = (EC:n tulos, IRC:n tulos).

Taulukossa 5 on esitetty EC:n ja IRC:n mittaustulosten keskiarvot eri paaleille sekä kaikille EC:llä ja IRC:llä mitatuille näytteille. Lisäksi taulukossa on laskettu keskiarvojen absoluuttinen ja suhteellinen ero EC:n ja IRC:n mittauksien välillä. Taulukosta nähdään, että keskiarvojen ero laboratorioden välillä vaihtelee eri

paalien välillä jonkin verran, mutta vanhennusnäytteen johtokyky mittauksia lukuun ottamatta EC:llä mitatut tulokset ovat keskimäärin suurempia kaikissa paaleissa. Esimerkiksi EC:llä mitatut paalin P3 johtokykytulokset ovat keskimäärin 6,3 % suuremmat verrattuna IRC:n tuloksiin. pH-mittauksissa suurin ero (5,6 %) on vanhennusnäytteen P1-VN mittauksissa. Kaikki näytteet huomioiden EC:llä mitatut johtokykytulokset ovat keskimäärin 4,9 % suuremmat ja pH-tulokset 2,2 % suuremmat kuin IRC:llä mitatut.

TAULUKKO 5. Eri näytepaalien sekä kaikkien näytteiden johtokyky- ja pH-mittauksien keskiarvot ja niiden absoluuttinen ja suhteellinen ero Enocellin tehtaalla (EC) ja Imatran tutkimuskeskuksen (IRC) laboratorioissa.

Paali-näytekohdat	Johtokyky [mS/m]				pH [-]			
	Keskiarvo		EC-IRC	%	Keskiarvo		EC-IRC	%
	EC	IRC			EC	IRC		
P1-VN	1,59	1,60	-0,01	-0,6	7,1	6,8	0,4	5,6
P1-A,B,C,D,E	1,84	1,80	0,04	2,4	6,9	6,7	0,2	3,0
P2-A,B,C	1,63	1,57	0,06	3,7	7,3	7,2	0,1	0,7
P3-A,B,C	8,07	7,59	0,48	6,3	5,4	5,3	0,1	2,1
Kaikki	3,38	3,23	0,16	4,9	6,6	6,5	0,1	2,2

Edellä olevan visuaalisen tarkastelun lisäksi mittaustulosten eroja arvioitiin myös tilastollisesti verrannollisten parien t-testin avulla. Testissä testisuure t vertaa mittausparien erotusten keskiarvoa \bar{d} keskiarvon keskivirheeseen ja kertoo, kuinka monen keskivirheen päässä mittausten erotusten keskiarvo on nolasta (yhtälö 7)

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d/\sqrt{n}}, \quad (7)$$

jossa \bar{d} on erotusten keskiarvo, s_d on erotusten keskijakauma ja n on mittausparien lukumäärä. Testisuure noudattaa Studentin-jakaumaa vapausastein $n-1$, ja suureen tilastollista merkitsevyyttä voidaan arvioida t-jakauman taulukkoarvojen avulla. Testisuure siis kasvaa, kun mittausparien erotusten keskiarvo kasvaa ja/tai keskiarvon keskijakauma pienenee. Itseisarvoltaan pienet testisuureen arvot tukevat nollahypoteesia, joka olettaa, että keskiarvot ovat samat. Itseisarvoltaan suuret testisuureen arvot tukevat vaihtoehtoista hypoteesia, joka olettaa, että

keskiarvot eivät ole samat. (Nummenmaa ym. 2019, 187–189) Esimerkki verrannollisten parien t-testin käytöstä sovellettuna kemiallisiin mittauksiin löytyy muun muassa Suomen ympäristökeskuksen monisteesta Mäkinen ym. (1996, 61–64), jossa testillä on arvioitu kahden eri menetelmän tuloksia useasta eri näytteestä.

Verrannollisten parien t-testi suoritettiin Excel-taulukkolaskentaohjelmistolla tietojen analysointityökalujen avulla. Testissä oletettiin mittaustulosten olevan normaalijakautuneita ja, koska mittaustulokset voivat olla joko pienempiä tai suurempia toisiinsa nähden, niin testinä käytettiin 2-suuntaista testiä. Merkitsevyytasona on käytetty 5 %:ia, joka on yleisesti käytetty merkitsevyytaso. Merkitsevyytaso tarkoittaa nollahypoteesin hylkäämisvirheen todennäköisyyttä. Hylkäämisvirheen todennäköisyyttä kuvaa myös tilastollisen testin p-arvo. (Nummenmaa ym. 2019, 175–176)

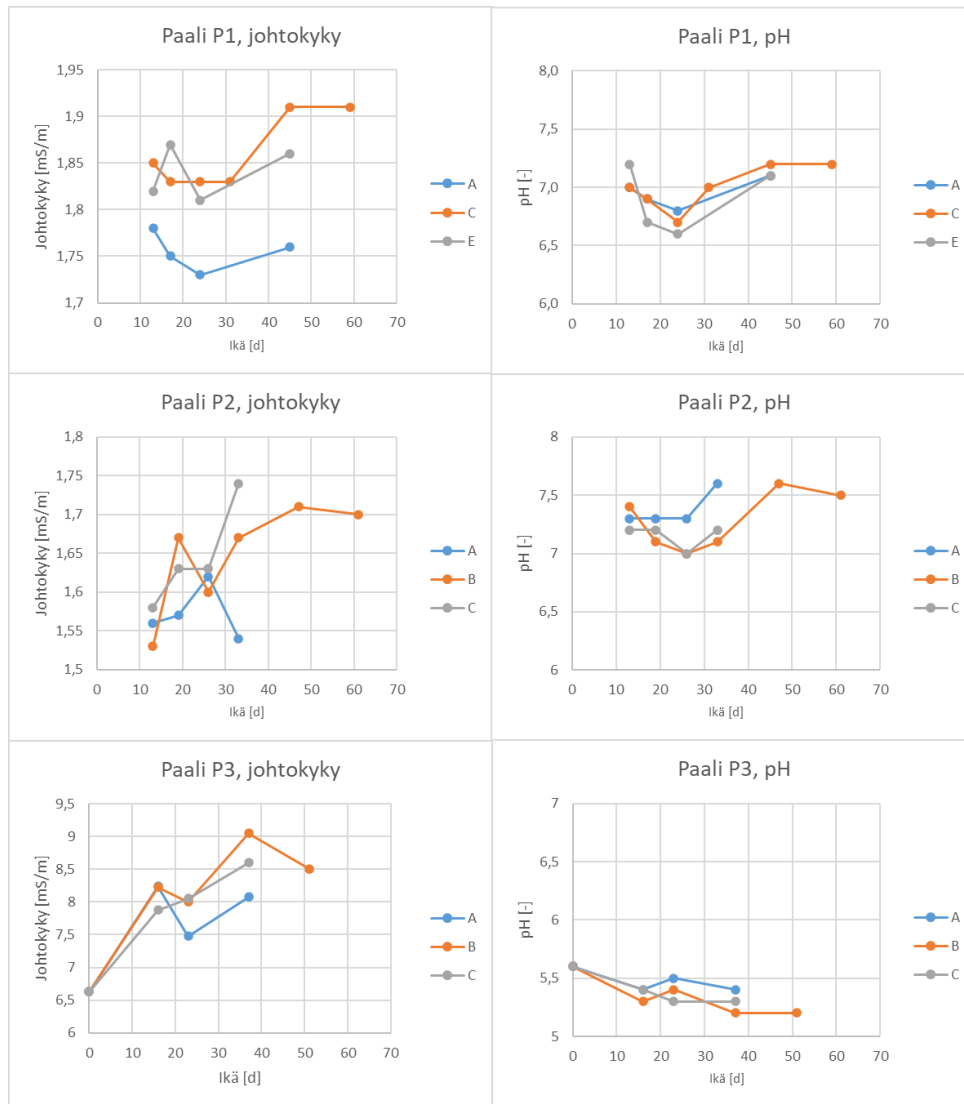
T-testissä käytetyt mittaustulokset on esitetty liitteiden 3 ja 4 taulukoissa 8–15 värjättyinä keltaisella. Verrannollisten parien t-testin tulokset on esitetty taulukossa 6. Johtokykytulosten ja yhtälön 7 avulla laskettu testisuure (3,973) on suurempi kuin t-jakauman taulukoista saatu kriittinen t-arvo 5 % merkitsevyytasolla (2,020). Tämä tarkoittaa, että EC:n johtokykymittausten keskiarvo on tilastollisesti suurempi kuin IRC:n mittausten keskiarvo 5 % merkitsevyytasolla. Testin alhainen p-arvo kertoo, että nollahypoteesin hylkäämisvirheen todennäköisyys on vain 0,028 % ja että mittausten keskiarvojen ero on tilastollisesti merkitsevä. pH-tulosten osalta laskettu testisuure (4,442) on myös suurempi kuin kriittinen t-arvo (2,017), joka tarkoittaa, että myös EC:n pH-mittausten suurempi keskiarvo on tilastollisesti merkitsevä 5 % merkitsevyytasolla. Nollahypoteesin hylkäämisvirheen todennäköisyys on pH-tulosten perusteella vain 0,0062 %.

