

Matias Kamrat

Näytteen sekoitusmenetelmän vaikutus laboratoriorefraktometrin mittaustulokseen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kone- ja tuotantotekniikka

Insinöörytyö

14.9.2017

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Matias Kamrat Näytteen sekoitusmenetelmän vaikutus laboratoriorefraktometrin mittaustulokseen 53 sivua + 1 liitettä 14.9.2017
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kone- ja tuotantotekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Tuotesuunnittelu
Ohjaajat	Yliopettaja Jyrki Kullaa Toimitusjohtaja Juha Jääskeläinen
<p>Tämä insinööri työ tehtiin Janesko Oy:lle. Työn tarkoituksena oli perehtyä prosessiteollisuuden mittalaitteena käytettävän refraktometrin toimintaperiaatteeseen ja mittauksen oikeellisuuteen vaikuttaviin tekijöihin pieniä näytemääriä mitattaessa sekä tutkia, miten mitattavan näytteen sekoitusmenetelmä vaikuttaa mittalaitteen mittaustuloksiin.</p> <p>Kokeellisessa osassa mitattiin refraktometrillä laboratoriossa neljää erilaista näytettä kolmella erilaisella sekoitustavalla. Tarkoituksena oli havainnoida sekoituksen vaikutusta mittaustuloksiin sekä löytää optimaalinen mittaushetki, jolloin lämpötila on tasaantunut ja mittaustulos luotettava.</p> <p>Mitattaessa laboratoriossa optisella mittalaitteella pieniä näytemääriä prosessiteollisuuden liuoksista on näytteen sekoituksella tärkeä rooli. Jos näyte ei pysy tasalaatuisena, antaa mittaus epäluotettavia tuloksia. Nämä voivat johtua kiintoaineen sedimentoitumisesta tai vierasaineen kerrostumisesta mittapinnalle, lämpötilan tasaantumattomuudesta, emulsioiden öljyn erottumisesta eri faasiin tai pintapotentialiaalisia ominaisuuksia omaavien aineiden konsentroitumisesta näytekammioiden pinoille. Näiden ilmiöiden vähentämiseksi oli Janesko Oy kehittänyt uuden näytesekoittimen, ja sitä verrattiin työssä vanhaan sekoittintyyppiin ja mittaukseen ilman näytteen sekoitusta.</p> <p>Työn tuloksena löydettiin sopiva mittaushetki, jolloin näytteen lämpötila on tasaantunut riittävästi. Lisäksi havaittiin näytteen sekoitusmenetelmällä olevan vaikutusta mittalukeman muuttumiseen ajan suhteen mitattaessa selluteollisuuden näytteitä. Uuden näytesekoittimen havaittiin pitävän nämä näytteet tasalaatuisina ja näin lisäävän huomattavasti näytteiden optisten mittausten luotettavuutta.</p>	
Avainsanat	Sekoitus, refraktometri, taitekerroin, optinen mittaus

Author Title Number of Pages Date	Matias Kamrat Effect of the Sample Mixing Method on the Measurement Result of a Laboratory Refractometer 53 pages + 1 appendix 14 September 2017
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Mechanical Engineering
Specialisation option	Product Design
Instructors	Jyrki Kullaa, Principal Lecturer Juha Jääskeläinen, Managing Director
<p>This Bachelors' thesis was assigned by Janesko Oy. The thesis had three objectives. Firstly, to become familiar with the operating principle of a refractometer, which is a measurement device used in the process industry. Secondly, to learn about the factors affecting the measurement while measuring small sample volumes. Thirdly, to research how sample mixing affects the measurement results of the refractometer.</p> <p>In the empirical part of the thesis, four different samples were measured with three different mixing methods. The objective was to observe the effect of mixing on the measurement readings and to find the optimal measurement time at which the temperature has stabilized and the measurement is reliable.</p> <p>Sample mixing has an important role in measuring small volumes of process industry samples in a laboratory with optical instruments. If the sample does not remain homogenous, the measurement is not reliable due to several factors such as solids forming sediment or foreign material deposition on the measuring surface, temperature not being even, in emulsion-type samples oil differentiating to another phase or samples having surface-potential properties concentrating on surfaces of the measuring chamber. To prevent these effects, Janesko Oy had developed a new sample mixer, which in this thesis was compared to the old sample mixer and to a measurement with no sample mixing.</p> <p>As a result, a measurement time was discovered at which the temperature of the sample has stabilized well enough. When measuring samples from pulp industry, it was found out that the sample mixing method has an effect on the measurement reading with respect to time. The new mixing method was found to keep these samples homogenous thus improve the reliability of the measurements.</p>	
Keywords	Sample mixing, refractometer, refractive index, optical measurement

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Taitekerroin	2
2.1	Valon nopeus väliaineessa	2
2.2	Taitekertoimen määritelmä	3
2.3	Snellin laki ja kokonaisheijastuksen rajakulma	7
2.4	Taitekertoimen mittaaminen	9
2.5	Taitekertoimeen vaikuttavia tekijöitä	10
2.5.1	Väliaine	10
2.5.2	Konsentraatio	10
2.5.3	Dispersio	11
2.5.4	Lämpötila ja lämpölaajeneminen	12
3	Refraktometri	13
3.1	Refraktometrin komponentit	13
3.1.1	Valonlähde	13
3.1.2	Mittaprisma	15
3.1.3	Optinen järjestelmä	15
3.1.4	Laskentayksikkö	17
3.2	Kalibrointi	17
3.3	Mittaukseen vaikuttavia tekijöitä	17
3.3.1	Virtaus ja pyörre	18
3.3.2	Pintailmiöt	18
3.3.3	Erottuminen	18
3.3.4	Sedimentoituminen	18
3.3.5	Lämpötilajakauma	19
4	Refraktometrin laitekokonaisuus laboratoriokäytössä	20
4.1	Prosessirefraktometri	23
4.2	Laboratoriokyvetti	23
4.3	Näytesekoitin	25
5	Uuden näytesekoittimen prototyyppi	27
5.1	Taustaa uuden sekoittimen tarpeelle	27

5.2	Toimintaperiaate	27
5.3	Prototyyppi	29
6	Mittaukset	32
6.1	Mittausten tavoitteet	32
6.1.1	Lämpötilan tasaantuminen	32
6.1.2	Pintailmiöt	32
6.1.3	Sedimentoituminen	33
6.2	Mittausmenetelmä	33
6.3	Mittauslaitteisto	34
6.4	Mittausten suorittaminen	36
6.4.1	Vesi	36
6.4.2	Sokeriliuos	36
6.4.3	Puskumassanäytteet	38
7	Tulokset	40
7.1	Vesi	40
7.2	Sokeriliuos	42
7.3	Koivusellun puskumassa	45
7.4	Havusellun puskumassa	47
8	Päätelmät	51
8.1	Lämpötilan tasaantuminen ja lämpötilakompensaatio	51
8.2	Sokeriliuoksen mittaukset	51
8.3	Selluteollisuuden näytteiden mittaukset	52
9	Yhteenveto	53
	Lähteet	54
	Liitteet	
	Liite 1. Mittaustulokset	

Lyhenteet

- CCD *Charge-Coupled Device*. Elektroninen valoherkkä kenno, jonka valoherkät, hyvin tiheästi sijoitetut fotodiodit muodostavat kennolle suunnattun valon intensiteettiä vastaavan digitaalisen signaalin.
- LED *Light-Emitting Diode*, hohtodiodi. Puolijohdekomponentti, säteilee valoa johdettaessa sähkövirta sen lävitse.

1 Johdanto

Tämä insinööri työ on tehty Janesko Oy:n toimeksiannosta. Janesko Oy on prosessiteollisuuden mittalaitteiden suunnitteluun ja tuotekehitykseen erikoistunut yritys.

Janesko Oy on osa K-Patents -konsernia. Konserni suunnittelee, valmistaa, markkinoi ja huoltaa erilaisia prosessinesteitä analysoivia mittalaitteita, lähinnä taitekerroinmittaukseen perustuvia mittalaitteita, refraktometrejä. K-Patents on alansa teknologia- ja markkinajohtaja maailmassa. Konserniin kuuluvat Janesko Oy:n lisäksi mittalaitteita valmistava K-Patents Oy sekä myyntikonttorit Yhdysvalloissa ja Kiinassa. Janesko Oy ja K-Patents Oy sijaitsevat Vantaan Pakkalassa. [1.]

K-Patents Oy perustettiin vuonna 1978 ja se suunnitteli pian digitaaliseen kameraan perustuvan optisen mittalaitteen ja loi näin ensimmäisen oikeasti digitaalisen refraktometrin. Mittalaitteiden suunnitteluun keskittynyt Janesko Oy eriytyi omaksi yrityksekseen vuonna 1988 jatkaen K-Patents Oy:n valmistamien laitteiden suunnittelua ja tuotekehitystä. [1.]

Tässä työssä perehdytään prosessiteollisuuden mittalaitteena käytetyn refraktometrin toimintaperiaatteeseen sekä erilaisiin taitekertoimen mittaukseen vaikuttaviin tekijöihin ja ilmiöihin. Refraktometriä laboratoriokäyttöön varusteltuna käytettäessä oli havaittu näytteen tasalaatuisuuden säilyttämiseen liittyviä ongelmia ja niitä korjaamaan oli suunniteltu uusi näytesekoitin. Työssä tutkitaan näytteen sekoittamisen vaikutusta refraktometrin mittaustuloksiin pieniä näytemääriä mitattaessa. Vaikutusta tutkitaan kokeellisesti mittaamalla laboratoriovarustellulla refraktometrillä erilaisia näytteitä eri sekoitusmenetelmiä käyttäen.

2 Taitekerroin

Soudettaessa tynellä järvellä huomataan, että katsottaessa airoa, jonka lapa on vedenpinnan alla, airon varsi ei näytäkään suoralta, vaan varressa vaikuttaisi pinnan kohdalla olevan taite. Airo näyttää taittuvan siten, että lavan kärki on lähempänä vedenpintaa kuin pitäisi. Merelle soutamaan siirryttäessä huomataan varren taitteen näyttävän erilaiselta, jyrkemmältä. Airon lapa näyttää merivedessä olevan lähempänä pintaa kuin järivedessä. [2.]

Tämä optinen ilmiö johtuu valon taitumisesta ilman ja veden rajapinnassa sekä meriveden suolakonsentraation vaikutuksesta valonsäteiden taittumiskulmaan. Nesteiden konsentraation havaitseminen tämän taittumisen perusteella on ollut tunnettua jo antiikin aikana. Matemaattisen mallin tästä ilmiöstä muotoili ensimmäisenä Ibn Sahl vuonna 984. Malli ei ollut tunnettu Euroopassa, ja yleensä ilmiön löytäjänä pidetään hollantilais-ta matemaatikkoa Willebrod Snelliusta, joka julkaisi taittumisen lakinsa vuonna 1621. [2.]

Luvun kappaleissa syvennytään ilmiöön tarkemmin ja käydään läpi taitekertoimen käytön konsentraation mittauksessa liittyvät fysikaaliset ilmiöt.

2.1 Valon nopeus väliaineessa

Arkipäiväisessä elämässä vaikuttaa, että valo liikkuu äärettömällä nopeudella. Esimerkiksi kaukaisen ilotulitusraketin välähdys vaikuttaa näkyvän välittömästi vaikka ääni kuuluukin selvästi viivästyneenä. Pitkään ajateltiinkin, että valo siirtyy välittömästi, eli etenee äärettömällä nopeudella. Tällä kannalla olivat myös Descartes ja Aristoteles, joka tosin kirjoituksissaan osoitti kannalleen tiettyä epävarmuutta. Ilotulitteen näkemisen perusteellahan ei voida sanoa valon etenemisnopeudesta muuta kuin, että se on huomattavasti äänennopeutta suurempi. [3.]

Tiedemiehet ovat tehneet ajan saatossa monenlaisia koejärjestelyjä valonnopeuden mittaamiseksi, ja nykyisten mittaustulosten mukaan valonnopeus tyhjiössä, merkitään tunnuksella c , on:

$$c = 2,997\,9246 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Valoa on kautta historian pidetty luonteeltaan valonlähteen lähettämien valopartikkelien, fotonien, virtana. Valon luonne aaltoliikkeenä alkoi paljastua 1600-luvun puolivälissä ja tämä vahvistuikin vallitsevaksi käsitykseksi 1800-luvun lopulla Heinrich Herzin kokeellisen työn tuloksena. Tieteen nykykäsitys valon luonteesta on dualistinen, osa valon käyttäytymisestä on selitettävissä aaltoluonteen perusteella ja osa fotonien, valohiukkasten virtana. Käsitykset eivät ole toisensa poissulkevia, vaan rinnakkaisia toisilleen [4]. Valon etenemisen kuvaamiseen aaltomalli on sopivin, joten tässä työssä valoa käsitellään vain tämän mallin pohjalta.

Valonsäde, kuten muutkin sähkömagneettiset aallot syntyvät sähkövarauksen värähdellessä. Tyhjiössä valoalto liikkuu valonnopeudella c . Aallon osuessa väliaineen atomiin sen energia absorboituu ja atomin elektronit virittyvät värähtelyliikkeeseen. Jos säteen värähtelytaajuus ei vastaa atomin elektronien resonanssitaajuutta, niin energia välittyy eteenpäin sähkömagneettisena aaltona. Tällä uudella sähkömagneettisella aallolla on sama taajuus kuin alkuperäisellä aallolla ja myös se liikkuu väliaineen atomien välisessä tyhjiössä nopeudella c . Osuessaan taas seuraavaan atomiin energia ensin absorboituu ja uudelleen emittoituu. Tätä jatkuu kunnes aalto on tunkeutunut ja sen energia siirtynyt väliaineen läpi. [5.]

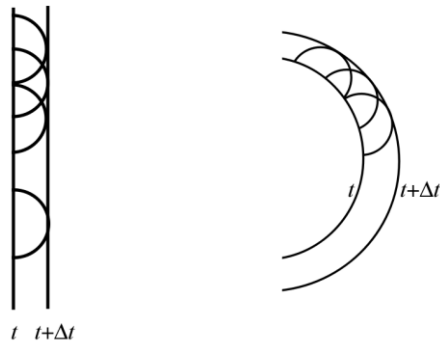
Sähkömagneettinen aalto siis liikkuu atomien välisessä tilassa valonnopeudella, mutta absorboituminen ja uudelleen emittoituminen aiheuttavat viivettä aallon liikkeeseen ja näin hidastavat aallon liikettä väliaineessa. [5.]

Kaikilla aaltoliikkeillä etenemisnopeus riippuu väliaineen ominaisuuksista. Väliaineen ominaisuutta hidastaa valon nopeutta kutsutaan optiseksi tiheydeksi. Optinen tiheys ei ole sama kuin aineen fysikaalinen tiheys. Kun fysikaalinen tiheys viittaa massan ja tilavuuden suhteeseen, niin optinen tiheys viittaa aineen hiukkasten taipumukseen hidastaa valon aallonpituusalueen sähkömagneettisen aaltoliikkeen nopeutta. Mitä suurempi optinen tiheys aineella on, sitä hitaammin valonsäde kulkee sen lävitse. [5.]

2.2 Taitekertoimen määritelmä

Aaltoliikkeen etenemistä kuvataan usein aaltorintamina. Rintaman muodostaa aaltoliikkeen niiden vierekkäisten pisteiden joukko, joissa värähtelyn aaltoliike on samassa vaiheessa. Esimerkiksi kivenheiton vedenpintaan aiheuttamien renkaiden huiput ovat

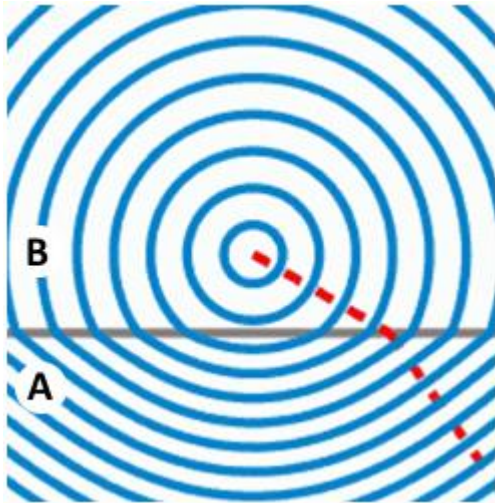
eteneviä aaltorintamia. Hollantilainen Christiaan Huygens tutki aaltorintamien etenemistä ja julkaisi sitä kuvaavan periaatteensa vuonna 1678. Sen mukaan aaltorintaman jokaista pistettä voidaan pitää uuden aallokkeen pistemäisenä lähteenä. Aaltorintama etenee näiden uusien aallokkeiden muodostamalle tangentille. Periaatetta on havainnollistettu kuvassa 1: aaltorintamaan ajanhetkellä t on piirretty yksittäisistä pisteistä lähtevät uudet aallokkeet etäisyydellä $r = v\Delta t$. Pisteitä tihentämällä aallokkeiden muodostama tangentti kuvaa aaltorintaman paikkaa ajanhetkellä $t + \Delta t$. Aaltorintaman muoto voi olla esimerkiksi tasomainen tai pistemäisen lähteen muodostama kaari. [4.]



Kuva 1. Huygensin periaate

Käsiteltäessä valon etenemissuuntaa puhutaan useammin valonsäteestä kuin etenevistä aaltorintamista. Aaltoliikkeen näkökulmasta valonsäde on kuvitteellinen viiva, jota pitkin valoalto etenee. Säde on siis aaltorintaman normaalin suuntainen. [4.]

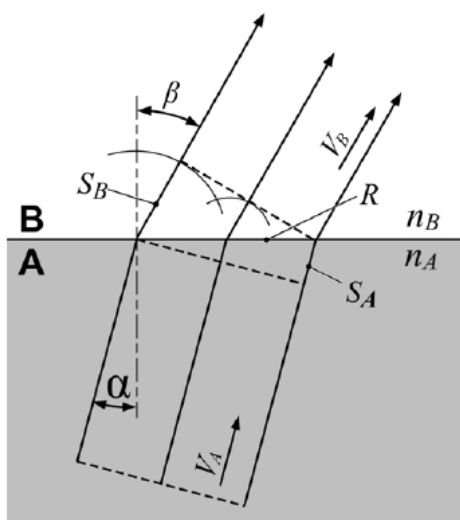
Tarkastellaan lähemmin, mitä tapahtuu valon läpäistessä kahden aineen rajapinnan, kun optiset tiheydet ovat erisuuruiset. Tällöin valon etenemisnopeus rajapinnassa muuttuu. Havainnollistetaan tapahtumaa kuvassa 2, jossa pistemäinen valonlähde lähettää valoa, joka läpäisee rajapinnan optisesti harvemmasta aineesta B optisesti tiheämpään aineeseen A.



Kuva 2. Valon käyttäytyminen rajapinnassa

Kuvan 2 ympyränkaaret kuvaavat aaltoliikkeen aaltorintamia yhdellä ajanhetkellä. Valon aaltorintamien etenemisnopeus aineessa A on hitaampi kuin aineessa B. Jotta aaltorintamat pysyisivät yhtenäisinä, on rintaman etenemissuunnan muututtava rajapinnassa. Yksittäisen valonsäteen käyttäytymistä esittävän punaisen katkoviivan suunta muuttuu aineiden rajapinnassa eli säde *taittuu*. Kuten kuvasta voidaan päätellä, taittumista ei tapahdu säteen läpäistessä rajapinnan kohtisuorassa ja toisaalta taas taittuminen on voimakkaampaa kohtauskulman ollessa suurempi. [4.]

Tutustutaan tasomaisen aaltorintaman käyttäytymiseen rajapinnassa kuvan 3 avulla käyttäen apuna aiemmin mainittua Huygensin periaatetta.



Kuva 3. Aaltorintaman suunnan muuttuminen rajapinnassa [2]

Kun aaltorintama samansuuntaisia valonsäteitä, merkitty kuvassa katkoviivalla, läpäisee aineiden rajapinnan R optisesti tiheämmästä aineesta (A) optisesti harvempaan aineeseen (B) kulmassa α , toinen reuna aaltorintamasta saavuttaa rajapinnan toista reunaa aiemmin. Koska aine A on optisesti tiheämpi eli valon nopeus siinä on matalampi kuin aineessa B, kulkee aaltorintama vasemmassa reunassa samassa ajassa pidemmän matkan (S_B) kuin oikeassa reunassa (S_A). Tämä etenemismatkojen ero pakottaa aaltorintaman muuttamaan suuntaansa rajapinnassa. Koska valonsäde on rintaman normaalin suuntainen, niin myös säde muuttaa rajapinnassa suuntaansa. [2.]

Etäisyydet S_A ja S_B ovat verrannolliset etenemisnopeuksiin väliaineissa:

$$\frac{S_B}{S_A} = \frac{v_B}{v_A} = n, \quad v_B > v_A$$

Optiikassa väliaineen taitekerroin n on yksikötön suure, joka kertoo miten valo etenee väliaineen läpi. Se määritellään kaavalla

$$n = \frac{c}{v}$$

jossa c on valon nopeus tyhjiössä ja v kyseisessä väliaineessa. Aineen taitekertoimen ollessa kääntäen verrannollinen valon nopeuteen kyseisessä aineessa, niin se, nimensä mukaisesti, kuvastaa aineen kykyä taittaa valonsäteitä rajapinnassa. Taitekertoimen mittaaminen on siis valonnopeuden mittaamista väliaineessa. [2.]

Taulukossa 1 on esitetty joitain tyypillisiä taitekertoimen arvoja. Esimerkiksi veden taitekerroin 1,333 merkitsee sitä, että tyhjiössä valo etenee veteen verrattuna 1,333-kertaisella nopeudella. Arvot on ilmoitettu natriumkeltaiselle valolle, jonka aallonpituus λ on 589 nm. Aiheeseen palataan tarkemmin työn myöhemmässä vaiheessa. [4.]

Taulukko 1. Tyypillisiä taitekertoimen arvoja natriumkeltaiselle valolle ($\lambda_0 = 589 \text{ nm}$) [4]

Väliaine	Taitekerroin, n
Ilma	1,000 293
Vesi	1,333
Etanoli	1,36
Glyseriini	1,473
Kruunulasi	1,52
Kvartsi	1,544
Zirkon	1,923
Timantti	2,417

Kahdelle taitekertoimelle voidaan kirjoittaa suhde seuraavasti:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{c/v_A}{c/v_B} = \frac{v_B}{v_A} = n$$

Tämä yhteys mahdollistaa taitekertoimen mittaamiseen käytettävän mittalaitteen valmistamisen siten, että referenssimateriaalina käytetään taitekertoimeltaan tunnettua lasimateriaalia tyhjiön sijaan. [2.]

2.3 Snellin laki ja kokonaisheijastuksen rajakulma

Tarkastellaan tasossa säteen kulkua rajapinnan läpi. Kokeellisesti on selvitetty, että vain yhtä aallonpituutta sisältävällä i. monokromaattisella valolla ja annetulla kahdella materiaalilla a ja b , rajapinnan eri puolilla pätee seuraavasti:

$$\frac{\sin \theta_a}{\sin \theta_b} = \frac{n_b}{n_a}$$

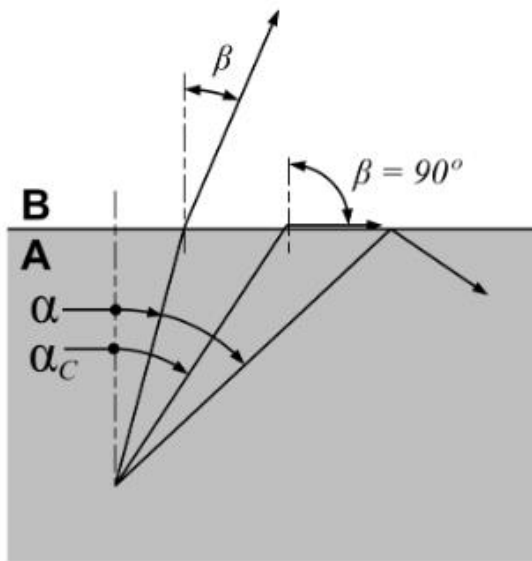
jossa θ_a ja θ_b ovat normaalista mitatut tulo- ja taittumiskulmat ja n_a ja n_b ovat aineiden taitekertoimet. Yhtälö voidaan myös kirjoittaa muodossa

$$n_a \sin \theta_a = n_b \sin \theta_b$$

jota yleisesti kutsutaan taittumisen laiksi tai Snellin laiksi tanskalaisen Willebrord Snellin (1591–1626) mukaan. Lain mukaan siis säde, joka tulee matalamman taitekertoimen omaavasta aineesta korkeamman taitekertoimen omaavaan, taittuu lähemmäksi

rajapinnan normaalia, ja säde joka tulee korkeamman taitekertoimen omaavasta aineesta, taittuu kauemmaksi normaalista. Kohtisuoraan tuleva säde ei taitu rajapinnassa lainkaan. [4.]

Valonsäteen tullessa korkeamman taitekertoimen omaavasta aineesta on taittumiskulma aina tulokulmaa suurempi. Tulokulman α kasvaessa saavutetaan tilanne jossa Snellin laki antaa taittumiskulmaksi 90° astetta, eli valonsäde taittuu kulkemaan pitkin aineiden rajapintaa kuvan 4 mukaisesti. [4.]



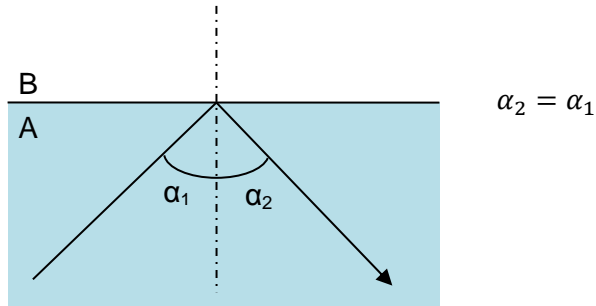
Kuva 4. Valonsäteen taittuminen, kokonaisheijastuksen rajakulma ja kokonaisheijastus optisesti tiheimmän aineen A ja harvemman aineen B rajapinnassa [2].

Tulokulmaa α_c , josta säde taittuu rajapinnan suuntaiseksi, kutsutaan *kokonaisheijastuksen rajakulmaksi*. Koska $\sin \beta$ tuolle kulmalle on 1, niin tulokulma α_c voidaan laskea kaavasta

$$\sin \alpha_c = \frac{n_B}{n_A}$$

Tätä tulokulmaa suuremmilla kulmilla valonsäde ei läpäise rajapintaa ollenkaan, vaan heijastuu täysin. Ilmiöstä käytetään nimitystä *kokonaisheijastus*. [4.]

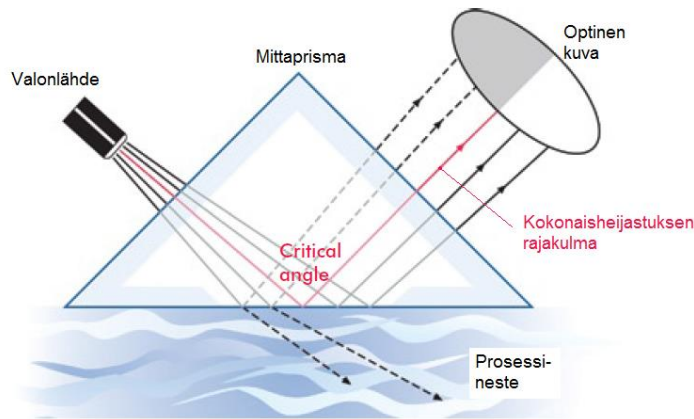
Kokonaisheijastuksessa heijastuneen säteen suuntakulma α_2 rajapinnan normaaliin nähden on yhtä suuri kuin säteen tulokulma α_1 . Asia on havainnollistettu kuvassa 5. [4.]



Kuva 5. Kokonaisheijastuksen suuntakulma.

2.4 Taitekertoimen mittaaminen

Kuvassa 6 esitellään taitekertoimen mittausperiaatetta. Mittaus perustuu valon taittumiin ja kokonaisheijastumiseen taitekertoimeltaan tunnetun mittaprisman ja mitattavan aineen, esimerkiksi prosessinesteen, välisessä rajapinnassa. Mittauksessa mittaprismaan tuodaan tasainen jakauma eri tulokulmissa olevia samanintensiteettisiä valonsäteitä. Tulokulmien vaihteluväli on valittu käytettävän mittaprisman materiaalin ja mitattavan aineen ominaisuuksien mukaan. Prismän ja mitattavan aineen rajapinnassa osa valonsäteistä taittuu mitattavaan aineeseen ja osa kokonaisheijastuu takaisin mittaprismaan. Kokonaisheijastus tapahtuu rajakulmaa suuremmilla tulokulmilla, eli heijastuksessa on valikoima valonsäteitä, joiden kulma on kokonaisheijastuksen rajakulmaa suurempi. [6.]



Kuva 6. Taitekertoimen mittausperiaate [6]

Sädekimpusta muodostetaan optisen järjestelmän avulla kuva, josta luetaan kokonaisheijastuksen rajakulman suuruus, joka on siis riippuvainen mitattavan aineen taitekertoimesta.

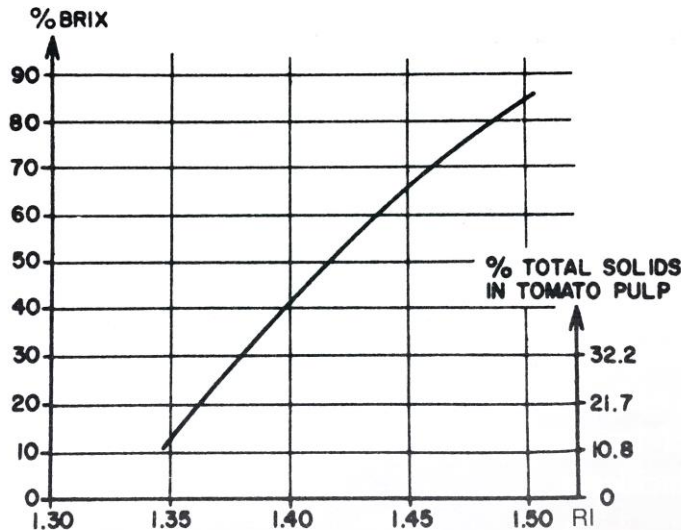
2.5 Taitekertoimeen vaikuttavia tekijöitä

2.5.1 Väliaine

Kuten kappaleessa 2.1 kerrottiin, valon nopeus väliaineessa, joka siis määrittää taitekertoimen, riippuu väliaineen atomaarisesta rakenteesta. Kappaleen 2.2 taulukon 1 mukaisesti eri väliaineilla on siis eri taitekertoimet.

2.5.2 Konsentraatio

Nesteeseen liuenneen aineen pitoisuus, eli *konsentraatio* vaikuttaa nesteen taitekertoimeen siten, että yleensä konsentraation kasvaessa aineen taitekerroin kasvaa lähes lineaarisesti. Taitekertoimen muutoksen jyrkkyys ja lineaarisuus riippuu sekä liuottimena toimivasta nesteestä että liuenneesta aineesta. Esimerkkinä konsentraation vaikutuksesta taitekertoimeen on kuvassa 7 esitetty brix-asteikon ja liuoksen taitekertoimen suhde. Brix-asteikko on yleisesti käytössä sokeri- ja juomateollisuudessa. Brix kuvaa vesiliuoksen sokeripitoisuutta massaprosenttina, eli 30 % Bx liuoksessa on 30 g sokeria 100 g vettä kohden. [7.]



Kuva 7. Brix-asteikko, eli veteen liunneen sokerin massakonsentraation suhde taitekertoimeen. Taitekerroin kasvaa lähes lineaarisesti konsentraation kasvaessa. [7.]

Nesteeseen liuenneiden kiintoaineiden nestekonsentraation osalta on huomioitava, että liukenematon kiintoaine, eli nesteen seassa olevat partikkelit eivät vaikuta nesteen taitekertoimeen. Mitattaessa taitekertoimen perusteella liuoksia, joissa kaikki kiintoaine ei ole liennut saadaan tuloksena nesteeseen liunneen kiintoaineen pitoisuus. [8.]

2.5.3 Dispersio

Ilmiötä, jossa aaltoliikkeen aallonpituus vaikuttaa aaltoliikkeen etenemisnopeuteen väliaineessa, kutsutaan dispersioksi. Optiikassa tämä tarkoittaa sitä, että väliaineen taitekerroin n ei ole vakio, vaan riippuu valon aallonpituudesta λ eli väristä. Läpäistessään aineiden rajapinnan valkoinen valo, joka sisältää kaikkia aallonpituuksia, hajoaa värien spektriiksi. Eri värit taittuvat eri kulmissa siten, että violetti taittuu eniten ja punainen vähiten. Näin käy esimerkiksi prismassa tai auringonvalon taittuessa vesipisaroissa sateenkaareksi. Dispersion vuoksi aineiden taitekerrointen arvot annetaan yleensä monokromaattiselle valolle tietyllä aallonpituudella kuten kappaleessa 2.2 kerrottiin. Yleisimmin käytetään ns. natriumkeltaista valoa ($\lambda = 589 \text{ nm}$). Dispersion vaikutus taitekertoimeen ei ole vakio, vaan se vaihtelee ainekohtaisesti. [4.]