TAULUKKO 6. Verrannollisten parien t-testin tulokset Enocellin tehtaan ja Imatran tutkimuskeskuksen johtokyky- ja pH-mittauksille.

	Johtokyky	pH
Mittausparien lukumäärä	42	44
T-testisuure	3,973	4,442
Kriittinen t-arvo (5 % merkitsevyystaso)	2,020	2,017
p-arvo	0,00028	0,000062

6.2 Arkkipaalin sisäinen vaihtelu

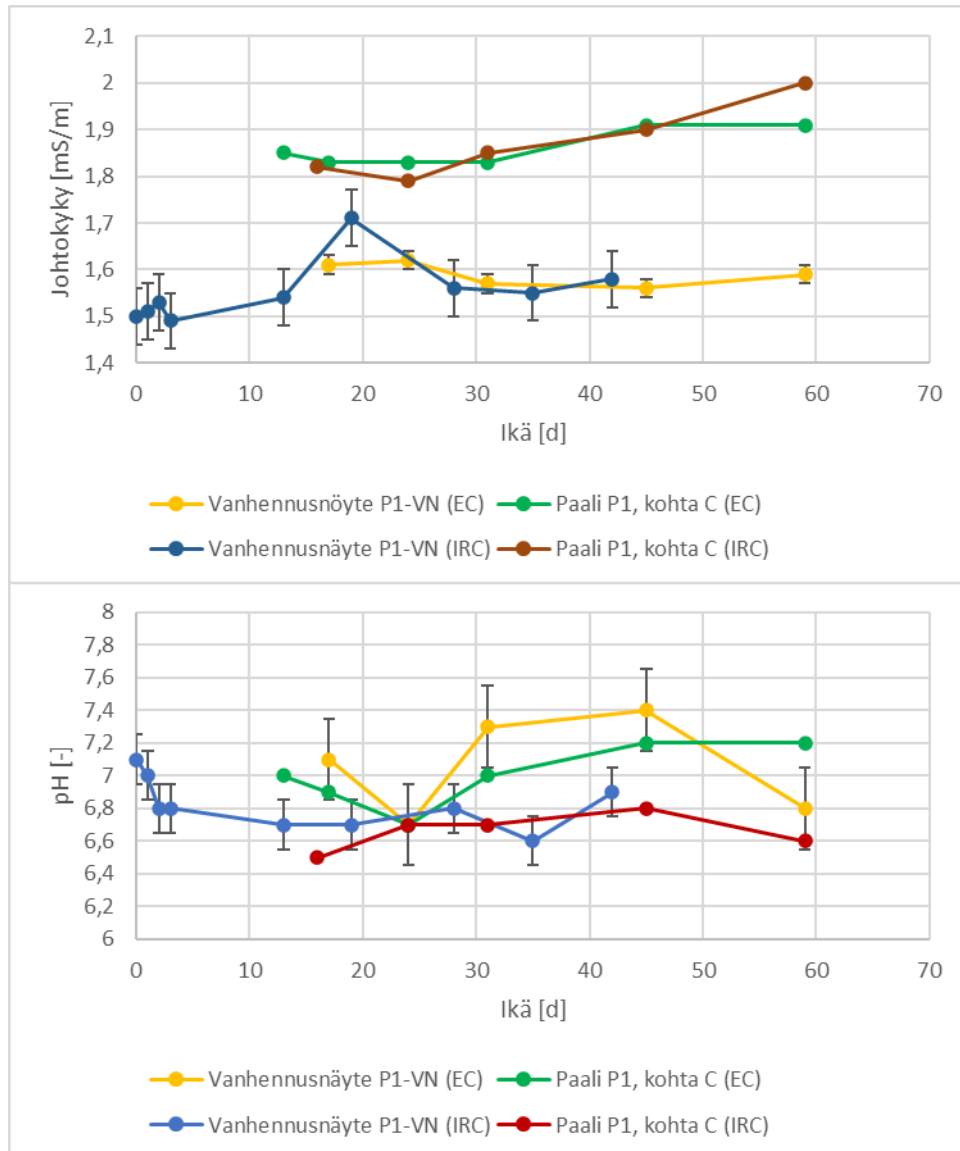
Arkkipaalien sisäistä sähkönjohtavuuden ja pH:n vaihtelua arvioitiin vertaamalla eri kohdista paalia otettujen näytteiden tuloksia. Kuviossa 6 on esitetty paalien eri kohdista otettujen näytteiden EC:n tehtaan johtokyky- ja pH-mittauksien tuloksia ajan funktiona. Kuvion 6 perusteella paalien eri kohdista otettujen näytteiden välillä ei vaikuttaisi olevan selkeää eroa johtokyvyssä tai pH:ssa. Ainoastaan paalin P1 A-näytekohdan johtokyky on selkeästi alhaisempi verrattuna kohtiin B ja C kaikissa mittauksissa. Muissa paaleissa johtokyky- ja pH-tulokset eri näytekohdista menevät osittain ristiin, eikä mitään selkeää eroa eri näytekohtien välillä ole.



KUVIO 6. Enocellin tehtaalla tehtyjen johtokyky- ja pH-mittauksien tulokset paalien eri kohdista (A,B,C) ajan funktiona. A on paalin ylin testikohta ja C alin.

6.3 Varastoimisen vaikutus

Vanhentumisen eli pitkän varastoinnin vaikutusta sähkönjohtavuuden ja pH:n tuloksiin arvioitiin vertaamalla suljetussa muovipussissa säilytetyn näytteen sekä käytävällä paaleissa varastoidun näytteen tuloksia keskenään. Kuviossa 7 on esitetty muovipussissa säilytetyn vanhennusnäytteen P1-VN sekä sitä vastaavan tehtaalla käytävällä säilytetyn paalin P1 näytekohdasta C otetun näytteen johtokyky- ja pH-mittauksien tulokset ajan funktiona. Molemmista näytteistä on esitetty sekä EC:n ja IRC:n mittauksien tulokset. Mittausten hajontaa on lisäksi havainnollistettu lisäämällä vanhennusnäytteen kuvaajaan virhepalkeilla mittaustulosten keskihajonta.



KUVIO 7. Vanhennusnäytteen sekä sitä vastaavan paalinäytteen johtokyky- ja pH-mittaukset Enocellin tehtaalla (EC) ja Imatran tutkimuskeskuksessa (IRC).