2.5.4 Lämpötila ja lämpölaajeneminen

Useimmat materiaalit laajenevat lämmitessään. Lämpölaajeneminen vaikuttaa taitekertoimeen. Aineen atomien siirtyessä kauemmas toisistaan valonsäteen matkalla olevia, liikettä hidastavia atomeja on harvemmassa ja valo pääsee liikkumaan väliaineessa nopeammin, eli taitekerroin pienenee. Yleensä taitekerroin on siis käänteisesti verrannollinen lämpötilaan. Lämpötila on olennainen refraktometrin konsentraatiomittauksen tarkkuuteen vaikuttava tekijä. Tyypillisesti asteen lämpötilanmuutos vaikuttaa taitekertoimeen n. 0,0002 yksikön verran, joka konsentraation mittauksessa on luokkaa 0,1 massa-% [9]. Lämpötilan vaikutus otetaan huomioon suunnitteleamalla mittalaite siten, että kaikki mittaukseen osallistuvat komponentit ovat tarkasti samassa lämpötilassa näytteen kanssa. Lisäksi näytteen lämpötila mitataan tarkasti ja laskennallinen mittaustulos sovitetaan tämän lämpötilan mukaan. [8.]

3 Refraktometri

Näytteen taitekertoimen määrittävää laitetta kutsutaan refraktometriksi. Ensimmäisen refraktometrin kehitti Ernst Abbe vuonna 1874. [10.]

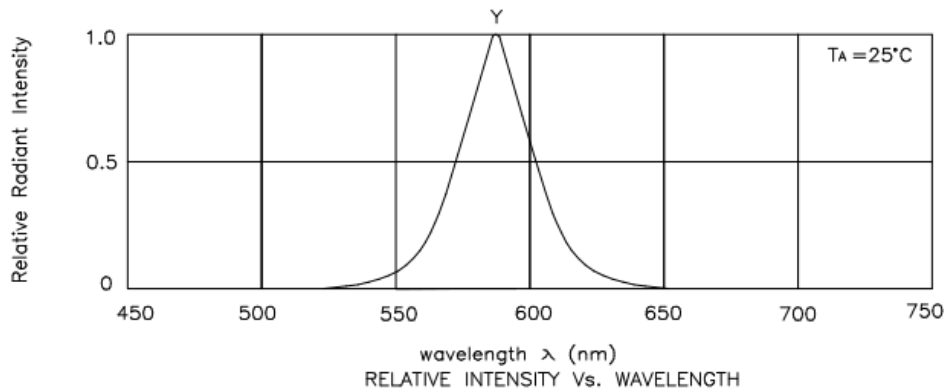
Aineen taitekertoimeen vaikuttaa useita tekijöitä. Tunnettaessa niistä tarpeeksi monta, voidaan taitekerrointa käyttää aineen jonkin ominaisuuden mittaamiseen [8]. Esimerkkinä kappaleessa 2 mainittu veden suolakonsentraatio. Tässä kappaleessa käsitellään tekniikkaa ja oleellisia komponentteja, joita refraktometrissä käytetään taitekertoimen mittaukseen. Lisäksi käydään läpi erilaisia tekijöitä, jotka vaikeuttavat refraktometrillä mittaamista tai vääristävät mittaustulosta.

3.1 Refraktometrin komponentit

3.1.1 Valonlähde

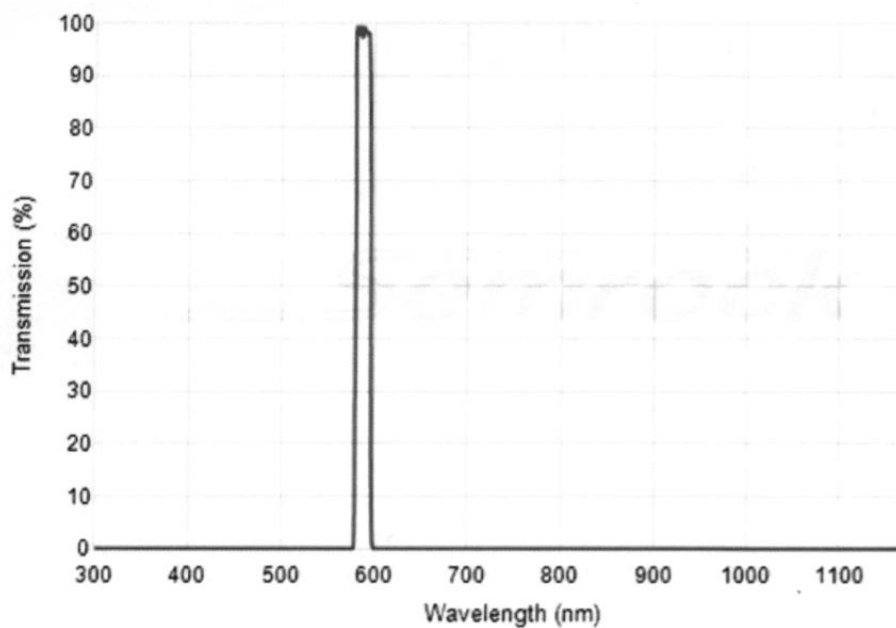
Koska taitekertoimen mittaaminen perustuu valoon, on valonlähde tärkeä refraktometrin komponentti. Vaatimuksina valonlähteen ominaisuuksille ovat: pitkä käyttöikä, kapea aallonpituuskaista, eli spektri ja tasainen intensiteettijakauma. Mittaprismaan on olennaista viedä mahdollisimman kapean spektrin omaavaa valoa. Siten dispersion heikentävä vaikutus kokonaisuudesta rajakulman muodostaman rajaviivan terävyyteen saadaan minimoitua. [9.]

Pitkä käyttöikä saavutetaan käyttämällä hohtodiodia, eli lediä (Light Emitting Diode). Ledissä ominaista on myös kapea aallonpituuskaista, joka on tyypillisesti puolet maksimi-intensiteetistä ylittävältä leveydeltään n. 35 nm. Maksimi-intensiteetti on n. 590 nm kohdalla. Kuvassa 8 on esitetty tyypillisen keltaisen ledin emittoima aallonpituuskaista. [11.]



Kuva 8. Keltaisen ledin tyypillinen intensiteettijakauma [11]

Refraktometrin valonlähteessä ledin emittoiman valon spektriä kavennetaan edelleen ohjaamalla valo kaistanpäästösuoitimen lävitse. Kaistanpäästösuodatuksen jälkeen mittaprismalle ohjattavan valon aallonpituuskaista on 580–590 nm. Suoitimen läpäisevä aallonpituuskaista on esitetty kuvassa 9. [8.]



Kuva 9. Refraktometrin valonlähteen kaistanpäästösuoitimen läpäisevä aallonpituuskaista

Led ei ole valonlähteenä pistemäinen eli sellainen, josta saataisiin tasainen jakauma eri suuntakulmissa ja tasaisella intensiteetillä olevia valonsäteitä. Jakauma muokataan halutuksi johtamalla valo *kuituoptiikan* lävitse. Kuituoptiikka on nippu hyvin ohuita valoa johtavia kuituja, joiden päät säteilevät valoa pistelähteen tavoin muodostaen tasaisen intensiteetin riittävän laajalla suuntakulmahajonnalla. Käytettävässä kuituoptiikassa

valokuituja on n. 30 000 kpl. Kuituoptiikan tuottama valo johdetaan vielä kokoavan linsijärjestelmän lävitse, joka ohjaa säteet eri kulmissa mittaprisman mittauspisteeseen. [8.]

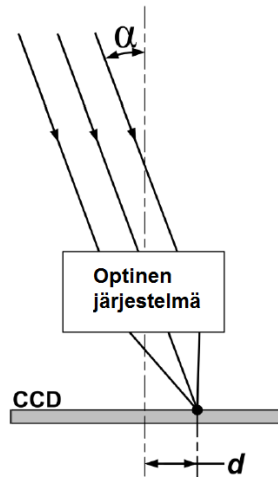
3.1.2 Mittaprisma

Refraktometri mittaa kokonaisheijastuksen rajakulmaa rajapinnassa jossa toinen aineista on taitekertoimeltaan hyvin tunnettu mittaprisma ja toinen mitattava näyte. Mittaprismaan lähetetään valonsäteitä erilaisissa tulokulmissa siten, että rajapinnassa syntyy kokonaisheijastus. Säteiden tulokulmat valitaan mitattavalle taitekertoimelle sopiviksi. [8.]

Mittaprisma toimii mittauksessa taitekerroinreferenssinä ja sen taitekertoimen on oltava aina suurempi kuin mitattavan aineen taitekerroin, jotta kokonaisheijastus voi tapahtua. Materiaaliltaan prisman tulee olla mekaanisesti ja kemiallisesti mahdollisimman kestävä, optisesti tasalaatuinen ja mielellään isotrooppinen, eli kiderakenteeltaan sellainen, että optiset ominaisuudet ovat samanlaiset kaikkiin suuntiin. [8.]

3.1.3 Optinen järjestelmä

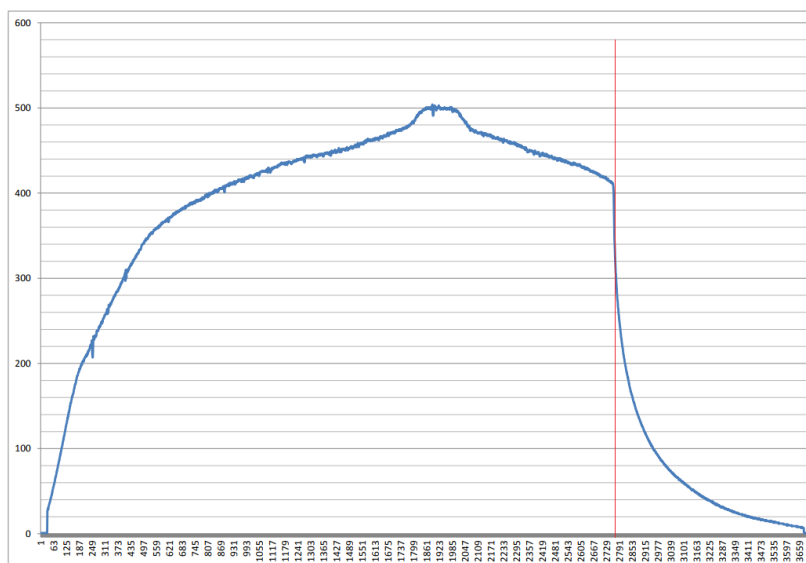
Mittauspinnassa kokonaisheijastuneet valonsäteet tulevat prismasta ulos eri kulmissa. Jotta voitaisiin lukea, mikä on kokonaisheijastuksen rajakulma, on säteiden kulmainformaatio saatava helpommin luettavaan muotoon. Tämä onnistuu muokkaamalla sädekimppua siten, että tietyssä kulmassa tulevat säteet kohdistuvat tiettyyn pisteeseen sädettä lukevalle CCD-puolijohdekennolle (Charge Coupled Device). Sädekimppun sisältämä kulmainformaatio α muutetaan optisessa järjestelmässä siis paikkainformaatioksi d . Asiaa on havainnollistettu kuvassa 10. [2.]



Kuva 10. Optinen järjestelmä muuntaa kulmainformaation α paikkainformaatioksi d , joka voidaan lukea optisella CCD-kennolla [2].

Optisen järjestelmän muodostaa kahdesta linsistä muodostuva linsisryhmä, joka kohdistaa tietyssä kulmassa tulevat säteet CCD-kennon tiettyyn kohtaan. Optiikka on tasokorjattu, eli kuva tarkentuu tasopinnalle perinteisen paraabelinmuotoisen tarkennuspinnan sijaan, jolloin kuva CCD-kennolla on terävä kaikilla säteen tulokulmilla. [2.]

CCD-kenno on valoherkkä kenno, joka muuttaa optisen kuvan digitaaliseksi signaaliksi. Kenno sisältää erittäin suuren määrän pieniä valoherkkiä fotodiodeja ja sen ulostulosta saadaan jokaiselle kennon pisteelle valon intensiteetti-arvo. Valoisuuden intensiteettijakauma voi olla kuvan 11 kaltainen. [8.]



Kuva 11. CCD-kennon mittaama valon intensiteettijakauma mittausalueella.

Intensiteetti muuttuu jyrkästi valoisasta pimeään kokonaisheijastuksen rajakulman kohdalla, eli kuvassa punaisen pystyviivan kohdalla. Muutoskohdan sijainti riippuu mitattavan aineen taitekertoimesta, eli muutoskohdan sijainnista voidaan lukea aineen taitekerroin. [8.]

3.1.4 Laskentayksikkö

Laitteen laskentayksikkö analysoi CCD-kennosta saamaansa intensiteettijakaumaa ja määrittää siitä jyrkän muutoksen kohdan. Löydettyään tämän jyrkän muutoksen, eli kokonaisheijastuksen rajakulman sijainnin laskee laskentayksikkö sitä vastaavan taitekertoimen arvon sekä halutun mitattavan suureen, esimerkiksi konsentraation. [8.]

3.2 Kalibrointi

Laitteen taitekerroinmittauksen peruskalibrointi tehdään mittaamalla laitteella 10 erilaisen taitekertoimen omaavaa standardiliuosta. Niiden avulla saadaan kompensoitua mittalaitteen mekaanisten ja optisten toleranssien aiheuttamat virheet. Tällä kalibroinnilla laitteelle saadaan myös jäljitettävyyden kansainvälisiin standardeihin. [8.]

Prosessitekniikassa refraktometriä käytetään yleensä tietyssä, hyvin spesifissä mittaussovelluksessa. Tällaisessa sovelluksessa laitteen laskentayksikölle syötetään erilaisia korjauspolynomeja ja -kertoimia, joilla laitteen mittausominaisuudet saadaan kattaviksi tietylle toiminta-alueelle. Osa korjauskäyristä saadaan kirjallisuudesta ja osa mittaamalla laboratoriossa valmistettuja näytteitä. Niiden perusteella lasketaan korjauspolynomeille kertoimet. Näissä näytteistä otettavissa mittauksissa näytteen sekoittaminen on keskeisessä osassa, jotta näyte pysyy mahdollisimman homogeenisena ja tasalämpöisenä, ja ei-toivotut ilmiöt mittauspinnalla voidaan välttää. [8.]

3.3 Mittaukseen vaikuttavia tekijöitä

Refraktometrillä voidaan mitata konsentraatiota suoraan prosessiputkessa liikkuvasta nesteestä tai prosessista otetusta näytteestä laboratoriossa [8]. Tässä työssä keskitytään jälkimmäiseen, ja tässä osiossa keskitytään näihin suhteellisen pienistä, n. 5–10 ml näytetilavuuksista otettaviin mittauksiin vaikuttaviin tekijöihin.

3.3.1 Virtaus ja pyörre

Mittaprisma sijaitsee tyypillisesti näytekammion pohjalla. Jotta näyte pysyisi mahdollisimman homogeenisena ja mittaus kuvastaisi näytettä kokonaisuutena, halutaan näytteen vaihtuvan mittaikkunalla. Tämän vuoksi näytteeseen halutaan virtaus, joka yleensä saadaan aikaan jonkinlaisella sekoittimella. Sekoittimet ovat tyypiltään useimmiten pysty akselin ympäri pyöriviä ja aiheuttavat sylinterimäistä näytekammiota kiertävän virtauksen. Jos mittaikkuna sijaitsee keskellä näytekammion pohjaa, on virtausnopeus sen kohdalla lähellä nollaa, vaikka sekoittimen pyörimisnopeutta kasvatettaisiin. Sekoittimen pyörimisnopeutta kasvatettaessa näytteeseen syntyy pinnasta alkava pyörre, eli vortex. Näyte siirtyy näytekammion laidolle ja pyörre saattaa ulottua mittapintaan asti, estäen mittauksen. Pyörteen syntyminen aiheuttaa myös ilman sekoittumista näytteeseen, eli vaahtoamista. [8.]

3.3.2 Pintailmiöt

Mitattavien liuosten konsentraatiot ovat monasti korkeita. Tämän vuoksi mittauskammion pinnoilla tapahtuu usein ei-toivottuja ilmiöitä, joiden vuoksi näyte ei pysy homogeenisena. Esimerkiksi sokeriset liuokset pyrkivät konsentroitumaan ja jopa kiteytymään pinnoilla, jos näytteessä ei ole riittävää virtausta. Tämä tapahtuu etenkin jos pinta on näytettä viileämpi. Kiteytymistä saattaa tapahtua myös niukkaliukoisilla yhdisteillä, jotka saattavat olla liuoksessa ylikyllästyneessä tilassa. Sokeriteollisuuden liuoksissa tällaisia ovat oksalaatit, selluteollisuudessa koivun uuteaineet ja havusellun suopa. [8.]

3.3.3 Erottuminen

Emulsiotyyppisissä näytteissä vajavainen sekoittaminen saattaa aiheuttaa näytteen faasien erottumista toisistaan. Rasva tai öljy siis erottuu vedestä, eikä näyte pysy tasalaatuisena. Näin voi käydä esimerkiksi maidosta otetuilla näytteillä, joissa rasvapalloset erottuvat. [12.]

3.3.4 Sedimentoituminen

Sedimentoitumisella tarkoitetaan ilmiötä, jossa näytteen nestemäistä osaa raskaammat kiintoaineet pyrkivät painovoiman vaikutuksesta kohti näytekammion pohjaa. Mitta-

prisman ollessa kammion pohjalla kerääntyy liuksesta erkaantunutta kiintoainetta sen pinnalle vaikeuttaen mittausta. [8.]

Refraktometri mittaa näytettä pieneltä mittaprisman pinta-alalta. Lisäksi teoreettisesti mittausta tapahtuu äärettömän ohuesta näytekerroksesta prisman ja näyteliuoksen rajapinnassa. Kiintoaineen kertyessä prisman pinnalle alkaa refraktometri mitata nesteen sijasta tämän kiintoaineen taitekerrointa. Jos kiintoaine on hienojakoista, ja sitä kertyy mittaprisman pinnalle vähitellen, kasvaa mittaustulos samalla korkeammaksi. Tällöin refraktometri ei anna oikeaa tulosta näytteen konsentraatiosta. [8.]

Sedimentoitumista ilmenee mitattaessa erilaisia lietenäytteitä. Ilmiö voi toistua myös nesteeseen liukenevien kiintoaineiden kohdalla, jos liuos on väkevää. Esimerkiksi väkevissä sokeriliuoksissa liukenemattomat sokerikiteet saattavat aiheuttaa sedimentoitumista. [12.]

3.3.5 Lämpötilajakauma

Koska taitekertoimen mittausta tapahtuu varsin pienellä pinta-alalla näytteen ja mittaprisman rajapinnalla, on mittaprisman oltava samassa lämpötilassa näytteen tai prosessiliuoksen kanssa. Mittalaitteen lämpötila-anturi on mittapään sisällä, joten luotettavan lämpötilamittauksen saavuttamiseksi näytteen tulisi virrata mittapään ympärillä ja lämpötilan siirtyä tehokkaasti mittapään ja näytteen välillä, jotta näyte ja mittalaitteen komponentit olisivat samassa lämpötilassa. Laboratoriossa tehtävissä mittauksissa näytteen sekoittamisella on lämpötilan tasaantumisen kannalta keskeinen rooli. Sekoittaessa näytettä pysty akselin ympäri pyörivällä laitteella on myös mahdollista, että näytteeseen ei synny pystysuuntaista virtausta ja näytteeseen saattaa syntyä erilämpöisiä kerroksia. [8.]

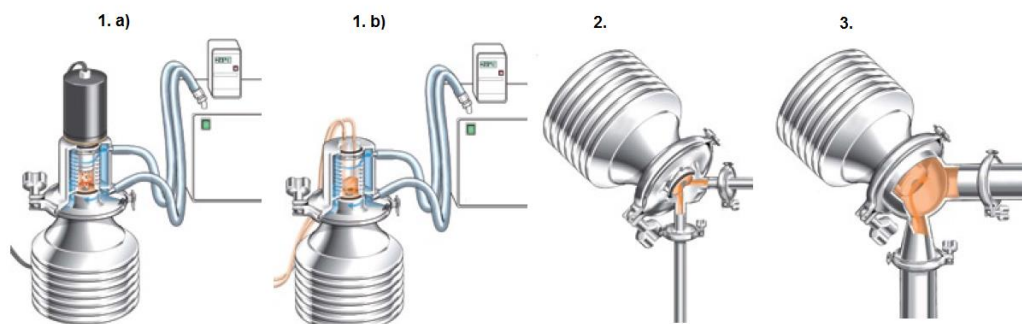
4 Refraktometrin laitekokonaisuus laboratorikäytössä

Refraktometrejä on muutamaa erilaista päätyyppiä. Karkeasti ne voidaan jakaa seuraavalla jaottelulla:

- Käsikäyttöiset; perinteiset optiset, yhteen sovellukseen tarkoitetut laitteet, soveluksina esimerkiksi jäähdytinnesteen glykolipitoisuuden mittaaminen.
- Laboratorio- tai Abbe-refraktometrit; yksittäisen kiinteän tai nestemäisen näytteen mittaamiseen laboratoriossa. Yleensä erittäin tarkkoja.
- Prosessirefraktometrit; laite mittaa taitekerrointa suoraan prosessista, mittaustulos annetaan yleensä automaatiojärjestelmään sopivassa muodossa, joten prosessin parametreja voidaan säätää mittauksen perusteella.

K-Patents Oy:n valmistamaa, PR 23 AC -refraktometriä käytetään sekä prosessirefraktometrinä että laboriorrefraktometrinä. Työssä käytettävän refraktometrin laboratorikäyttöön tarkoitettu laitekokonaisuus koostuu kolmesta pääosasta, joihin tutustutaan tässä luvussa. Laitekokonaisuutta käytetään selluteollisuuden sekä elintarvike- ja lääketeollisuuden laboratoriomittauksissa. [8.]

Samaa prosessirefraktometriä voidaan käyttää eri tyyppisten näytteiden mittaamiseen sekä yksittäisillä näytteillä että prosessiin kiinnitettynä. Kuvassa 12 on esitetty miten samaa mittalaitetta voidaan käyttää prosessissa valmistettavan tuotteen tuotesyklin eri vaiheissa. Ensimmäisessä tuotekehitysvaiheessa laboratoriossa yksittäisen, pipetoitavan näytteen kanssa (1. a). Tuotantoprosessia laboratorioluissa kehitettäessä jatkuvalla virtaavalla näytteellä (1. b). Pienemmän mittakaavan koetuotannossa, pilottiskaalan prosessissa (2.) ja lopulta täyden tuotantoskaalan prosessissa (3.). [6.]



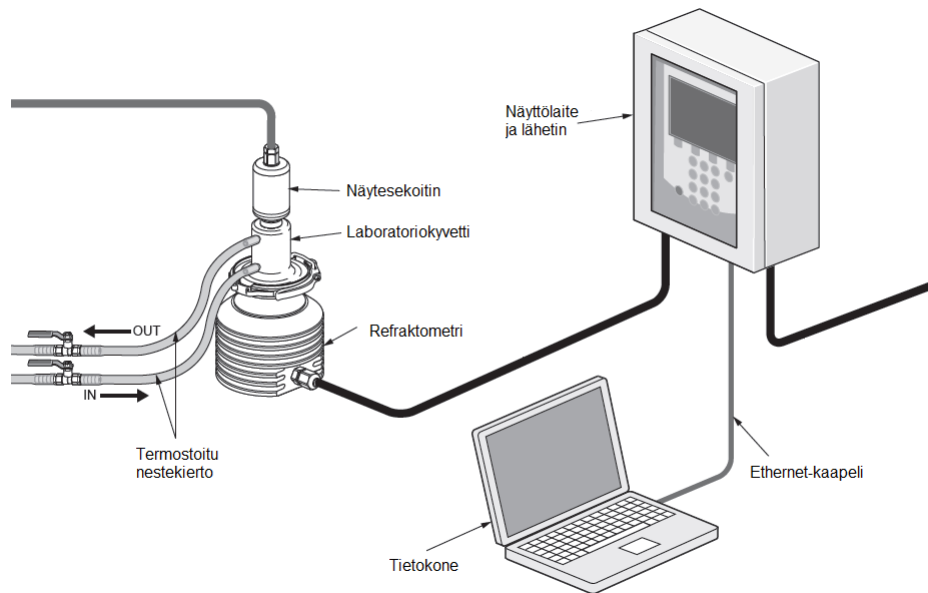
Kuva 12. K-Patents PR 23 AC refraktometrin käyttö erilaisissa mittausympäristöissä. 1. Laboratoriossa a) yksittäisellä näytteellä, b) jatkuvalla näytteellä, 2. Pienessä, pilottiskaalan prosessissa, 3. Tuotantoprosessissa [6]

Esimerkiksi Yhdysvaltain elintarvike- ja lääkeviranomaisten ohjeistuksessa mittalaitteiden käytöstä lääkeaineiden tuotantoprosessissa sanotaan:

Before any batch from the process is commercially distributed for use by consumers, a manufacturer should have gained a high degree of assurance in the performance of the manufacturing process such that it will consistently produce APIs and drug products meeting those attributes relating to identity, strength, quality, purity, and potency. The assurance should be obtained from objective information and data from laboratory-, pilot-, and/or commercial-scale studies. Information and data should demonstrate that the commercial manufacturing process is capable of consistently producing acceptable quality products within commercial manufacturing conditions. [13, s. 4]

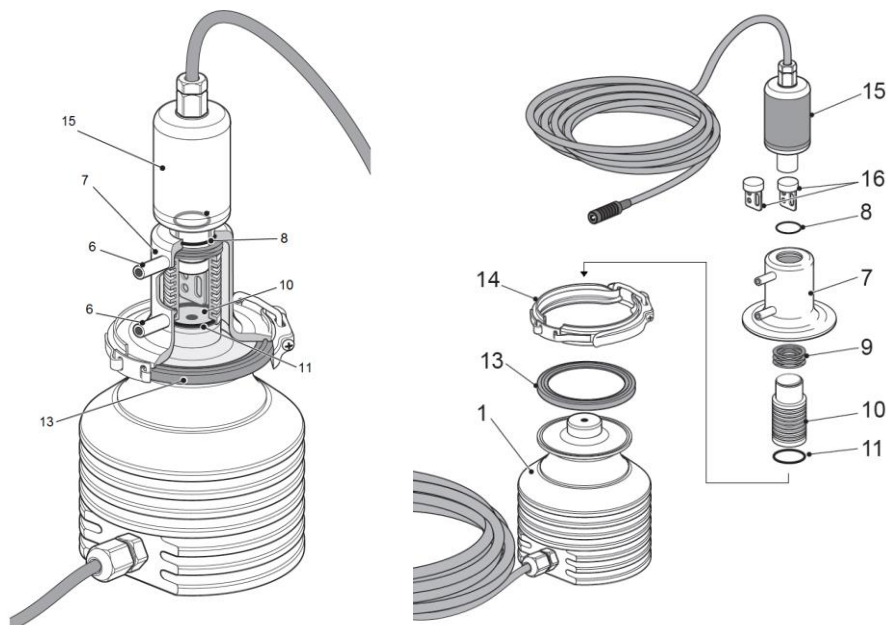
Saman mittalaitteen käyttö tuotantoprosessin eri kehitysvaiheissa on siis tärkeää, jotta tuotantoprosessi voidaan vahvistaa eli validoida. Tämän validoinnin kannalta on olennaista, että mittausolosuhteet ovat eri mittausympäristöissä mahdollisimman samanlaiset. Erityisesti tämä koskee yksittäisen näytteen mittausta laboratorio-oloissa, jossa näytteen tasalaatuisuudella ja mittaukseen vaikuttavien ilmiöiden minimoimisella on tärkeä rooli. [8.]

Kuvassa 13 esitelty mittalaittekokonaisuus koostuu itse mittalaitteyksikön lisäksi näyttölaitteen ja lähettimen sisältävästä osasta, joka suorittaa aiemmin mainitut laskennat ja näyttää sekä lähettää taitekertoimen lisäksi konsentraatio- tai muun halutun mittaustuloksen joko virtaviestinä (4 - 20 mA) tai datapaketteina ethernet-kaapelin välityksellä. Laboratoriokäytössä laite on yleensä kytkettynä tietokoneeseen.



Kuva 13. Tyypillinen kokoonpano käytettäessä PR 23 AC -mittalaitetta laboratoriossa yksittäisellä näytteellä. Mittalaite on kytketty näyttölaitteen ja lähettimen sisältävään yksikköön, josta edelleen ethernet-kaapelin välityksellä tietokoneeseen.

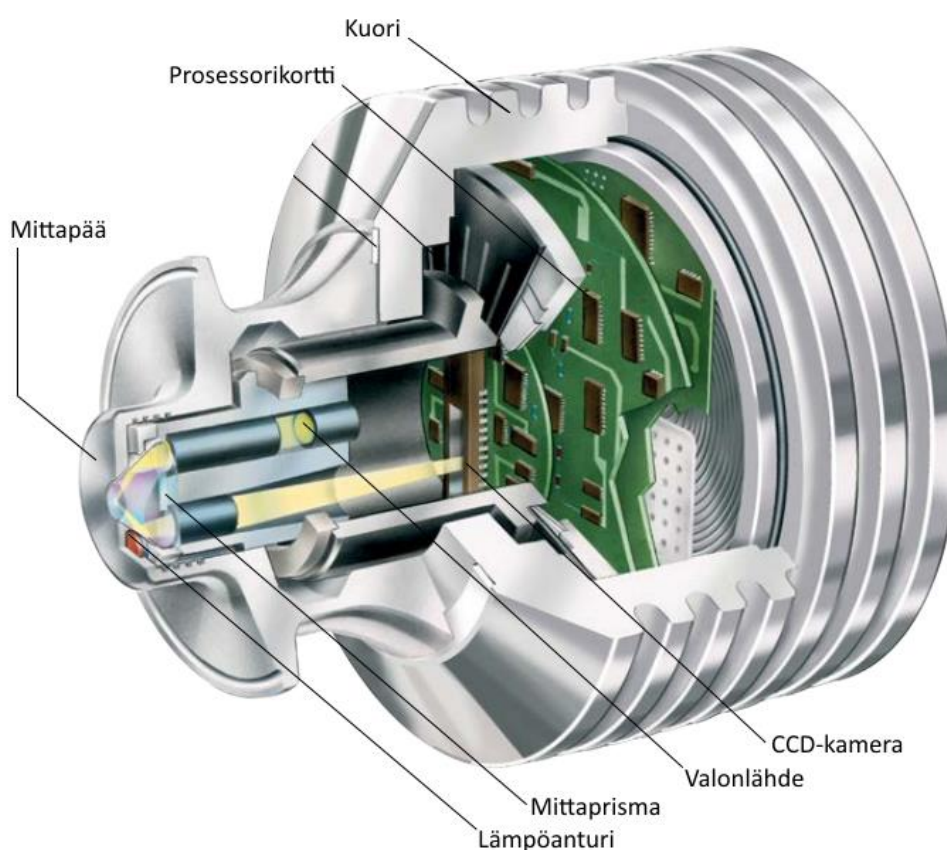
Laboratoriossa käytettäessä refraktometri sisältää kolme pääosaa, joihin tutustutaan tarkemmin tässä luvussa. Osat ovat itse mittalaite eli prosessirefraktometri, laboratoriokvyveti, joka sisältää mitattavan näytteen, sekä sekoitin, joka pitää näytteen tasalaatuisena. Osat on esitelty kuvassa 14. [8.]



Kuva 14. Laboratoriorefraktometrin osat: mittalaite (1), näytekammiosta (10) ja termostoidusta kotelosta (7) koostuva laboratoriokvyveti sekä näytesekoitin (15) erilaisine sekoituslapoineen (16). [14]

4.1 Prosessirefraktometri

Työssä käytettävän laitteiston mittalaite, PR 23 AC prosessirefraktometri käyttää kapaleessa 2.4 esiteltyä taitekertoimen mittaumenetelmää. Halkileikkaus laitteesta on esitetty kuvassa 15. Kuvassa näkyy mittaprisman sijoittuminen laitteen päässä ja lämpöanturin sijoittuminen mittaprismassa. Näkyvillä on myös valonlähteen ja CCD-kennon sijoittuminen sekä mittaukseen käytettävän valonsäteen kulku mittaprisman kautta. Laitteen ulkopinnan muodostava ja elektroniikan kotelona toimiva, jäähdytysri-vallinen kuori ja mittapää on valmistettu haponkestävästä teräksestä. [8.]

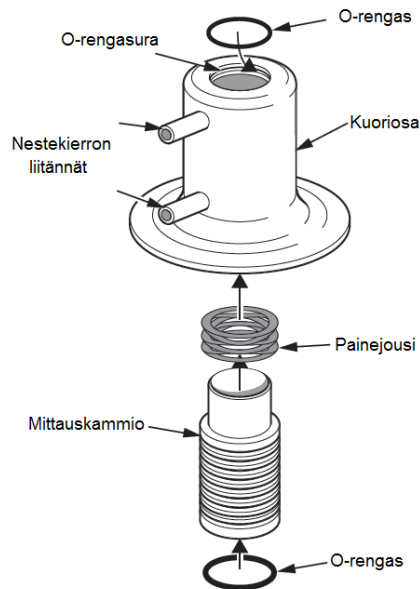


Kuva 15. PR 23 AC –refraktometrin osat [6]

4.2 Laboratoriokyvetti

Mitattavan näytteen sisältävää laitekokonaisuuden osaa kutsutaan kyvetiksi. Laboratoriokyvetti on tarkoitettu yksittäisen, pipetoitavan näytteen mittaukseen. Se koostuu

kahdesta pääosasta: näytteen sisältävästä mittauskammioista ja ulkokuoresta, joka mahdollistaa termostoidun nestekierron mittauskammion ympärillä ja pitää näytteen halutussa vakio-lämpötilassa. Laboratoriokyvetin osat on esitelty kuvassa 16.