Johtokykymittauksien tuloksissa on eroa vanhennusnäytteen P1-VN ja suoraan paalista otetun näytteen välillä. Paalista otetun näytteen johtokyky on noin 0,25–0,35 mS/m korkeammalla tasolla pussissa säilytettyyn vanhennusnäytteeseen verrattuna melkein koko mittaushistorian ajan. EC:n mittauksissa paalin P1 johtokyky arvot olivat matalammat näytekohdassa A verrattuna muihin näytekohtiin (kts. kuvio 6), mutta myös näytekohdan A arvot pysyvät korkeammalla tasolla kuin vanhennusnäytteen. On mahdollista, että näytepaalin P1 yläosan (jota lähimpänä A näytekohta on) johtokyky arvot ovat jostain syystä pienemmät kuin paalin alaosan. Jos vanhennusnäyte on otettu paalin yläosasta ennen pussiin

sulkemista, niin tämä mahdollisesti voisi osittain selittää erot kuvion 7 johtokyvyn arvoissa.

Sekä vanhuusnäytteen P1-VN että paalista P1 otetun näytteen johtokyky pysyy suurin piirtein samalla tasolla koko mittaushistorian ajan, joten säilytystavalla ei pidemmällä aikavälillä (>10 d) tuntuisi olevan vaikutusta näytteen johtokykyarvoihin. Kuvaajasta ei tosin voi päätellä onko paalista otetun näytteen johtokyky nousut lyhyellä aikavälillä (<10 d) näytteenotosta korkeammalle tasolle verrattuna muovipussissa säilytettyihin näytteisiin. Vai onko paalin näytekohdasta C otettujen näytteiden johtokyky ollut koko ajan hiukan suurempi kuin yläosasta otetun vanhennusnäytteen.

Kuviossa 7 esitetyt pH-mittauksien tulokset vaikuttaisivat olevan suurin piirtein samalla tasolla molemmissa näytteissä, eikä selkeää muutosta ajan suhteen mitaustuloksissa ole. IRC:n tuloksissa näkyy pieni pudotus pH-arvoissa heti näytteenoton jälkeen, mutta suhteellisesti pudotus on pieni. Tämän perusteella varastoinnilla ei tuntuisi olevan merkittävää vaikutusta sellun pH-arvoihin.

7 YHTEENVETO JA POHDINTA

Tämän työn tavoitteena oli ottaa Stora Enson EC:n sellutehtaalla käyttöön sähköpaperin valmistukseen tarkoitettua sellumassan vesiuutteen pH- ja sähkönjohtavuusmittaukset. Työssä oli tarkoituksena tutustua tarvittaviin standardeihin, ottaa menetelmät käyttöön tehtaalla, testata menetelmien toimivuutta vertaamalla menetelmien antamia tuloksia Imatran tutkimuslaboratorion tuloksiin, kirjoittaa menetelmäohjeet sekä opastaa menetelmien käyttöä laboratorion henkilökunnalle. Lisäksi mittauksien avulla oli tarkoitus arvioida arkkipaalien sisäistä sähkönjohtavuuden ja pH:n vaihtelua sekä sellumassan varastoimisen vaikutusta mittaustuloksiin.

Työn tavoitteet täyttyivät, kun sekä pH:n että sähkönjohtavuuden mittaukset saatiin otettua käyttöön tehtaalla onnistuneesti. Menetelmien katsottiin antavan luotettavia tuloksia, kun testausmittauksien tulokset vastasivat tarpeeksi hyvin Imatran tutkimuslaboratorion tuloksia. Laboratoriolle saatiin kirjoitettua menetelmäohjeet, luotua mittalaitteistojen ylläpitoon vaadittavat rutiinit sekä laboratoriohenkilökunnalle opastettua menetelmien suorittaminen. Työn jälkeen menetelmät on otettu käyttöön EC:n laboratoriossa sähköpaperin valmistukseen tarkoitettua sellumassan laadun arvioimisessa. Menetelmässä käytettyjen mittalaitteiden ylläpito on yhdistetty laboratorion muiden pH- ja johtokykymittalaitteiden ylläpitorutiineihin.

Työssä käytöön otettu menetelmä perustuu standardille IEC 60554-2, koska se on tarkoitettu nimenomaan sähkökäyttöön tarkoitettua sellumassan arviointiin. Merkittävä etu muihin standardeihin oli, että siinä samasta uutesta määritetään sähkönjohtavuus ja pH, eikä erillistä uuttoa tarvitse tehdä. Tämä vähensi merkittävästi tarvittavien uuttokertojen määrää. Menetelmän huonoja puolia työkuorman suhteen oli kolme rinnakkaismäärittystä sekä nollatuloksen määrittäminen mittauksessa käytettävälle vedelle sekä pulloille.

Merkittävin ero standardin ja sen perusteella tehdyn menetelmäohjeen välillä oli suoritettavien rinnakkaisien määrittysten määrä. Menetelmäohjeessa rinnakkaisien määrä vähennettiin kolmesta kahteen standardin menetelmään verrattuna.

Tämä yksinkertaistus tehtiin, koska yhteen määrittämiseen vaadittava työ ja siihen kuluva aika oli liian suuri suhteessa näytteiden määrään. Tämän seurauksena menetelmäohjeessa lopullinen tulos lasketaan kahden mittauksen keskiarvona, toisin kuin standardissa, jossa kolmen tuloksen keskimääräinen arvo annetaan lopullisena tuloksena. Rinnakkaisten määrän voi kuitenkin helposti kasvattaa takaisin kolmeen, jos näytteiden määrä, käytettävä työvoima ja -aika on siihen sopiva. Standardissa mitta-astiat sekä mitta-anturit suositellaan huuhtelevaan kahteen kertaan näytteellä ennen mittausta. Tämä osoittautui kuitenkin käytännössä hankalaksi, koska sellunäyte imi osan uutteesta, eikä sen määrä riittänyt kunnolla sekä huuhteluihin että mittaukseen. Tämän vuoksi näytteellä huuhtelu tehtiin ennen mittausta vain kertaalleen.

Menetelmän toimivuutta testattiin vertailemalla EC:n ja IRC:n laboratorioden pH- ja johtokykymittauksien tuloksia keskenään. Näytteinä käytettiin sellutehtaan koeajoista saatua normaalia ja sähkökäyttöön tarkoitettua valkaisematonta sellua. Vertailussa oli mukana yhteensä 44 pH-mittausta ja 42 johtokykymittausta eri näytteistä. Vertailu tehtiin visuaalisesti kuvaajien avulla ja tilastollisesti käyttämällä verrannollisten parien t-testiä. Tulosten perusteella EC:n pH:n ja johtokyvyn mittaustulokset olivat hiukan korkeammalla tasolla verrattuna IRC:llä saatuihin tuloksiin. EC:n pH-mittauksien keskiarvo oli 2,2 % suurempi kuin IRC:n mittauksien ja EC:n johtokykymittauksien keskiarvo oli 4,9 % suurempi kuin IRC:n mittauksien. Verrannollisten parien t-testin perusteella sekä pH- että johtokykymittauksien erot EC:n ja IRC:n välillä olivat tilastollisesti merkitseviä 5 % merkitsevyystasolla. EC:llä ja IRC:llä tehtyjen mittauksien välinen ero oli kuitenkin suhteellisen pieni, joten menetelmän katsottiin olevan tarpeeksi tarkka analyysien suorittamiseen.

Mahdollisia syitä EC:n ja IRC:n mittaustulosten väliseen eroon voi olla useita. Koska EC:n ja IRC:n mittaukset suoritettiin eri laitteilla, eri laboratorioissa ja eri mittaajien toimesta, mahdolliset syyt voivat löytyä esimerkiksi mittalaitteista ja niiden kunnosta ja kalibroinneista tai mittaustavasta. Lisäksi matalaioninen näyte on herkkä kontaminaatiolle ja lämpötilan muutoksille (ASTM D5391-23 2023, 2; ASTM D5464-25 2025, 2, 5), mikä lisää näytteenkäsittelyn ja mittauksen tekemisen merkitystä mahdollisena virhelähteenä. Mitään selkeää syytä mittaustulosten väliseen eroon ei kuitenkaan pystytty tämän työn puitteissa määrittelemään.