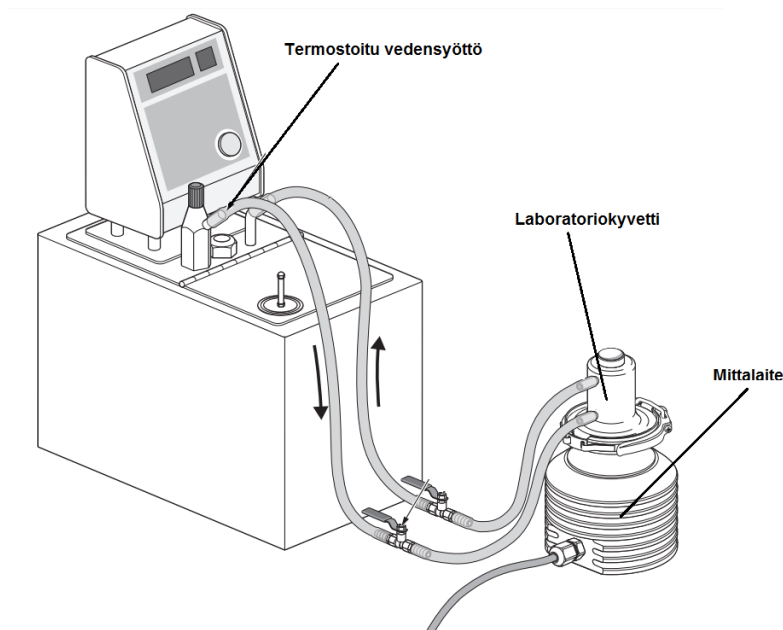


Kuva 16. Laboratoriokyvetin osat: näytekammio ja kuoriossa sekä o-rengastiivisteet ja painejousi [14]

Mittauskammio on valmistettu haponkestävästä teräksestä. Se kiinnittyy alapäästään refraktometrin mittauspäähän O-renkaan välityksellä, eli refraktometrin mittauspää muodostaa kammion pohjan, jonka keskellä mittaprisma sijaitsee. Kammion ulkopinta on muotoiltu uritetuksi, jotta laitteisto tasoittaisi termostoidun nesteen ja näytekammiossa olevan näytteen välisen lämpötilan mahdollisimman tehokkaasti. Kammion sisäpinta on työstetty sileäksi, jotta näytteen pintailmiöt saataisiin minimoitua ja kammio olisi helppo puhdistaa. [8.]

Lisäksi kyvetissä on kuoriossa, joka mahdollistaa nestekierron mittauskammion ympärillä sekä kiinnittää osakokonaisuuden itse mittalaitteeseen. Kuoriossa on myös valmistettu haponkestävästä teräksestä ja siinä on liitännät nestekierron letkuille. [8.]

Nestekierron toiminta on esitetty kuvassa 17. Pumpulla varustetusta termostoidusta vesihauteesta tasalämpöinen vesi kiertää kyvetin kuoriosan lävitse ja palaa takaisin. [8.]



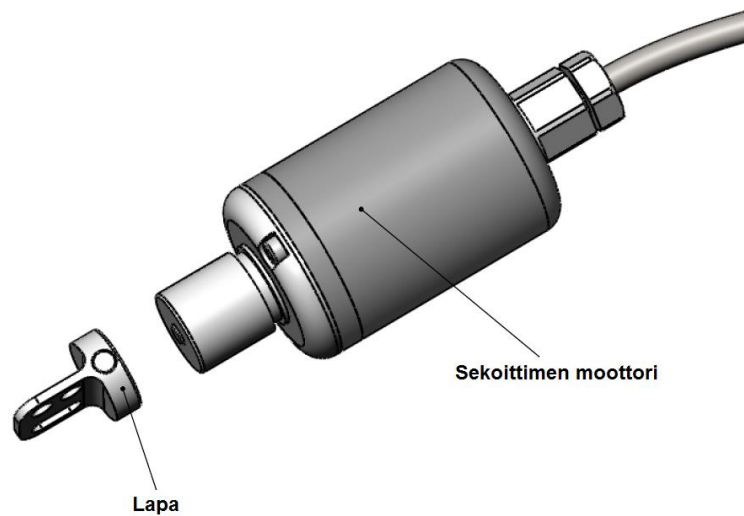
Kuva 17. Näytteen ja mittalaitteen tasalämpötilassa pitävän nestekierron toiminta [14]

Kuoriosan ja mittauskammion välinen tiivistys on toteutettu o-renkaalla. Lisäksi osien välissä on painejousi, joka muodostaa mittauskammion ja mittauspään välisen o-rengastiivisteiden tiivistysvoiman. Kuoriosan alapäässä on elintarviketeollisuuden prosessien hygieenisyyttä edistävän 3-A Sanitary Standards -standardin mukainen kiinnityselementti, jolla kyvetti kiinnitetään refraktometrin samanlaiseen kiinnityselementtiin tiivisteiden ja kiristyspannan avulla. Alaosassa on kiertävälle nesteelle myös enemmän tilavuutta, jotta refraktometrin koko mittauspää olisi mahdollisimman tarkasti samassa lämpötilassa termostoidun nesteen ja näytteen kanssa. Termostoidun nesteen kammio on erittäin tiivis, joten näytteen kontaminaatio kiertävästä nesteestä voidaan välttää. [14.]

4.3 Näytesekoitin

Laitekokonaisuuteen kuuluu näytesekoitin, jonka tehtävänä on pitää kyvetin sisältämä näyte homogeenisena. Näytesekoitin koostuu moottoriosasta ja näytettä sekoittavasta lapaosasta. Moottoriosassa on 12 V tasavirralla toimiva, alennusvaihteella varustettu sähkömoottoriyksikkö, jonka kierrosnopeus on 80 kierrosta minuutissa. Alennusvaihteen ulostuloakselille on kiinnitetty magneetti. Moottoriosassa on koteloitu tiiviiseen muovikoteloon, jonka ulkonevan PVDF:stä, eli polyvinyylideenifluoridimuovista valmistetun osan sisällä akseliin kiinnitetty magneetti pyörii. Myös lapaosa on valmistettu PVDF:stä.

Sen yläosaan on myös upotettu magneetti, joten pyörimisliike lapaan välittyy magneettikentän välityksellä. Menetelmä on vastaava kuin kemian laboratorioissa käytettävissä magneettipillerisekoittimissa. Lapaosan reunoilla on toisistaan poikkeavat rei'itykset, jotta virtaus pysyisi mahdollisimman epäsäännöllisenä. Laboratoriokyvetiin näytesekoittimen asetetaan siten, että moottoriosan ulkoneva osa on kyvetin sisäpuolella ja sekoittimen lapaosan lapamainen osuus on näytteen seassa. Lavan pää on hyvin lähellä näyttekammion pohjaa ja refraktometrin mittaprisman pintaa. Näytesekoittimen rakenne on esitelty kuvassa 18. [8.]



Kuva 18. Näytesekoittimen osat

5 Uuden näytesekoittimen prototyyppi

5.1 Taustaa uuden sekoittimen tarpeelle

Kappaleessa 4.3 esitellyn näytesekoittimen käytössä on havaittu joillain mitattavilla näytteillä, että mittalaitteen näyttämä ei tasaannu tiettyyn lukemaan, vaan kasvaa vähitellen suuremmaksi. Ilmiötä oli havaittu erityisesti selluteollisuuden laboratoriomittauksissa. Näissä mittauksissa otetaan valmistusprosessin keitto-pesualueelta näyte ns. puskumassasta. Massassa on puukuituja ja liuosta. Prosessin optimoimiseksi analysoidaan massassa olevaan liuokseen liuenneiden kiintoaineiden konsentraatiota. Näytettä otettaessa massaa ensin puristetaan erityisellä puristimella. Seuraavassa vaiheessa liuoksesta suodatetaan pois valtaosa kiintoaineesta, joka on pääosin puun kuitumateriaalia. Tästä suodatetusta liuoksesta mitataan refraktometrillä kaikkien liuenneiden kiintoaineiden pitoisuutta. [8.]

Mittaustuloksen vaeltamisen uskotaan johtuvan näytteeseen jääneen kiintoaineen sedimentoitumisesta, eli kiintoaineen kertymisestä mittakammion pohjalla olevan mittaprisman pinnalle huonontuen mittaustulosta kappaleen 3.3.3 mukaisesti. Nykyisen näytesekoittimen synnyttämä virtaus mittaprisman kohdalla on vähäinen ja kiintoaine kertyy tähän virtauksen hitaaseen kohtaan. Mittauslukema ei tasaantunut ja mittaaminen oli käytännössä mahdotonta. Tämä oli suurin yksittäinen syy aloittaa uuden sekoitintyyppin kehittäminen. [8.]

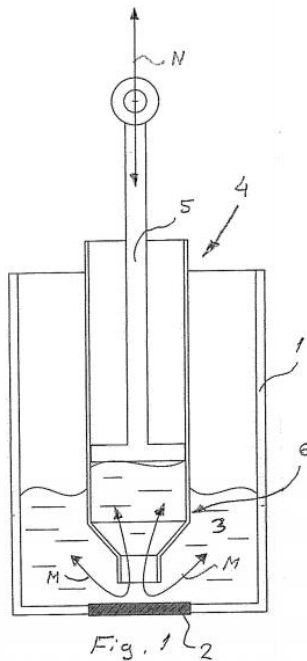
Vanhan sekoitintyyppin kierrosnopeutta oli jo aiemmin yritetty nostaa, mutta se oli aiheuttanut vortex-ilmiötä mittakammiossa. Vaikutus mittaukseen ei ollut toivotunlainen. Lukeman vaeltaminen ei juurikaan vähentynyt ja mittaustuloksen saaminen oli epävarmaa näytteeseen sekoittuneen ilman muodostaman vaahdon vuoksi. Näytekyvetin pienen koon vuoksi sekoittimen sijoittaminen epäkeskeisesti ei ollut mahdollista. Myös muita kappaleessa 3.3 mainittuja mittaukseen vaikuttavia epätoivottuja tekijöitä oli havaittu. [8.]

5.2 Toimintaperiaate

Edellisessä kappaleessa mainittujen ongelmien vuoksi Janesko Oy:ssä aloitettiin uuden näytesekoittimen kehittäminen. Kehittämisen lähtökohtana oli rakenne, joka syn-

nyttää mittalaitteen mittaprisman pinnalle kohdistuvan virtauksen. Mittaprismaalle kohdistuvan virtauksen oletettiin olevan paras tapa välttää pinnan likaantumista. Kokemus on osoittanut mittalaitteen toimivan erittäin hyvin virtaavassa prosessinesteessä, ja tätä pyrittiin toisintamaan myös yksittäisnäytteiden mittauksen kohdalla. Kehitettävän sekoittimen tulisi pitää näyte mahdollisimman homogeenisena ja minimoida näytteessä tapahtuvat koostumuksen muutokset mittaussyklin aikana. Muutoksia voivat aiheuttaa esimerkiksi riittämätön tai liiallinen sekoittaminen, haihtuminen tai näytteen kontaminaatio. [8.]

Virtauksen synnyttämiseksi päädyttiin ratkaisuun, jossa sylinterissä edestakaisin liikkuva mäntä vuoroin imee ja työntää näytettä mittaprisman pinnalle. Tämä vaihtaa tehokkaasti näytettä mittapinnalla, ja mittapinnalta virtaus hajautuu koko näytekyvettiin. Sekoitus on tehokasta myös pystysuunnassa, eikä lämpökerroksia muodostu. Pysty akselin kiertävää virtausta synnyttävää rakennetta ei ole. Toimintaperiaate on esitetty kuvassa 19. Toimintaperiaatelle haettiin ja myönnettiin patentti FI126449B. [12.]



Kuva 19. Uuden näytesekoittimen toimintaperiaate: Mittakammiossa (1.) olevaan näytteeseen (3) aiheutetaan mekaanisen toimielimen (5) tuottamalla painevaihtelulla edestakainen virtaus (M), joka kohdistuu mittaikkunalle (2) [12].

5.3 Prototyyppi

Edellisessä kappaleessa esiteltyä sekoitustapaa käyttävästä näytesekoittimesta valmistettiin kuvien 20 ja 21 mukainen prototyyppi. Kuvassa 20 on esitetty prototyypin kokonaisuus, jossa sekoitin on kiinnitettynä kappaleessa 4.2 esiteltyyn näytekyvetiin ja mukana on myös virtalähde. Kuvassa 21 sekoitin on irrallaan ja näytekyvetin osat irrotettuina toisistaan.



Kuva 20. Näytesekoittimen prototyyppi, virtalähde ja näytekyveti



Kuva 21. Näytesekoitin ja laboratoriokyvetin osat

Prototyypin rakenne lähti liikkeelle 1 ml lääkeruiskusta. Valmiina suursarjatuotettuina osina ne ovat erittäin edullisia. Näin ruisku voidaankin vaihtaa uuteen jokaisen uuden näytteen kohdalla, eikä mäntä-sylinterijärjestelmää tarvitse lainkaan puhdistaa. Steriilinä ruisku ei aiheuta minkäänlaista näytteen kontaminaatiota. [8.]

Sekoittimen runko-osa, jonka keskelle lääkeruisku kiinnittyy, valmistettiin POM-, eli polyasetaalimuovista. POM valittiin hyvän kemiallisen kestäväyhtensä, mittapitävyytensä ja koneistettavuutensa vuoksi. Runko-osa tiivistyy näytekyvettiin o-rengastiivisteellä tehden kyvetistä höyrytiiviin ja ehkäisten näytteen haihtumista. [8.]

Lääkeruiskun mäntää liikuttamaan suunniteltiin luistimekanismi, joka saa käyttövoimansa alennusvaihteella varustetulta 12 V tasavirtamoottorilta. Moottori oli valmis Mclennan Servo Suppliesin yksikkö. Sen kierrosnopeus 12 V jännitteellä on 40 rpm. Moottorin ulostuloakseliin on kytketty mekanismin kiertokankena toimiva kiekko, jossa on 9 mm keskiakselista poikkeutettu tappi. Luistimekanismi muodostuu POM-muovista valmistetuista runko-osasta ja luistista. Luistissa on vaakasuuntainen hahlo, jossa moottorin akselille kiinnitetty tappi pääsee liikkumaan. Luistin alaosassa on T-muotoinen ura, johon lääkeruiskun männän pää lukittuu. Mekanismin runko-osassa on urat, jotka kohtaavat luistin vastaavat liukupinnat. Nämä pitävät luistin liikkeen pysyysuuntaisena. Luistimekanismi siis muuttaa tasavirtamoottorin pyörimisliikkeen lääkeruiskun männän edestakaiseksi liikkeeksi. Luistimekanismin osien materiaalivalintaan vaikutti myös POM-muovin hyvät liukuvuusominaisuudet. [8.]

Sekoittimen rakenteen suunnittelun tavoitteena oli lääkeruiskun mahdollisimman helppo vaihtaminen. Runko-osa, luistimekanismi ja moottori kiinnittyvät toisiinsa alumiinista valmistetun taustalevyn avulla. Osat irrotettuna toisistaan on esitetty kuvassa 22. Runko-osassa on kaksi ohjaustappia sekä kierreosa, joiden avulla se kiinnittyy taustalevyyn. Kiinnitys tapahtuu siipimutterilla. Kuvassa näkyy myös mekanismin rungossa kuusiokoloruuvit, joiden kannat estävät lääkeruiskun sylinterin liikkumisen männän noustessa ylöspäin. Taustalevyn yläreunalla on alumiininen L-profiili, johon on kiinnitetty DC-virtaliitin virtalähteen kytkemistä varten. Erillistä käyttökytkintä ei ole, vaan laite käynnistyy kun virtalähde kytketään. [8.]



Kuva 22. Prototyypin osat irrotettuna toisistaan: runko-osa, jossa lääkeruisku paikoillaan sekä luistimekanismi moottoreineen taustalevyyn kiinnitettynä

6 Mittaukset

Työn kokeellisessa osassa suoritettiin mittauksia edellä esitellyllä mittalaitteistolla käyttäen erilaisia näytteen sekoitustapoja. Luvussa esitellään mittausten tavoitteita, mittausmenetelmä ja –laitteisto sekä mittausten suorittaminen.

6.1 Mittausten tavoitteet

Mittaustapaa ja mitattavia näytteitä valittaessa tavoitteena oli havainnoida sekoituksen vaikutusta edellä mainittuihin ei-toivottuihin ilmiöihin mittaustapahtumassa sekä löytää laboratoriossa tehtävän mittauksen suorittamiselle ajanhetki, jolloin mittaus antaa mahdollisimman oikean mittaustuloksen mitattavasta näytteestä.