Arkkipaalien sisäistä vaihtelua arvioitiin ottamalla näytteitä paalien eri kohdasta ja vertailemalla niiden pH- ja johtokykytuloksia. Tulosten perusteella paalien sisäistä vaihtelua pH- ja johtokykyarvoissa ei ollut selkeästi havaittavissa. Ainoastaan yhdessä paalissa yhden mittauspisteen johtokykytulokset erosivat selkeästi muista näytekohdista. pH-mittauksissa eroja ei löytynyt.

Vanhentumisen eli pitkän varastoinnin vaikutusta sähkönjohtavuuden ja pH:n tuloksiin arvioitiin vertaamalla suljetussa muovipussissa säilytetyn näytteen sekä käytävällä paaleissa varastoidun näytteen tuloksia keskenään. Tämän työn puitteissa säilytysaika oli 59 päivää. pH-mittausten tuloksiin näytteen säilytyksellä ei vaikuttanut olevan merkitystä. Johtokykymittauksissa paalista otettujen näytteiden johtokyky oli noin 0,25–0,35 mS/m korkeammalla tasolla pussissa säilytettynä näytteeseen verrattuna ja ero säilyi tasaisena koko mittaus historian ajan. Säilytystavalla ei pidemmällä aikavälillä (>10 d) tuntuisi olevan vaikutusta näytteen johtokykyarvoihin. Tämän työn mittauksista ei kuitenkaan voi päätellä onko paaleissa säilytetyn näytteen johtokykyarvot nousseet lyhyellä aikavälillä (<10 d) korkeammalle tasolle pussissa säilytettynä näytteeseen verrattuna vai onko ne alusta alkaen olleet korkeammalla. Arkkipaalin vanhentumisen vaikutuksen arviointia on tarkoitus jatkaa vielä tämän opinnäytetyön jälkeenkin.

LÄHTEET

Alén, R. 1999. Structure and chemical composition of wood. Teoksessa Stenius, P. (toim.) Forest Products Chemistry. Helsinki: Fabet Oy. Viitattu 25.3.2025. Vaatii käyttöoikeuden. <https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/volume-3-forest-products-chemistry/>

ASTM 5391-23, 2023. Standard test method for electrical conductivity and resistivity of a flowing high purity water sample. American Society for Testing and Materials (ASTM).

ASTM D5456-25, 2025. Standard Test Methods for pH measurement of Water of Low Conductivity. American Society for Testing and Materials (ASTM).

Biermann, C. J. 1996. Handbook of Pulping and Papermaking. 2. painos. ISBN 978-0-12-097362-0. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-097362-0.X5000-6>

Cepi 2024. Key statistics 2023. European pulp & paper industry. Confederation of European Paper Industries (Cepi). <https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2024/09/Key-Statistics-2023-FINAL-2.pdf>

Cepi 2025. Pulp and Paper Industry – Definitions and Concepts. Confederation of European Paper Industries (Cepi). <https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2025/01/2025-CEPI-Definitions-and-Concepts.pdf>

Down, R. D. & Lehr, J. H., 2005. Environmental Instrumentation and Analysis Handbook. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-46354-X.

Dutt, D., Singh, V., Ray, A. K., Mukherjee, S. 2003. Development of Specialty Papers is an Art: Electrical Insulation Paper from Indigenous Raw Materials – Part IX. Journal of Scientific & Industrial Research, Vol. 62, December 2003, pp. 1145-1151.

Germgård, U., Annergren, G. & Olsson, B. 2011. Fibrelines. Teoksessa Fardim, P. (toim.) Chemical Pulping Part 1, Fibre Chemistry and Technology. 2. painos. Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy. Viitattu 25.3.2025. Vaatii käyttöoikeuden. <https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/volume-6-chemical-pulping-part-1/>

Gründler, P. 2007. Chemical Sensors. An Introduction for Scientists and Engineers. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007. ISBN 978-3-540-45742-8.

Gustafsson, J., Alén, R., Engström, J., Korpinen, R., Kuusisto, P., Leavitt, A., Olsson, K., Piira, J., Samuelsson, A. & Sundquist, J. 2011. Pulping. Teoksessa Fardim, P. (toim.) Chemical Pulping Part 1, Fibre Chemistry and Technology. 2. painos. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy. Viitattu 25.3.2025. Vaatii käyttöoikeuden. <https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/volume-6-chemical-pulping-part-1/>

Hamilton, n.d.. pH Glass Membrane Types. Verkkosivu. Viitattu 9.2.2025. <https://www.hamiltoncompany.com/process-analytics/ph-and-orp-knowledge/ph-glass-membrane-types#related-content>

Hausalo, T. & Söderhjelm, L. 1999. Chemical analysis of pulps. Teoksessa Levlin, J.-E. & Söderhjelm, L. (toim.) Pulp and Paper Testing. Helsinki: Fabet Oy. Viitattu 25.3.2025. Vaatii käyttöoikeuden. <https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/volume-17-pulp-and-paper-testing/>

IEC 60554-2 2001. Cellulosic papers for electrical purposes – part 2: Methods of test. International Electrotechnical Commission (IEC). 2. painos.

IEC 60554-3-5 1984. Specification for cellulosic papers for electrical purposes – part 3: Specifications for individual materials – Sheet 5: Special papers. International Electrotechnical Commission (IEC). 2. painos.

IEC 60641-2 2004. Pressboard and presspaper for electrical purposes – part 2: Methods of test. International Electrotechnical Commission (IEC). 2. painos.

ISO 6587 2021. Paper, board, pulps - Determination of conductivity of aqueous extracts. International Organization for Standardization (ISO). 3. painos.

ISO 6588-1 2021. Paper, board, pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 1: Cold extraction. International Organization for Standardization (ISO). 4. painos.

ISO 6588-2 2021. Paper, board, pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 2: Hot extraction. International Organization for Standardization (ISO). 4. painos.

ISO 29681 2009. Paper, board, pulps - Determination of pH of salted water extracts. International Organization for Standardization (ISO).

Knowpulp 2024a. Kuitujen kemiallinen rakenne. Verkkosivu. Versio 22.0. Viitattu 17.10.2024. Taitotalo/Prowledge Oy. Vaatii käyttöoikeuden. http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/raw_materials/1_fibers/4_fiber_chem_structure/frame.htm

Knowpulp 2024b. Sulfaattisellun valmistus. Verkkosivu. Versio 22.0. Viitattu 2.11.2024. Taitotalo/Prowledge Oy. Vaatii käyttöoikeuden. <http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/kps/ui/process/general/ui.htm>

Knowpulp 2024c. Prosessinhallinta. Verkkosivu. Versio 22.0. Viitattu 12.12.2024. Taitotalo/Prowledge Oy. Vaatii käyttöoikeuden. <http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/kps/ui/automation/ui/control/process/ui.htm>

Knowpulp 2024d. Sellun luokittelu. Verkkosivu. Versio 23.0. Viitattu 17.2.2025. Taitotalo/Prowledge Oy. Vaatii käyttöoikeuden. http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulp_grades/0_production/1_compromis/frame.htm

Knowpulp 2024e. Massatyypit ja ominaisuudet. Massan laatu. Versio 23.0. Viitattu 18.2.2025. Taitotalo/Prowledge Oy. Vaatii käyttöoikeuden.
http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/kps/ui/pulp_grades/massan_laatu_ui.htm

Kotimaisten kielten keskus, n.d.. Kielitoimiston sanakirja. Verkkosivu. Viitattu 22.2.2025. <https://www.kielitoimistonsanakirja.fi/#/sellu>

Meinander, P. O. 2000. Specialty papers. Teoksessa Paulapuro, H. (toim.) Paper and Board Grades. Helsinki: Fabet Oy. Viitattu 25.3.2025. Vaatii käyttöoikeuden. <https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/volume-18-paper-and-board-grades/>

Mettler Toledo 2016a. A Guide to pH Measurement. Theory & Practice of Laboratory pH Applications. Switzerland: Mettler-Toledo GmbH.
<https://www.mt.com/us/en/home/library/guides/lab-analytical-instruments/pH-Theory-Guide.html>

Mettler Toledo 2016b. SevenCompact™ Duo S213. pH/Conductivity Meter. Operating Instructions. Switzerland: Mettler-Toledo GmbH.
<https://www.mt.com/au/en/home/library/operating-instructions/lab-analytical-instruments/operating-instructions-S213.html>

Mettler Toledo 2018. pH measurement of pure water. Performance of specialist sensors. Switzerland: Mettler-Toledo GmbH.
<https://www.mt.com/ch/en/home/library/white-papers/lab-analytical-instruments/pH-measurement-pure-water.html>

Mettler Toledo 2019. pH of Pure Water. InLab Pure Pro-ISM Sensor. pH Application Note. https://www.thietbihiepphat.com/upload/files/AN_pH_Maasurement_Water_A4_EN_LR.pdf

Mettler Toledo 2022. A Guide to Conductivity Measurement. Theory and Practice of Conductivity Applications. Switzerland: Mettler-Toledo GmbH.
<https://www.mt.com/us/en/home/library/guides/lab-analytical-instruments/Conductivity-Measurement-Theory-Guide.html>

Mettler Toledo n.d.a. SevenCompact™ Duo S213. pH/Conductivity Meter. Operating Instructions. Switzerland: Mettler-Toledo GmbH.
<https://www.mt.com/au/en/home/library/operating-instructions/lab-analytical-instruments/operating-instructions-S213.html>

Mettler Toledo n.d.b. Cond probe InLab 741-ISM. Verkkosivu. Viitattu 1.12.2024. https://www.mt.com/my/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/pH-meter/sensor/conductivity-sensor/InLab-741-ISM.html

Millipore 2012. Synergy® R system. Synergy® UV-R system. User manual. Ranska: Millipore SAS. <https://www.manualslib.com/products/Millipore-Synergy-Uv-R-10512536.html>

Mäkinen, I., Suortti, A.-M., Saares, R., Niemi, R., Marjanen, J. J. (toim.) 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Suomen ympäristökeskuksen moniste. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.
<http://hdl.handle.net/10138/169613>

Nummenmaa, L., Holopainen, M., Pulkkinen, P. 2019. Tilastollisten menetelmien perusteet. 1.–5. painos. Helsinki: Sanoma Pro Oy. ISBN 978-952-63-6337-0.

Sanastokeskus, n.d.. TEPA-termipankki. Erikoisalojen sanastojen ja sanakirjojen kokoelma. Verkkosivu. Viitattu 22.2.2025. <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/sellu>

Stora Enso, n.d. Enocellin tehdas. Verkkosivu. Viitattu 23.2.2025.
<https://www.storaenso.com/fi-fi/about-stora-enso/stora-enso-locations/enocell-mill>

Thermo Fischer 2014. Measuring pH of Pure Water and Other Low Conductivity Waters. Application note 0005. Thermo Fischer Scientific Inc. <https://assets.fishersci.com/TFS-Assets/LSG/Application-Notes/AN-PHPURE-E-0914-RevA-WEB.pdf>

Villasana, Y., Moradi, N., Navas-Cardenas, C., Patience, G. S. 2021. Experimental methods in chemical engineering: pH. The Canadian Journal of Chemical Engineering 2022;100:1703–1717.

Walker, J.C.F. 2006. Primary Wood Processing. Principle and Practice. 2. painos. Dordrecht: Springer. ISBN-13: 978-1-4020-4393-2 (e-kirja).

Webster, J.G. & Halit, E. 2014. Measurement, instrumentation, and sensors handbook. Electromagnetic, optical, radiation, chemical, and biomedical measurement. 2. Painos. CRC Press. Taylor & Francis Group. ISBN-13: 978-1-4398-4893-7 (e-kirja).

YSI 2015. The pH Handbook. A practical guide to pH measurement. YSI - A Xylem brand. <https://www.yesi.com/download-ph-handbook>

LIITTEET

Liite 1. Standardit ja niiden eroavaisuudet

TAULUKKO 7. Paperin, pahvin ja massan vesiuutteen sähkönjohtavuuden ja pH-arvon määrittämiseen liittyvien standardien eroavaisuudet.