6.1.1 Lämpötilan tasaantuminen

Mittalaitteessa on lämpötila-anturi, joka on mittaprismassa lähellä mittapintaa. Kappaleessa 2.5.4 esitetyn mukaisesti lämpötila vaikuttaa näytteen taitekertoimen suuruuteen. Luotettavien mittaustulosten saamiseksi mittauslaitteiston osien ja näytteen tulisi olla mahdollisimman tasalämpöiset. Tällöin lämpötilan vaikutus taitekertoimen mittaustulokseen voidaan korjata laskennallisesti. Ennen lämpötilan tasaantumista ei lämpötila-anturin mittaustuloksen perusteella voida varmistua mitattavan rajapinnan tai näytteen muun osan lämpötilasta. Lämpötilan tasaantumisen havaitsemiseksi haluttiin näyte, jossa muut mittaukseen vaikuttavat tekijät voidaan minimoida. Mittauksen tavoitteena oli löytää ajanhetki, jolloin näytteen lämpötila on tasaantunut riittävästi luotettavien mittaustulosten saamiseksi. Luonnollinen valinta stabiiliksi näytteeksi oli vesi, joka on perusaineena useissa refraktometrillä mitattavissa näytteissä.

6.1.2 Pintailmiöt

Mittauksessa tavoitteena oli saada esille kappaleessa 3.3.2 esiteltyjä ei-toivottuja pintailmiöitä ja havainnoida sekoituksen vaikutusta näiden ilmiöiden esiintymiseen. Näiden ilmiöiden esiintymiseksi pyrittiin valitsemaan näyte, jonka konsentraatio olisi riittävän suuri ilmiöiden syntyymiseen. Mitattavaksi näytteeksi valikoitui sokeriliuos, jonka arvioitiin konsentroituvan pinnoilla väkevyydellä 25 massa-%.

6.1.3 Sedimentoituminen

Selluteollisuudessa tehdyissä laboratoriomittauksissa oli havaittu ongelmia mittauksen tasaantumisessa. Joillain näytteillä mittaus ei ollut tasaantunut, vaan näyttämä kasvoi mittauksen edetessä. Tämän arveltiin johtuvan näytteissä olevasta kiintoaineesta, joka kerääntyy näytekammion pohjalla olevalle mittapinnalle ja vaikuttaa mittaustulokseen. [8.]

Tavoitteena oli tutkia sekoittamistavan vaikutusta edellä mainittuun ilmiöön, joten mitattavaksi pyydettiin todellisia näytteitä selluteollisuuden prosesseista. Tällaiset näytteet saatiin Stora Enson Kaukopään sellutehtaan kuitulinjoilta 2 ja 3, eli ns. havu- ja koivulinjoilta. Näytteet ovat kappaleessa 3.3.3 mainittuja puskumassasta otettuja näytteitä. Nämä näytteet sisältävät mustalipeää, jossa on liuenutta kiintoainetta. Joukossa on myös jonkin verran liukenematonta kiintoainetta. Näytteistä mitataan liuenneen kiintoaineen pitoisuutta, jonka avulla säädetään sellun valmistusprosessia.

On olennaista, että mittalaite antaa realistisen kuvan näytteeseen liuenneen kiintoaineen pitoisuudesta. Sedimentoituminen mittapinnalle aiheuttaa vaikeuksia määrittää tätä kiintoainepitoisuutta. Tämän vuoksi sekoituksen merkitys korostuu.

Puskumassanäytteiden osalta tavoitteena oli selvittää, saadaanko uudella sekoitustavalla mittaustulos tasaantumaan aiempaa tapaa paremmin, sekä löytää mittaukselle sopiva ajanhetki näiden näytteiden mittauksista varten. Lisäksi tutkittiin mittauksen toistettavuutta sellunäytteiden mittauksen osalta.

6.2 Mittausmenetelmä

Mitattaviksi näytteiksi valittiin siis neljä näytettä:

1. Vesijohtovesi
2. Sokeriliuos, sokeripitoisuus 25 massa-%
3. Puskumassan seosnäyte, koivulinja, Kaukopään sellutehdas
4. Puskumassan seosnäyte, havulinja, Kaukopään sellutehdas

Mittaukset kaikille yo. näytteille suoritettiin kolmella erilaisella sekoitusmenetelmällä:

1. Ei sekoitusta
2. Vanha, lapatyypinen sekoitusmenetelmä
3. Uusi, pumpputyypinen sekoitusmenetelmä

Mittaukset päätettiin suorittaa siten, että jokaisella näytteellä ja sekoitustavalla suoritetaan kaksi mittausta, jotta voidaan varmistua mittauksen toistettavuudesta. Suoritusjärjestys valittiin niin, että sekoitustapaa vaihdettiin jokaisen mittauksen jälkeen jolloin mahdollinen muutos näytteen koostumuksessa sekoitustapojen välillä olisi mahdollisimman pieni. Lisäksi selluteollisuuden mittauksen toistettavuutta päätettiin tarkastella mittaamalla lopuksi uudella sekoitustavalla samaa näytettä useamman kerran peräkkäin.

6.3 Mittauslaitteisto

Mittauslaitteisto oli luvussa 4 esitelty K-Patents PR 23 AC –refraktometrin laboratorionäytteiden mittaamiseen tarkoitetun mukainen. Näytesekoittimia oli käytössä aiemmissa kappaleissa esitellyt vanha lapatyypinen sekoitin sekä uudemman pumpputyypisen sekoittimen prototyyppi. Sekoittimen prototyyppi on esitelty luvussa 5. Sekoittimet rinnakkain ennen mittausta ovat kuvassa 23.



Kuva 23. Mittauksessa käytetyt näytesekoittimet rinnakkain; vanha sekoitin oikealla ja uuden sekoittimen prototyyppi vasemmalla.

Laitteisto koostui seuraavista komponenteista:

- mittalaite; K-Patents PR 23 AC –refraktometri
- laboratorionkyvetti varusteineen
- näytesekoittimet
- termostoitu vesihaude kierrätyspumulla
- field communicator FC-11 –näyttö- ja datantallennuslaite

Mittauslaitteisto on esitelty kuvassa 24.



Kuva 24. Mittauslaitteiston komponentit vasemmalta alkaen: termostoitu vesihaude, PR 23 AC refraktometri, field communicator-näyttölaitte, uusi sekoitin, vanha sekoitin

Refraktometri oli kytketty field communicator -näyttölaitteeseen ethernet-kaapelilla. Mittausdata tallennettiin näyttölaitteella muistitikulle tulosten myöhempää käsittelyä varten. Datan tallennusväliksi valittiin yksi sekunti, joka oli lyhin mahdollinen.

6.4 Mittausten suorittaminen

Mittaukset suoritettiin Mikkelin ammattikorkeakoulu MAMK:n kuitulaboratoriossa Savonlinnassa tammikuussa 2017. Seuraavassa esitellään eri mittausten kulku ja tehdyt toimenpiteet.

6.4.1 Vesi

Vedellä suoritettussa mittauksessa tarkasteltiin miten sekoitustapa vaikuttaa mittalaitteen anturipään lämpötilan tasaantumiseen. Laboratoriokyvettissä kiertävä termostoitu vesikierto oli säädetty 40,5 °C lämpötilaan. Kyvettiin pipetoitaessa näytteenä käytetyn vesijohtoveden lämpötila oli 19 °C.

Vesimittauksen mittausprosessi oli seuraava:

1. Kyvetin termostointi 40,5 °C lämpötilaan
2. Mittausdatan tallennuksen aloitus
3. Näytteen pipetointi kyvettiin
4. Mittaus, 10 min
5. Mittausdatan tallennuksen lopetus
6. Näytteen poisto ja kyvetin kuivaus

Termostoidun vesikierron annettiin tasaantua n. tunti ennen ensimmäistä mittausta, mutta vesihauteen lämpötilan havaittiin muuttuvan vielä ensimmäisestä mittauksesta toiseen. Ilman sekoitusta toteutettuja mittauksia suoritettiin vielä kolmas muiden mittausten jälkeen ja silloin havaittiin lämpötilan olevan vastaava kuin muissa mittauksissa. Sekoittamattomista mittauksista tuloksissa jätettiin ensimmäinen mittaus huomioimatta ja tuloksissa huomioitiin toisen ja kolmannen mittauksen mittausdata.

6.4.2 Sokeriliuos

Sokeriliuksella suoritettun mittauksen tavoitteena oli saada sokeri konsentroitumaan tai kiteytymään mittaikkunalle ilman sekoitusta. Tällöin sekoituksen vaikutusta konsentroitumisen ja kiteytymisen määrään voitaisiin tarkastella konsentraatiomittauksen erois-

ta sekoitustapojen välillä. Sokeriliuoksen väkevyudeksi valittiin 25 massa-%, jonka oletettiin riittävän pintailmiöiden syntymiseen kyvetin pinnoille.

Mitattava sokeriliuos valmistettiin mittaamalla 1 l mittalasiin tarkkuusvaa'alla 30 g taloussokeria ja lisäämällä sen jälkeen 90 g lämmintä vesijohtovettä. Liuosta sekoitettiin lämmittäen samalla vesihauteessa kunnes kaikki sokeri oli liuennut veteen. Valmis näyte sekoitettuna on esitetty kuvassa 25.



Kuva 25. Taloussokerista valmistettu 25 massa-% näyteliuos

Sokeriliuoksen mittauksen mittausprosessi oli seuraava:

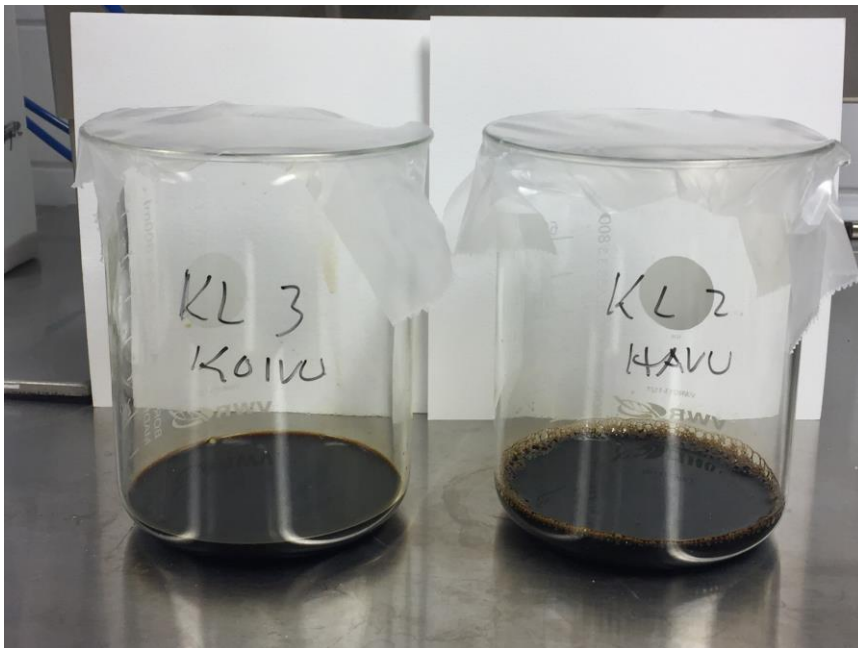
1. Näytteen lämmitys vesihauteessa 50 °C lämpötilaan
2. Kyvetin termostointi 40,5 °C lämpötilaan
3. Mittausdatan tallennuksen aloitus
4. Näytteen pipetointi kyvetiin
5. Mittaus, 10 min
6. Mittausdatan tallennuksen lopetus
7. Näytteen poisto, kyvetin puhdistus ja kuivaus

Mittauksessa käytettyyn näyttö- ja tallennuslaitteeseen oli syötetty korjauskertoimet ja kalibrointiarvot selluteollisuuden mustalipeämittauksia varten, joten sokeriliuoksen mit-

tauksesta ei saatu todellista sokerikonsentraatiota. Korjauskertoimet mustalipeän ja sokeriliuoksen kalibroinneissa ovat hyvin samantyyppiset. Molemmat perustuvat liuottimena olevan veden lämpölaajenemismuutoksille. Mittauksessa tarkasteltiin myös taittekoimen näyttämää, mutta tuloksina käytettiin mustalipeän kiintoaineen laskettua konsentraatioarvoa. Tämä mittaustulos ottaa huomioon em. veden lämpötilakompensaation.

6.4.3 Puskumassanäytteet

Kaukopään sellutehtaalta saadut näytteet olivat tilavuudeltaan pienehköt. Koivulinjan näytettä oli noin 70 ml ja havulinjan näytettä vähän yli 100 ml. Näytteet laitettiin 1 l mittalaseihin käsittelyä ja vesihauteessa lämmittämistä varten. Mittalaseit peitettiin laboratorikalvolla haihtumisen vähentämiseksi. Kuvassa 26 puskumassanäytteet mittalaseissaan.



Kuva 26. Koivu- ja havusellun keiton puskumassanäytteet 1l mittalaseissa

Normaalisti sellulinjasta näytettä saadaan n. 5-10 l joka toimitetaan laboratorioon mitattavaksi. Tällöin haihtuminen ei yleensä tuota mittaukseen liittyviä ongelmia. Näytteen lämpötila prosessista laboratorioon tullessaan on normaalisti noin 60 °C. Mittauksessa haluttiin päästä mahdollisimman lähelle tätä lämpötilaa, ja siksi näyte lämmitettiin vesihauteessa mahdollisimman lämpimäksi. Näytettä lämmitettiin vesihauteessa, jossa

juoksi kuuma vesijohtovesi. Laboratoriolämpömittarilla näytteen lämpötilaksi mitattiin 50 °C. Näytteen lämmittäminen vesihautteessa on esitetty kuvassa 27.



Kuva 27. Koivusellun puskumassanäytteen lämmittäminen vesihautteessa. Huomioitavaa pieni näytemäärä.

Puskumassamittausten mittausprosessi oli sokeriliuoksen mittauksen kaltainen:

1. Näytteen lämmitys vesihautteessa 50 °C lämpötilaan
2. Kyvetin termostointi 40,5 °C lämpötilaan
3. Mittausdatan tallennuksen aloitus
4. Näytteen pipetointi kyvetiin
5. Mittaus, 10 min
6. Mittausdatan tallennuksen lopetus
7. Näytteen poisto, kyvetin puhdistus ja kuivaus

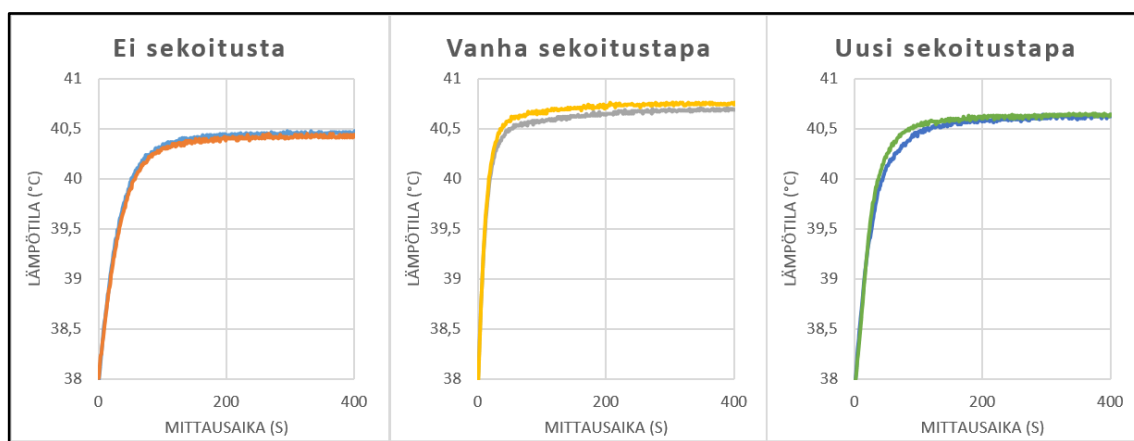
Lämmitettäessä puskumassanäytteitä vesihautteessa mittalasin ja laboratorikalvon pinnoille tiivistyi jonkin verran vettä.. Kuvassa 27 näkyy myös hyvin koivunäytteen pieni näytemäärä mittausten loppupuolella.

7 Tulokset

Kaikki tässä kappaleessa esitetyt mittaustulokset on esitetty tarkempina kuvaajina liitteessä 1. Kaikilla mitatuilla näytteillä mitattiin kuusi mittausjaksoa, kaksi kullakin sekoitustavalla. Tulokset on tekstin ohessa esitetty siten, että kukin sekoitustapa on rinnakkain omana kuvaajana ja jokaisen mittausjakson tulokset ovat omana käyränä. Poikkeuksena tähän on havusellun toistettavuusmittaus jonka kolme mittausjaksoa on esitetty samassa kuvaajassa.

7.1 Vesi

Vesimittauksessa n. 20 °C lämpötilaero näytteen ja termostoidun lämpöanturin välillä aiheutti hetkellisesti mittaprismassa olevan lämpöanturin lämpötilan laskun n. 37 °C lämpötilaan. Esitetyn mittausdatan alkupisteeksi valittiin kohta, jossa mittalaitteen lämpöanturin lukema oli lähimpänä 38 °C. Näin datan alkupisteet eri mittauksissa vastaavat toisiaan. Lämpötila ajan funktiona kyseisestä ajanhetkestä eteenpäin on esitetty kuvassa 28. Mittauksesta on esitetty aikaväli 0 ... 400 s, jonka jälkeen ei merkittäviä muutoksia lämpötilassa enää tapahtunut.