	ISO 6587 Paper, board, pulps - Determination of conductivity of aqueous extracts	ISO 6588-1 Paper, board, pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 1: Cold extraction	ISO 6588-2 Paper, board, pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 2: Hot extraction	ISO 29681 Paper, board, pulps - Determination of pH of salted water extracts	IEC 60554-2 Cellulosic papers for electrical purposes - Part 2: Methods of tests	IEC 60641-2 Pressboard and prepaper for electrical purposes - Part 2: Methods of tests
Käyttö ja soveltuvuus	Menetelmä on tarkoitettu kaikenlaisille paperille, pahville ja selluille, paitsi sähkökäyttöön tarkoitettuihin selluloosapaperille, jotka vaativat erityistä puhdistusta. Niille suositellaan standardia 60554-2.	Menetelmä on tarkoitettu kaikenlaisille paperille, pahville ja selluille. Puhdistus sellunäytteille menettelyn tarkkuus on huono ja paremmin tehdasolosuhteita vastaava tulokset saatiin ISO 29681:lla. Sähkökäyttöön tarkoitettuihin selluille menettelmää suositellaan IEC 60554-2.	Menetelmä on tarkoitettu kaikenlaisille paperille, pahville ja selluille. Puhdistus sellunäytteille menettelyn tarkkuus on huono ja paremmin tehdasolosuhteita vastaava tulokset saatiin ISO 29681:lla. Sähkökäyttöön tarkoitettuihin selluille menettelmää suositellaan IEC 60554-2.	Menetelmä on tarkoitettu kaikenlaisille paperille, pahville ja selluille, mutta erityisesti ensiökäyttöön tarkoitettuihin selluloosapaperille. Menetelmä antaa realistisemman pH-tuloksen tehtaan olosuhteisiin verrattuna kuin standardit ISO 6588-1 ja -2.	Sähkönjohtavuuden ja pH:n mittaamiseen. Menetelmä on tarkoitettu kaikenlaisille paperille, pahville ja selluille, mutta erityisesti ensiökäyttöön tarkoitettuihin selluloosapaperille.	Sähkönjohtavuuden ja pH:n mittaamiseen. Menetelmä on tarkoitettu kaikenlaisille paperille, pahville ja selluille, mutta erityisesti ensiökäyttöön tarkoitettuihin selluloosapaperille. Ei sovi laminoituihin materiaaleihin.
Menetelmän periaate	Näyte uutetaan kylmässä (20-25°C) tai kiehuvaan IV-vedessä 1h ajan. Johtokyky mitataan lämpötilassa 25±0,5°C.	Näyte uutetaan kylmässä IV-vedessä (20-25°C) 1h ajan. Uute suodatetaan ja siihen lisätään suolaliuosta, pH mitataan lämpötilassa 20-25°C.	Näyte uutetaan kiehuvaan IV-vedessä 1h ajan. Uute suodatetaan ja siihen lisätään suolaliuosta, pH mitataan lämpötilassa 20-25°C.	Näyte uutetaan KCl-liuoksessa 1h ajan joko lämpötilassa 20-25°C tai 90±5°C. Uute suodatetaan ja pH mitataan lämpötilassa 20-25°C.	Näyte uutetaan kiehuvaan vedessä (< 2,15/cm) 1h ajan. Sähkönjohtavuus ja pH mitataan lämpötilassa 20±0,5°C samasta uutteesta (tai lämpötilassa 20-25°C, jos lämpötilakompensointi on mahdollista).	Näyte uutetaan kiehuvaan vedessä (< 2,15/cm) 1h ajan. Sähkönjohtavuus ja pH mitataan lämpötilassa 20±0,5°C samasta uutteesta (tai lämpötilassa 20-25°C, jos lämpötilakompensointi on mahdollista).
Näytteen määrä per määrittys	Kuivaa näyettä 2±0,002g, 5mm x 5mm paloina.	Näyettä 2,0±0,1g, 1cm x 1cm paloina (ei tarvise olla kuivattu).	Näyettä 2,0±0,1g, 1cm x 1cm paloina (ei tarvise olla kuivattu).	Näyettä 2,0-2,2g, 1cm x 1cm paloina tai pienempiä. Pakkaus 0,3g/m.	Näyettä noin 5g, 1cm x 1cm paloina.	Näyettä (5±0,1)g, 1cm x 1cm paloina, pakkaus < 1mm.
Johtokykymittari	Musta Pt-elektrodi pinta-ala 1 cm ² , virhe alle 5%.	-	-	-	100 ml vettä, johtavuus < 0,2 mS/cm.	Elektrodi, joka pystyy mittaamaan 1 µS arvoinen asti 5% tarkkuudella.
pH-mittari	-	Lasit ja kalomeelit (Hg ₂ Cl ₂) elektrodi. Tarkkuus väh. pH 0,05.	Lasit ja kalomeelit (Hg ₂ Cl ₂) elektrodi. Tarkkuus väh. pH 0,05.	Elektrodi, jonka tarkkuus väh. pH 0,05.	Lasit ja kalomeelit (Hg ₂ Cl ₂) elektrodi. Herkkyys väh. pH 0,05.	Elektrodi, joka pystyy mittaamaan 1 V välillä 0-500 µS/cm ja 1% tarkkuudella.
Rinnakkaiset Nollamääritys	Varsinaisen näyte + 1 rinnakkainen. Sama proseduurit, mutta ilman näyettä.	Varsinaisen näyte + 1 rinnakkainen.	Varsinaisen näyte + 1 rinnakkainen.	Varsinaisen näyte + 1 rinnakkainen.	Varsinaisen näyte + 2 rinnakkaisia.	Varsinaisen näyte + 2 rinnakkaisia.
Tuloksen määrittys	Keskittämällä [mS/m] ja keksiväo rinnakkaisista 0,1 yksikön tarkkuudella. Rinnakkaiset eivät saa erota yli 0,2 yksikköä.	Keksiväo rinnakkaisista 0,1 yksikön tarkkuudella. Rinnakkaiset eivät saa erota yli 0,2 yksikköä.	Keksiväo rinnakkaisista 0,1 yksikön tarkkuudella. Rinnakkaiset eivät saa erota yli 0,2 yksikköä.	Keksiväo rinnakkaisista 0,1 yksikön tarkkuudella. Rinnakkaiset eivät saa erota yli 0,2 yksikköä.	Keskittämällä arvo kolmesta rinnakkaisesta. Myös kaksi muuta rinnakkaisista raportoidaan.	Keskittämällä arvo kolmesta rinnakkaisesta. Myös kaksi muuta rinnakkaisista raportoidaan.
Muuta	Mittausluoksesta vähennetään käytetyille pullolle määrätty nollatuus, joka määritetään samalla uuttoproseduurilla, mutta ilman näyettä.	Uuttamiseen ja suodatuksen jälkeen uutteeseen lisätään 2ml KCl-liuosta (1,0M) ennen pH:n mittausta. Tarkoituksena saavuttaa stabiilimpi ja tarkempi pH mittaus.	Uuttamiseen ja suodatuksen jälkeen uutteeseen lisätään 2ml KCl-liuosta (1,0M) ennen pH:n mittausta. Tarkoituksena saavuttaa stabiilimpi ja tarkempi pH mittaus.	-	Vähennetään käytetyille pullolle määrätty nollatuus, joka määritetään samalla uuttoproseduurilla, mutta ilman näyettä.	Vähennetään käytetyille pullolle määrätty nollatuus, joka määritetään samalla uuttoproseduurilla, mutta ilman näyettä.

pH-anturi: Inlab® Pure Pro-ISM -pH mittari, Order nro. 51344172

Puhdistus: Huuhto anturi UP-vedellä, joka mittauksen jälkeen. Älä pyyhi liinalla, jottei lasimembraani vaurioidu.

Säilytys: Lyhyt aikaisessa säilytyksessä pidä anturi sisemmässä elektrolyyttiliuoksessa (3M KCl), pH 4 tai pH 7 liuoksessa. Pitkäaikaisessa säilytyksessä pidä anturi sisemmässä elektrolyyttiliuoksessa (3M KCl), pH 4:ssa tai 0,1 M HCl. Pidä täyttöaukot suljettuna.

Huolto: Pidä elektrolyyttiliuosten määrä niin suurena, ettei se laske näytteen pinnan alapuolelle. Vaihda referenssielektrolyytit tietyin väliajoin, esimerkiksi kerran kuussa. Vältä kuplien joutumista anturiin.

Kalibrointi: Kalibroi pH-mittari päivittäin, kun teet mittauksia. Kalibrointi pitää suorittaa samalla tavalla kuin mittaukset (esim. sekoitus ja lämpötila). Käytä kolme pistettä kalibroinnissa pH 4, 7 ja 12. Kirjaa ylös slope%-arvo ja offset. Jos slope% on välillä 95–105 % ja offset 0–20 mV, kalibrointi on OK. Jos slope% on alle 95 % (ja offset yli 20 mV), anturi vaatii puhdistusta. Tallenna kalibrointi painamalla SAVE. Testaa mittarin toiminta kontrollilla. (Mettler Toledo 2016a; Mettler Toledo 2016b)

Johtokykyanturi: Inlab® 741-ISM, Order nro. 30014094

Puhdistus: Huuhtelee UP-vedellä, joka mittauksen jälkeen. Varmista että anturi on puhdas ennen varastointia. Vältä kosketusta mittapäähän. Älä käytä voimakkaita kemikaaleja tai hankaavia materiaaleja puhdistuksessa.

Säilytys: Lyhyt säilytys < 1 päivä: kuivassa tai UP-vedessä
Pitkä säilytys > 1 päivä: kuivassa

Verifiointi: Tehtaalla varmennettu kennovakio. Tarkkuus ± 2 %. Kennovakio voi muuttua ajan kuluessa. Verifioi tunnetulla standardilla tietyin väliajoin pitäisi olla ± 2 % sisällä. Verifioinnin voi suorittaa lämpötilakorjauksella tai ilman. Jos ilman, vertaa tulosta pullosta löytyvää lämpötilasteikon vastaavaan arvoon. Jos lämpötilakorjauksella (25 °C), vertaa suoraan pullon johtokykyyn.

Kalibrointi: Jos verifiointin tulos on ± 2 % ulkopuolella, anturi pitää kalibroida sopivalla kalibrointistandardilla. Kalibroinnin toisena pisteenä anturi käyttää nollaa, joka on pysyvästi ohjelmoitu mittariin. (Mettler Toledo 2022; Mettler Toledo 2016b)

Puhdasvesilaitteisto: Synergy Ultrapure (Type 1) water

Ylläpito: Laitteisto kierrättää automaattisesti vettä 2 h välein kolmen minuutin ajan, joten veden pitäisi pysyä puhtaana laitteen sisällä seistessakin. Kannattaa kuitenkin valuttaa jonkin verran vettä (esim. 500 ml) viemäriin ennen vedenottoa, jos edellisestä käyttökerrasta on aikaa. Vaihdeettavia osia laitteistossa ovat UV-lamppu, SynergyPak-patruuna ja loppufiltteri. Laitteisto ilmoittaa käyttöruudussa, kun UV-lamppu tai SynergyPak-patruuna vaatii vaihtoa. Loppufiltteri kannattaa vaihtaa samalla kuin SynergyPak-patruuna tai, jos laitteiston virtaus alkaa pienentyä. Syöttövesifiltteri kannattaa puhdistaa pari kertaa vuodessa tai tarvittaessa. (Millipore 2012)

TAULUKKO 8. Enocellin sellutehtaan arkkipaalin 14 1018 13233 sähkönjohtavuusmittauksien tulokset.