Kuva 28. Vesimittauksen tulokset; lämpötila mittausajan suhteen

Näytteen syöttämisestä aiheutuneen refraktometrin lämpöanturin jäähtymisen jälkeen sen lämpötila nousi noin kaksi °C, takaisin termostoituun lämpötilaan. Toistettaessa mittaus samalla sekoitustavalla, näyttää tämä lämpötilan muutos toistuvan hyvin samalla tavalla. Sekoitustapojen välillä taas eroja on selkeästi havaittavissa. Mittausjär-

jestely vaikuttaa olevan vakioitu siten, että ulkoiset häiriötekijät eivät tuo merkittävää virhettä mittaustuloksiin.

Koska lämpöanturi ei mittaa suoraan näytteen lämpötilaa, niin mittaustulosten perusteella ei voida suoraan sanoa mitään näytteen lämpötilasta. Kun anturin lämpötila ei enää muutu, on näyte samassa lämpötilassa anturin ja laboratoriokyvetin kanssa. Tällöin lämpötilakorjaus kompensoi mittausta oikein ja mittalaite antaa luotettavan tuloksen. Varsinainen mittaus tulisi tehdä tässä tasaantuneessa vaiheessa.

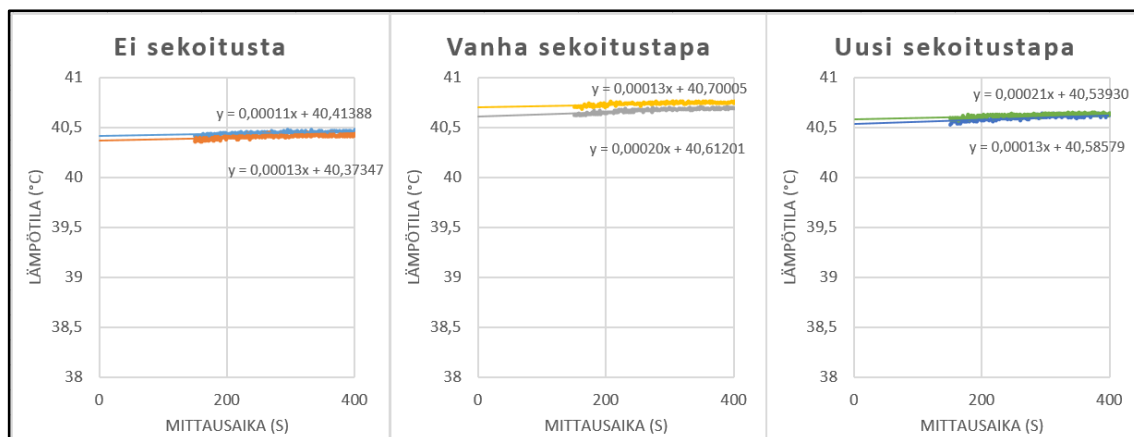
Anturin lämpötilan muutoksessa havaittiin kolme erilaista vaihetta:

1. Nopean muutoksen vaihe, 0–50 s
2. Tasoittuva vaihe, sekoitustavasta riippuen 30–150 s välillä
3. Tasoittunut vaihe, 150–400 s

Nopean muutoksen vaihe alkaa heti näytteen syötöstä ja näyttää jatkuvan n. 40 °C lämpötilaan asti, josta lämpötilan muutosnopeus hidastuu. Vaihe kestää ilman sekoitusta 52–58 s, vanhalla sekoitustavalla 18–20 s ja uudella sekoitustavalla 38–44 s.

Tasoittuvassa vaiheessa lämpötila muuttuu jo hitaammin, ja tasoittuu vähitellen kohti tiettyä lämpötilaa. Tasoittuvan vaiheen päättymistä on melko vaikea havaita, koska muutosnopeus hidastuu vähitellen ja lämpötila jää hyvin hitaaseen muutokseen tasoittuvassa vaiheessa kaikilla sekoitustavoilla. Näyttäisi kuitenkin, että kaikilla sekoitustavoilla tasaantuneeseen vaiheeseen voidaan sanoa päästyn 150 s kuluessa.

Tasoittuneen vaiheen käytöstä alkaen 150 s mittauksen alusta tutkittiin leikkaamalla käyristä pois 0 ... 150 s alue ja sovittamalla loppupään mittaukselle suora. Sovitetut suorat seuraavat hyvin mittaustuloksia. Suoran kulmakertoimen (°C/s) perusteella voidaan päätellä onko lämpötila tasoittunut vai vielä muutoksessa. Tuloksista nähdään, että sekoittamattomalla lämpötilan nousu on hitainta ja molemmilla sekoitustavoilla lähes saman suuruista.



Kuva 29. Suoran sovituksset 150–400 s osalle mittausdatasta

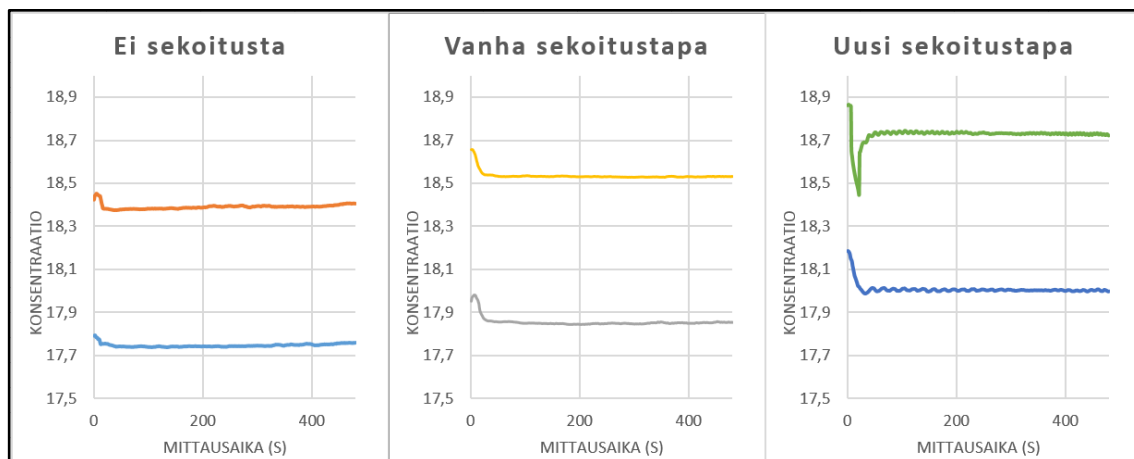
Lämpötilan muutosnopeudet 150 s jälkeen olivat kaikilla sekoitustavoilla suurusluokaltaan $1 \cdot 10^{-4} \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{s}}$ eli 100 s aikana lämpötila muuttuu 0,01 °C. Lämpötila pysyy siis varsin tasaisena.

Sekoitustapojen välillä havaittiin eroja lämpötilan tasaantumisnopeuden lisäksi tasaantumislämpötilassa. Koska vesihauteen lämpötila pysyi mittausten aikana hyvin tasaisena, oletetaan eri lämpötiloihin tasaantumisen johtuvan näytesekoittimien sekoittaessaan näytteeseen tekemästä työstä. Tästä työstä syntynyttä lämpöä johtuu termostoinnin kautta tasaisesti pois, mutta työ aiheuttaa lämpötilan nousun. Tämä ero näkyy kuvan 29 suorien sovitusvakiotermeissä. Niistä nähdään, että ilman sekoitusta tasaantumislämpötilan arvo on 40,4 °C, vanhalla sekoitustavalla 40,7 °C ja uudella sekoitustavalla 40,6 °C.

7.2 Sokeriliuos

Sokeriliuoksen mittausten tulokset on esitetty kuvassa 30. Mittausdatan alkupisteeksi valittiin hetki, joka on 10 s näytteen syötöstä laboratorikyvetiin. Tässä vaiheessa sekoitin on jo kyvetissä ja sekoittaa näytettä. Mittausdatan kuvaajassa on esitetty massasuhteena ilmoitettu konsentraatio ajan funktiona aikavälillä 0 ... 480 s. Mittalaitteen antama konsentraation mittaustulos on massasuhte (% g/g) tyypillisemmän mol/l sijaan, jolloin lämpölaajenemisen vaikutusta tilavuuteen ei tarvitse erikseen huomioida.

Kuten kappaleessa 6.4.2 mainittiin, konsentraatiolukema ei vastaa todellista sokerikonsentraatiota koska näyttölaite oli kalibroitu mustalipeämittaukseen. Lukemat mittausten välillä ovat kuitenkin keskenään vertailukelpoisia.

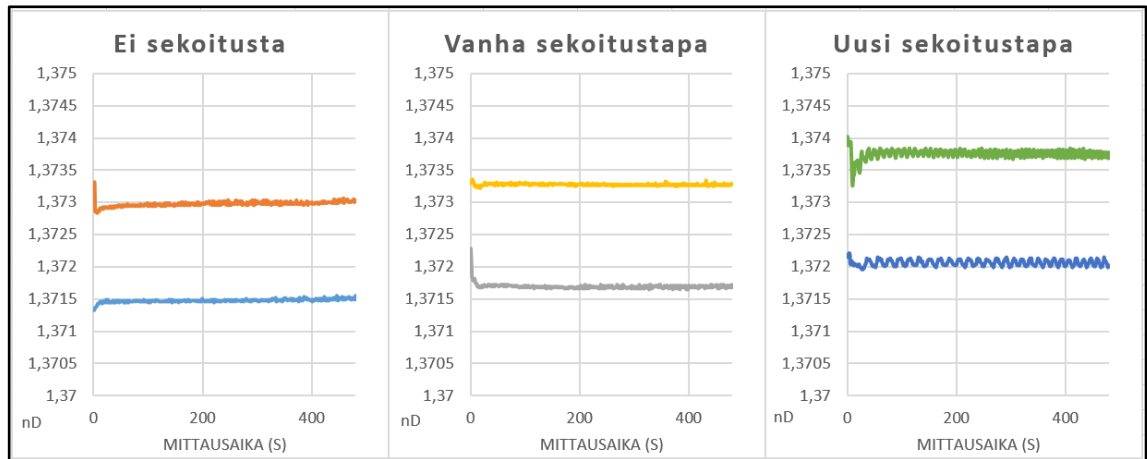


Kuva 30. Sokerimittauksen tulokset, konsentraatio ajan suhteen

Mittauksen alussa havaitaan tasaantumiseen liittyviä ilmiöitä, jotka johtuvat pääosin näytteen ja lämpöanturin lämpötilaeron aiheuttamasta virheellisestä lämpötilakompensaatiosta. Nämä virheet tasaantuvat hyvin nopeasti ja mittausdata muuttuu hyvin tasaiseksi jo 50 s jälkeen, kun näytteen ja anturin lämpötilat tasaantuvat lähemmäs toisiaan.

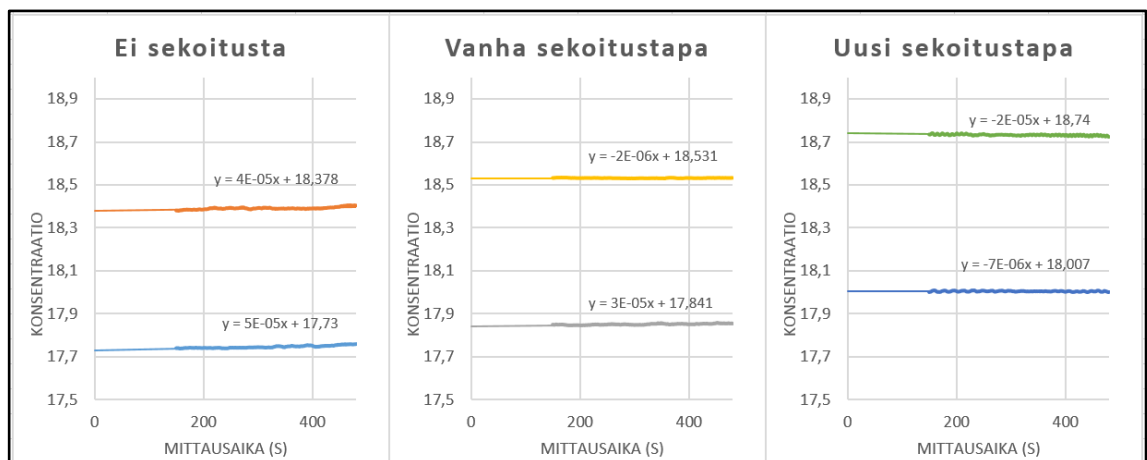
Käyrät asettuvat eri konsentraatiotasolle. Mitattu konsentraatio kasvaa siirryttäessä mittauksesta seuraavaan. Mittauksen aikana konsentraatio tasautui hyvin. Konsentraation kasvun mittausten välillä päätellään johtuvan näytteen haihtumisesta mittalasisista näytettä lämmitettäessä. Näytemäärän ollessa suhteellisen pieni, noin 90 ml, ja lämpötilan noin 50 °C, osin laboratoriolialvolla peitetystä mittalasisista haihtui vettä ja näyte tiivistyi.

Tuloksista tutkittiin myös taitekertoimen käyttäytymistä. Tulokset on esitetty kuvassa 31. Taitekerroinmittauksen tuloksissa ei ole lämpötilakompensaatiota, joten mittauksen alkupäässä tulokset hieman poikkeavat konsentraatiomittauksen tuloksista. Huomioitavaa on, että poikkeama taitekertoimessa on pienempi kuin taitekertoimesta lasketussa konsentraatioissa. Tämä johtuu lämpöanturin ja mitattavan näytteen lämpötilaeron aiheuttamasta kompensoinnin virheellisyydestä. Tätä eroa lukuunottamatta tulokset vastaavat konsentraatiomittauksen tuloksia.



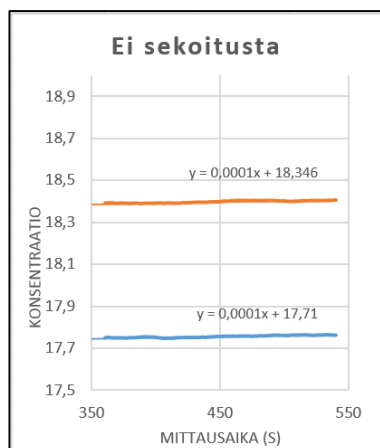
Kuva 31. Taitekertoimen mittaustulokset sokeriliuokselle

Näyttämän tasoittumista tutkittiin kuten vesimittauksessa, eli säilyttämällä vain 150 s jälkeinen osa konsentraatiokäyristä ja sovittamalla mittausdataan suora. Suorasovituksia on esitetty kuvassa 32. Sovitetut suorat seuraavat hyvin mittaustuloksia. Suorien kulmakertoimista suurin on $5 \cdot 10^{-5} \frac{\%}{s}$, eli silloin konsentraatioarvo muuttuu 100 s aikana 0,005 %. Näin hitaalla muutoksella ei mittaukseen ole vaikutusta.



Kuva 32. Suoran sovituksia 150 s jälkeiselle osalle mittaustuloksista

Tavoiteltuja pintailmiöitä ei juurikaan saatu esille. Mittauksessa ilman sekoitusta havaitaan hienoinen konsentraation nousu 400 s mittauksen aloituksen jälkeen. Nousun suuruutta tutkittiin sovittamalla mittausdataan suora aikavälillä 360 ... 540 s. Suoran sovitus on esitetty kuvassa 33. Suoran kulmakertoimeksi eli konsentraation muutosnopeudeksi 100 s aikana saatiin 0,01 %. Muutosnopeus on näin ollen tässäkin tapauksessa mittaamisen kannalta merkityksetön.

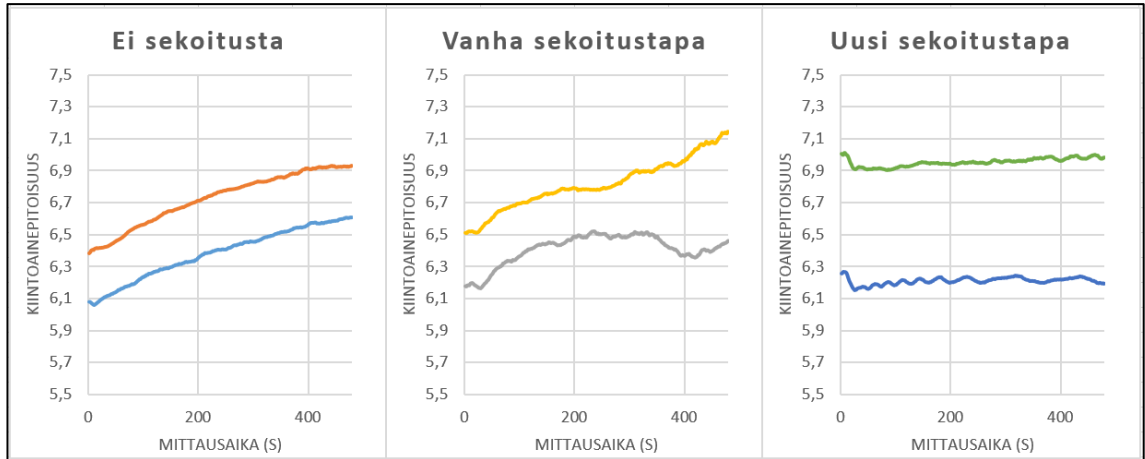


Kuva 33. Suoran sovitus sekoittamattoman sokeriliuoksen mittaukseen aikavälillä 360 – 540 s.