Pvm.	1. Rinnakkainen			2. Rinnakkainen			Tulos
	Pullo nro.	Nolla [$\mu\text{S/cm}$]	Mittaus [$\mu\text{S/cm}$]	Pullo nro.	Nolla [$\mu\text{S/cm}$]	Mittaus [$\mu\text{S/cm}$]	[mS/m]
Näyte: 14 1018 13233, kohta A							
31.10.2024	10	0,719	18,89	13	0,633	18,13	1,78
4.11.2024	10	0,550	18,04	13	0,568	18,05	1,75
11.11.2024	11	0,653	18,07	12	0,692	17,79	1,73
2.12.2024	1	0,626	18,08	2	0,608	18,34	1,76
Näyte: 14 1018 13233, kohta B							
4.11.2024	5	0,676	18,50	9	0,624	18,23	1,77
11.11.2024	7	0,642	19,70	8	0,659	19,61	1,90
Näyte: 14 1018 13233, kohta C							
31.10.2024	5	0,576	18,93	9	0,592	19,23	1,85
4.11.2024	1	0,616	18,87	2	0,631	18,95	1,83
11.11.2024	3	0,647	18,84	6	0,624	18,98	1,83
18.11.2024	11	0,698	19,03	12	0,647	18,91	1,83
2.12.2024	11	0,685	19,67	12	0,665	19,80	1,91
16.12.2024	3	0,717	19,94	6	0,663	19,71	1,91
Näyte: 14 1018 13233, kohta D							
4.11.2024	11	0,651	18,57	12	0,698	19,26	1,82
11.11.2024	10	0,736	19,99	13	0,698	20,05	1,93
Näyte: 14 1018 13233, kohta E							
31.10.2024	1	0,629	18,90	2	0,630	18,76	1,82
4.11.2024	7	0,596	19,45	8	0,582	19,18	1,87
11.11.2024	5	0,624	18,96	9	0,636	18,45	1,81
2.12.2024	7	0,544	18,99	8	0,657	19,44	1,86
Keltaisella on merkitty tilastollisessa tarkastelussa käytetyt tulokset.							

TAULUKKO 9. Enocellin sellutehtaan arkkipaalin 14 1018 15233 ja vanhennusnäytteen sähkönjohtavuusmittauksien tulokset.

Pvm.	1. Rinnakkainen			2. Rinnakkainen			Tulos
	Pullo nro.	Nolla [μS/cm]	Mittaus [μS/cm]	Pullo nro.	Nolla [μS/cm]	Mittaus [μS/cm]	[mS/m]
Näyte: 14 1018 15233, kohta A							
31.10.2024	11	0,630	16,22	12	0,629	16,29	1,56
6.11.2024	10	0,571	16,25	13	0,573	16,21	1,57
13.11.2024	11	0,621	17,04	12	0,633	16,69	1,62
20.11.2024	7	0,571	16,16	8	0,621	15,83	1,54
Näyte: 14 1018 15233, kohta B							
31.10.2024	7	0,635	16,00	8	0,662	15,94	1,53
6.11.2024	5	0,600	17,59	9	0,567	16,96	1,67
13.11.2024	7	0,645	16,48	8	0,612	16,72	1,60
20.11.2024	3	0,600	17,13	6	0,663	17,46	1,67
4.12.2024	10	0,596	17,59	13	0,608	17,81	1,71
18.12.2024	5	0,797	17,80	9	0,748	17,65	1,70
Näyte: 14 1018 15233, kohta C							
31.10.2024	3	0,667	16,53	6	0,638	16,36	1,58
6.11.2024	1	0,538	17,00	2	0,555	16,70	1,63
13.11.2024	3	0,613	17,13	6	0,602	16,71	1,63
20.11.2024	10	0,546	17,88	13	0,522	18,00	1,74
Vanhennusnäyte 18.10.2024 klo 14:00 UKP-ajo							
5.11.2024	3	0,549	16,64	6	0,561	16,67	1,61
12.11.2024	1	0,648	16,75	2	0,631	16,94	1,62
25.11.2024	7	0,630	16,22	8	0,587	16,37	1,57
2.12.2024	3	0,612	16,23	6	0,587	16,21	1,56
16.12.2024	10	0,764	16,70	13	0,650	16,57	1,59
Keltaisella on merkitty tilastollisessa tarkastelussa käytetyt tulokset.							

TAULUKKO 10. Enocellin sellutehtaan arkkipaalin 14 1028 0921 sähkönjohtavuusmittauksien tulokset.

Pvm.	1. Rinnakkainen			2. Rinnakkainen			Tulos
	Pullo nro.	Nolla [μS/cm]	Mittaus [μS/cm]	Pullo nro.	Nolla [μS/cm]	Mittaus [μS/cm]	[mS/m]
Näyte: 14 1028 0921, kohta A							
30.10.2024	7*	0,643*	66,54*	8*	0,634*	67,26*	6,63*
13.11.2024	10	0,732	83,48	13	0,663	82,63	8,24
20.11.2024	1	0,679	76,16	2	0,644	74,80	7,48
4.12.2024	5	0,638	81,52	9	0,608	81,31	8,08
Näyte: 14 1028 0921, kohta B							
30.10.2024	7*	0,643*	66,54*	8*	0,634*	67,26*	6,63*
13.11.2024	1	0,717	82,78	2	0,642	83,14	8,23
20.11.2024	5	0,630	80,84	9	0,603	80,45	8,00
4.12.2024	1	0,642	90,39	2	0,617	91,87	9,05
18.12.2024	1	0,690	86,56	2	0,607	84,92	8,51
Näyte: 14 1028 0921, kohta C							
30.10.2024	7*	0,643*	66,54*	8*	0,634*	67,26*	6,63*
13.11.2024	5	0,551	78,83	9	0,655	79,98	7,88
20.11.2024	11	0,591	80,88	12	0,610	81,29	8,05
4.12.2024	11	0,595	87,01	12	0,600	86,15	8,60
* Yksi ja sama mittaus, joka on esitetty jokaisen näytteenottokohdan ensimmäisenä. Näyte otettu paalista 14 1028 0921, mutta ei mistään tietyistä näytteenottopaikasta. Keltaisella on merkitty tilastollisessa tarkastelussa käytetyt tulokset.							

TAULUKKO 11. Imatran tutkimuskeskuksen sähkönjohtavuusmittauksien tulokset.

Pvm.	[mS/m]	Pvm.	[mS/m]	Pvm.	[mS/m]
Näyte: 14 1018 13233, kohta A		Näyte: 14 1018 15233, kohta A		Näyte: 14 1028 0921, kohta A	
4.11.2024	1,67	31.10.2024	1,55	28.10.2024	6,41*
11.11.2024	1,62	6.11.2024	1,50	13.11.2024	7,19
		13.11.2024	1,46	20.11.2024	7,37
		20.11.2024	-	4.12.2024	7,46
Näyte: 14 1018 13233, kohta B		Näyte: 14 1018 15233, kohta B		Näyte: 14 1028 0921, kohta B	
4.11.2024	1,77	31.10.2024	1,61	28.10.2024	6,41*
11.11.2024	1,72	6.11.2024	1,56	13.11.2024	7,54
		13.11.2024	1,60	20.11.2024	7,39
		20.11.2024	1,59	4.12.2024	8,70
		4.12.2024	1,67	18.12.2024	8,46
		18.12.2024	1,72		
Näyte: 14 1018 13233, kohta C		Näyte: 14 1018 15233, kohta C		Näyte: 14 1028 0921, kohta C	
4.11.2024	1,82	31.10.2024	1,55	28.10.2024	6,41*
11.11.2024	1,79	6.11.2024	1,61	13.11.2024	7,13
18.11.2024	1,84	13.11.2024	1,50	20.11.2024	7,68
2.12.2024	1,90	20.11.2024	1,53	4.12.2024	8,16
16.12.2024	2,00				
Näyte: 14 1018 13233, kohta D		Vanhennusnäyte 18.10.2024 klo 14:00		* Yksi ja sama mittaus, joka on esitetty jokaisen näytteenottokohdan ensimmäisenä. Näyte otettu paalista 14 1028 0921, mutta ei mistään tietystä näytteenotto-paikasta. Keltaisella on merkitty tilastollisessa tarkastelussa käytetyt tulokset.	
4.11.2024	1,85	18.10.2024	1,50		
11.11.2024	1,92	19.10.2024	1,51		
		20.10.2024	1,53		
Näyte: 14 1018 13233, kohta E		21.10.2024	1,49		
4.11.2024	1,54	31.10.2024	1,54		
11.11.2024	1,82	5.11.2024	1,71		
2.12.2024	1,87	15.11.2024	1,56		
		23.11.2024	1,55		
		30.11.2024	1,58		

TAULUKKO 12. Enocellin sellutehtaan arkkipaalin 14 1018 13233 pH-mittauksien tulokset.

	1. Rinnakkainen	2. Rinnakkainen	Tulos
Pvm.	pH	pH	pH
Näyte: 14 1018 1323 3, kohta A			
31.10.2024	7,02	6,93	6,98
4.11.2024	6,95	6,81	6,88
11.11.2024	6,83	6,72	6,78
2.12.2024	7,49	6,80	7,15
Näyte: 14 1018 1323 3, kohta B			
4.11.2024	6,71	6,74	6,73
11.11.2024	6,70	6,68	6,69
Näyte: 14 1018 1323 3, kohta C			
31.10.2024	6,96	6,94	6,95
4.11.2024	6,82	6,88	6,85
11.11.2024	6,66	6,73	6,70
18.11.2024	7,12	6,76	6,94
2.12.2024	7,48	7,00	7,24
16.12.2024	7,62	6,77	7,20
Näyte: 14 1018 1323 3, kohta D			
4.11.2024	6,82	6,88	6,85
11.11.2024	6,59	6,62	6,61
Näyte: 14 1018 1323 3, kohta E			
31.10.2024	7,26	7,09	7,18
4.11.2024	6,76	6,71	6,74
11.11.2024	6,63	6,64	6,64
2.12.2024	7,43	6,78	7,11
Keltaisella on merkitty tilastollisessa tarkastelussa käytetyt tulokset.			

TAULUKKO 13. Enocellin sellutehtaan arkipaalin 14 1018 15233 ja vanhennusnäytteen pH-mittauksien tulokset.

	1. Rinnakkainen	2. Rinnakkainen	Tulos
Pvm.	pH	pH	pH
Näyte: 14 1018 1523 3, kohta A			
31.10.2024	7,34	7,27	7,31
6.11.2024	7,49	7,20	7,35
13.11.2024	7,39	7,12	7,26
20.11.2024	7,82	7,38	7,60
Näyte: 14 1018 1523 3, kohta B			
31.10.2024	7,29	7,50	7,40
6.11.2024	7,11	7,11	7,11
13.11.2024	6,90	7,00	6,95
20.11.2024	7,09	7,07	7,08
4.12.2024	7,84	7,36	7,60
18.12.2024	7,40	7,69	7,55
Näyte: 14 1018 1523 3, kohta C			
31.10.2024	7,22	7,19	7,21
6.11.2024	7,14	7,17	7,16
13.11.2024	7,07	6,97	7,02
20.11.2024	7,19	7,12	7,16
Vanhennusnäyte 18.10.2024 klo 14:00 UKP-ajo			
5.11.2024	7,15	7,04	7,10
12.11.2024	6,71	6,73	6,72
25.11.2024	7,49	7,06	7,28
2.12.2024	7,60	7,15	7,38
16.12.2024	6,88	6,76	6,82
Keltaisella on merkitty tilastollisessa tarkastelussa käytetyt tulokset.			

TAULUKKO 14. Enocellin sellutehtaan arkkipaalin 14 1028 0921 pH-mittauksien tulokset.

	1. Rinnakkainen	2. Rinnakkainen	Tulos
Pvm.	pH	pH	pH
Näyte: 14 1028 0921, kohta A			
30.10.2024	5,57*	5,57*	5,57*
13.11.2024	5,42	5,29	5,36
20.11.2024	5,52	5,40	5,46
4.12.2024	5,39	5,32	5,36
Näyte: 14 1028 0921, kohta B			
30.10.2024	5,57*	5,57*	5,57*
13.11.2024	5,27	5,27	5,27
20.11.2024	5,47	5,31	5,39
4.12.2024	5,31	5,18	5,25
18.12.2024	5,25	5,22	5,24
Näyte: 14 1028 0921, kohta C			
30.10.2024	5,57*	5,57*	5,57*
13.11.2024	5,51	5,34	5,43
20.11.2024	5,30	5,30	5,30
4.12.2024	5,34	5,25	5,30
* Yksi ja sama mittaus, joka on esitetty jokaisen näytteenottokohdan ensimmäisenä. Näyte otettu paalista 14 1028 0921, mutta ei mistään tietyistä näytteenottoaikasta. Keltaisella on merkitty tilastollisessa tarkastelussa käytetyt tulokset.			

TAULUKKO 15. Imatran tutkimuskeskuksen pH-mittauksien tulokset.

Pvm.	pH	Pvm.	pH	Pvm.	pH
Näyte: 14 1018 13233, kohta A		Näyte: 14 1018 15233, kohta A		Näyte: 14 1028 0921, kohta A	
4.11.2024	6,6	31.10.2024	7,3	28.10.2024	5,4*
11.11.2024	6,8	6.11.2024	7,3	13.11.2024	5,3
2.12.2024	6,9	13.11.2024	7,4	20.11.2024	5,3
		20.11.2024	7,4	4.12.2024	5,3
Näyte: 14 1018 13233, kohta B		Näyte: 14 1018 15233, kohta B		Näyte: 14 1028 0921, kohta B	
4.11.2024	6,7	31.10.2024	7,2	28.10.2024	5,4*
11.11.2024	6,7	6.11.2024	7,2	13.11.2024	5,3
		13.11.2024	7,1	20.11.2024	5,3
		20.11.2024	7,4	4.12.2024	5,1
		4.12.2024	7,1	18.12.2024	5,1
		18.12.2024	7,0		
Näyte: 14 1018 13233, kohta C		Näyte: 14 1018 15233, kohta C		Näyte: 14 1028 0921, kohta C	
4.11.2024	6,5	31.10.2024	7,0	28.10.2024	5,4*
11.11.2024	6,7	6.11.2024	7,3	13.11.2024	5,3
18.11.2024	6,7	13.11.2024	7,1	20.11.2024	5,2
2.12.2024	6,8	20.11.2024	7,3	4.12.2024	5,2
16.12.2024	6,6				
Näyte: 14 1018 13233, kohta D		Vanhennusnäyte 18.10.2024 klo 14:00		* Yksi ja sama mittaus, joka on esitetty jokaisen näytteenottokohdan ensimmäisenä. Näyte otettu paalista 14 1028 0921, mutta ei mistään tietystä näytteenotto-paikasta. Keltaisella on merkitty tilastollisessa tarkastelussa käytetyt tulokset.	
4.11.2024	6,7	18.10.2024	7,1		
11.11.2024	6,6	19.10.2024	7,0		
		20.10.2024	6,8		
Näyte: 14 1018 13233, kohta E		21.10.2024	6,8		
		31.10.2024	6,7		
4.11.2024	6,6	5.11.2024	6,7		
11.11.2024	6,5	15.11.2024	6,8		
2.12.2024	6,7	23.11.2024	6,6		
		30.11.2024	6,9		