7.3 Koivusellun puskumassa

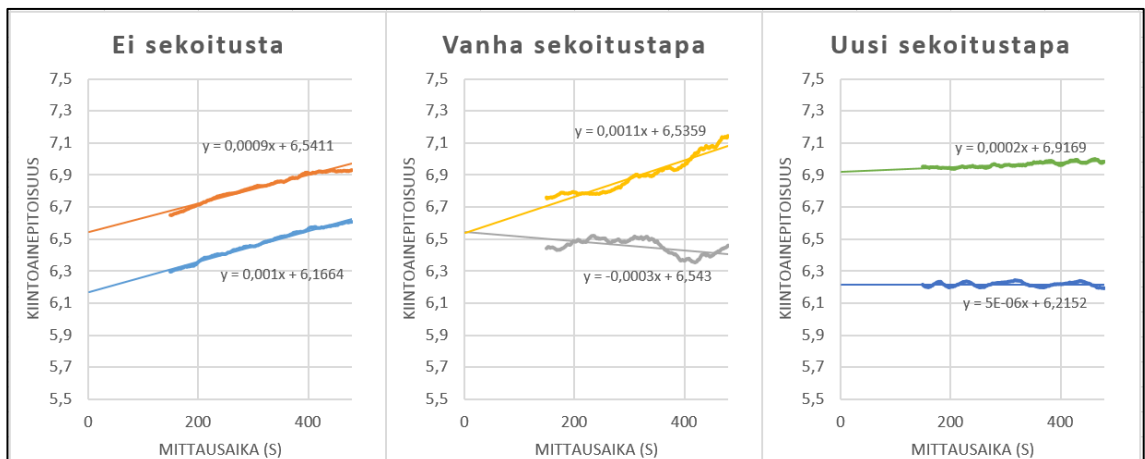
Koivusellun mittausdatan alkupisteet valittiin siten, että ilman sekoitusta mittausdata alkaa heti näytteen syötöstä ja kummallakin sekoitustavalla 15 s näytteen syötön jälkeen, jolloin myös sekoitin on asetettu paikalleen ja käynnistetty.

Näytteen pienen kokonaistilavuuden ja lämmittämisen vuoksi näytteestä pääsi haihtumaan vettä ja kiintoainepitoisuus näytteessä näin ollen kasvoi mitausten välillä. Mitattavaa näytettä ei siis pystytty vakioimaan niin hyvin, ettei se olisi vaikuttanut mitaustuloksiin. Sekoituksen vaikutuksen havaitsemisen kannalta mitaustulosta olennaisempaa on sen muutos ajan suhteen. Sen osalta mittauksissa havaittiin selkeitä eroja sekoitustapojen välillä. Koivusellun puskumassan mitaustulokset liuenneen kiintoaineen pitoisuutena ajan suhteen on esitetty kuvassa 34.



Kuva 34. Koivusellun puskumassan mittaustulokset

Kappaleessa 6.1.3 mainittua näyttämän kasvamista mittauksen edetessä havaittiin selkeästi mittauksessa ilman sekoitusta sekä jälkimmäisessä mittauksessa vanhalla sekoitustavalla. Tämän oletetaan johtuvan sedimentoitumisesta, eli kiintoaineen kertymisestä mittaprisman pinnalle. Ensimmäisessä mittauksessa vanhalla sekoitustavalla havaittiin ensin näyttämän kasvu noin 300 s asti ja sen jälkeinen lasku lähelle alun mittalukemaa. Selkeämpi mittalukeman tasaantuminen havaitaan ainoastaan uudella sekoitustavalla. Alun nopean muutoksen jälkeen mittaustulos pysyy hyvin vakiona pientä aaltoiluketta lukuun ottamatta. Käytännön laboratoriomittauksissa mittaus suoritetaan ottamalla automaattisesti 10 lukemaa sekunnin välein ja laskemalla näistä keskiarvo. Tämä vähentää merkittävästi aaltoilun vaikutusta mittaustulokseen.



Kuva 35. Koivusellun puskumassan mittaustuloksien 150 s jälkeiselle osalle tehdyt suorien sovitukset

Myös koivusellun mittauksessa tarkasteltiin näyttämän muutosnopeutta sovittamalla 150 s jälkeisiin mittaustuloksiin suorat. Nämä suorasovitukset on esitetty kuvassa 35. Suorien sovitukset näyttävät vastaavan suhteellisen hyvin näyttämän muutoksia lukuun ottamatta vanhan sekoitustavan ensimmäistä mittausta (harmaa käyrä).

Havainnollistamaan näyttämän muutosnopeutta sekoittamattoman ja uuden sekoitustavan suorasovitusien kulmakertoimista laskettiin keskiarvot ja vanhan sekoitustavan jälkimmäisen mittauksen tulosta käytettiin sellaisenaan. Tulokset ovat taulukossa 2.

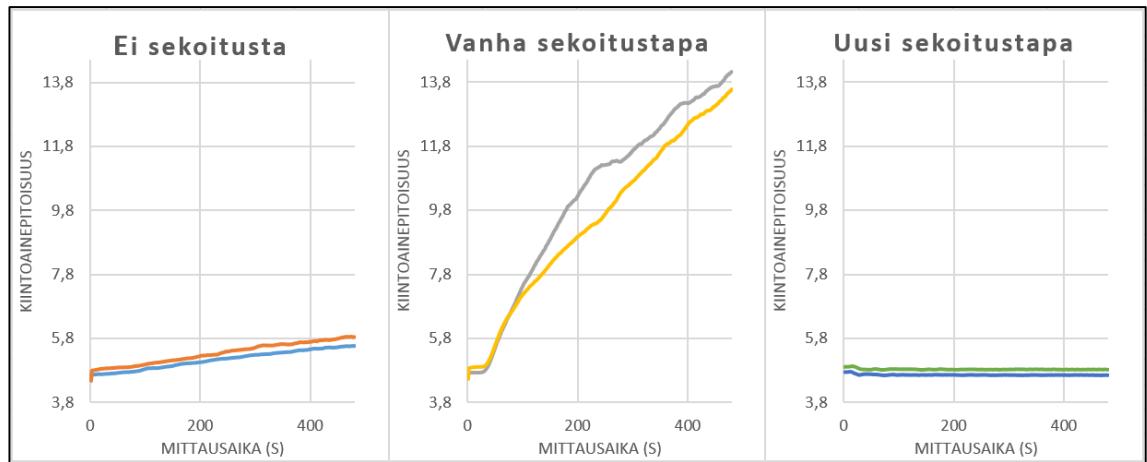
Taulukko 2. Koivusellun puskumassan mittaustulosten muutosnopeudet

Sekoitustapa	Muutosnopeus ($\frac{\%}{100 s}$)
Ei sekoitusta	0,095
Vanha sekoitustapa	0,11
Uusi sekoitustapa	0,01025

Tuloksista nähdään, että uudella sekoitustavalla näyttämän muutosnopeus on huomattavasti hitaampaa kuin vanhalla tavalla tai ilman sekoitusta. Muutosnopeudet sekoittamattomalla ja vanhalla tavalla ovat suuruudeltaan sellaisia, että ne vaikuttavat haittaavasti mittaukseen laboratoriossa. Uuden sekoitustavan näyttämän muutosnopeus on merkityksetön toivottuun mittaustarkkuuteen nähden, joten mittaamisen oikean ajanhetken merkitys vähenee huomattavasti.

7.4 Havusellun puskumassa

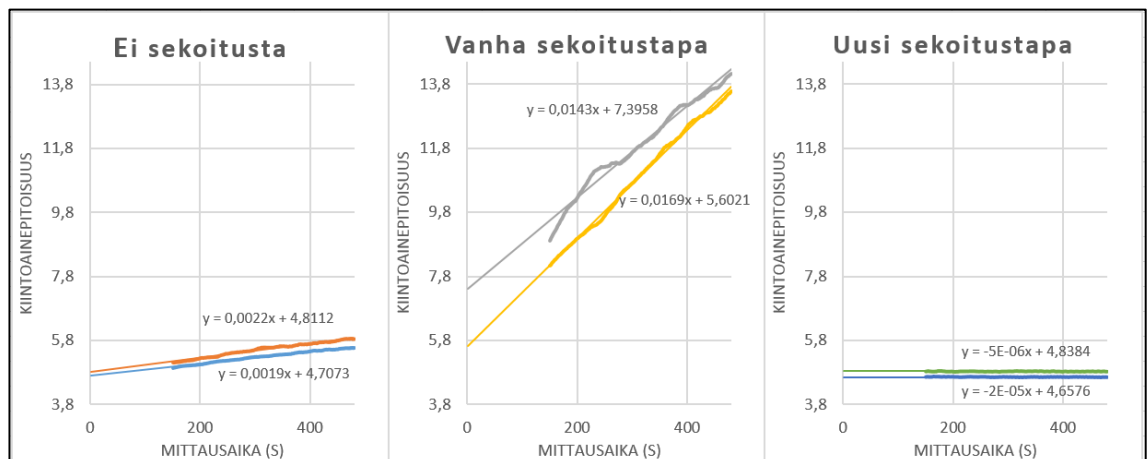
Havusellun mittauksessa datan alkupisteet valittiin vastaavasti kuin koivusellun mittauksessa. Mittaustulokset liuenneen kiintoaineen pitoisuutena ajan suhteen on esitetty kuvassa 36. Huomioitavaa kuvaajissa on edellistä selkeästi laajempi kiintoaineprosentin asteikko.



Kuva 36. Havusellun puskumassan mittaustulokset

Tuloksista on nähtävissä selvät erot sekoitusmenetelmien välillä. Menetelmien erot ovat samansuuntaiset kuin koivusellun mittaustuloksissa, mutta voimakkaammin näkyvissä. Ilman sekoitusta mittalukema kasvaa hyvin tasaisesti. Vanhalla sekoitustavalla mittalukema lähtee kasvamaan hyvin voimakkaasti, eikä minkäänlaista tasaantumista tapahdu. Uudella sekoitustavalla näyttämä tasoittuu, eikä enää muutu mittauksen kuluessa.

Myös havusellunäytteiden mittadataan sovitettiin suorat 150 s jälkeiselle osalle. Sovitukset on nähtävillä kuvassa 37. Sovitukset kaikilla käyrillä vastaavat hyvin muutoksen suuntaa, vaikka vanhan sekoitustavan ensimmäisen mittauksen osalta mittauskäyrä ei suoraa aivan seuraakaan.



Kuva 37. Havusellun puskumassan mittaustuloksien 150 s jälkeiselle osalle tehdyt suorien sovitukset

Muutosnopeuden suuruutta tarkasteltiin sovitettujen suorien kulmakertoimista kuten edellä. Kulmakertoimista laskettiin keskiarvot. Tulokset ovat taulukossa 3.

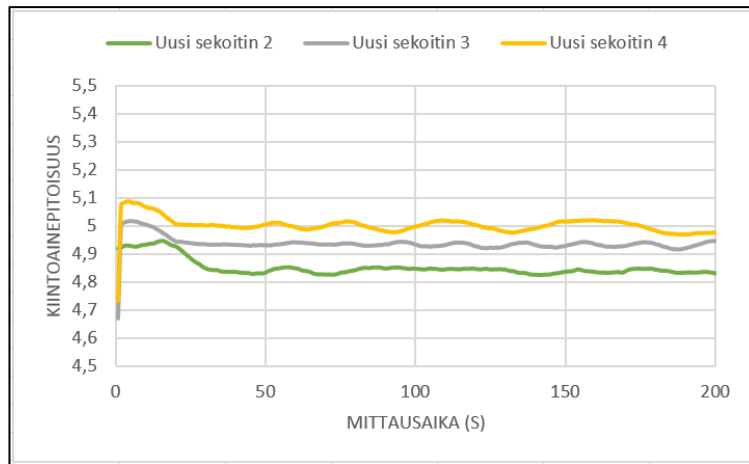
Taulukko 3. Havusellun puskumassan mittausten muutosnopeudet

Sekoitustapa	Muutosnopeus ($\frac{\%}{100 s}$)
Ei sekoitusta	0,205
Vanha sekoitustapa	1,56
Uusi sekoitustapa	- 0,00035

Tuloksista nähdään sekoittamattomassa näytteessä selkeä kiintoainepitoisuuden tasainen kasvu mittaprismalla johtuen kiintoaineen sedimentoitumisesta. Vanhalla sekoitustavalla kiintoaineen kertyminen mittaprismalle korostuu virtausnopeuden ollessa pieni mitta-astian pohjan keskikohdalla, eli mittaprisman pinnalla. Muutosnopeudet ovat niin suuria, että luotettava mittaaminen muuttuu käytännössä mahdottomaksi.

Uuden sekoittimen osalta lukeman muutos on hyvin lähellä nollaa, joten mittaustulos millä tahansa ajanhetkellä näyttää vastaavan erittäin hyvin näytteen todellista koostumusta.

Mittauksen toistettavuutta uudella sekoitustavalla tutkittiin mittaamalla samaa näytettä peräkkäin kolme kertaa. Ensimmäinen mittauksista oli aiemman mittausyökin jälkimmäinen mittaus ja lisäksi tehtiin kaksi erillistä mittausta. Koska mittaustulos tasoittui hyvin, lyhennettiin mittausaikaa 200 sekuntiin. Toistettavuusmittauksen tulokset on esitetty kuvassa 38.



Kuva 38. Toistettavuusmittauksen tulokset

Tuloksista on havaittavissa näyttämän hyvä tasoittuminen jokaisella mittauskerralla. Tasoittuminen tapahtuu nopeasti. Jo 40 sekunnista lähtien näyttämä on lähes muuttumaton. Näyttämä tasoittui eri mittauskerroilla vähän eri tasolle, kasvaen mittauksesta seuraavaan. Mittauksen tässä vaiheessa näytemäärä oli varsin pieni, joten tässäkin mittauksessa voidaan olettaa muutoksen johtuvan näytteen tiivistymisestä lämmitettäessä tapahtuneen haihtumisen vuoksi. Mittauksen toistettavuuden varmistamiseksi pitäisi näyte pystyä vakioimaan tätä mittausta paremmin.

8 Päätelmät

8.1 Lämpötilan tasaantuminen ja lämpötilakompensaatio

Kappaleen 7.1.1 tulosten perusteella voidaan sanoa, että 20 °C lämpötilaero näytteen ja mittalaitteen termostoinnin välillä on täysin tasaantunut 150 s kuluessa näytteen syöttämisestä kyvettiin. Kappaleessa 3.3.5 mainittua lämpötilakerrosten muodostumista ei havaittu. Lämpötilan tasoittumisen havaittiin hidastuvan hieman siirryttäessä vanhasta sekoitustavasta uuteen.

Muilla näytteillä otetuissa mittauksissa havaittiin, että vaikka lämpötila ei olekaan täysin tasaantunut, niin näytteen ja lämpöanturin lämpötilat ovat hyvin yhteneväiset, joten lämpötilakompensointi toimii hyvin ja mittaus antaa oikean tuloksen. Mittauksissa, joissa näyttämä vakiintui hyvin, se oli vakiintunut jo 60 s kuluttua näytteen syöttämisestä.

Lämpötilan osalta voidaan sanoa mittauksen olevan riittävän hyvin tasaantunut 120 s kuluttua näytteen syöttämisestä. Mittaus voidaan ohjeistaa otettavaksi tällöin tai mitta-laitte voidaan ohjelmallisesti automatisoida mittaamaan kun mitattavan suureen ja lämpötilan muutosnopeudet ovat pudonneet riittävän mataliksi.

8.2 Sokeriliuoksen mittaukset

Sokerimittauksen osalta tulokset eivät olleet selkeitä. Eroja sekoitusmenetelmien välille ei muodostunut. Toivottuja pintailmiöitä ei saatu esiin. Tämä saattoi johtua siitä, että laitteen termostoimislämpötila ja näytteen lämpötila pipetoitaessa kyvettiin olivat verrattain korkeita. Todellisessa käytössä laitetta saatettaisiin käyttää esimerkiksi tuoremehu-tiivisteiden sokeripitoisuuden mittaukseen. Tällöin sokeripitoisuus voisi olla 40 massa-% ja lämpötila alle 20 °C.

Sokeripitoisten näytteiden pintailmiöiden parempaa havainnointia varten ehdotetaan koejärjestelyn uusimista matalammassa termostointilämpötilassa ja korkeammalla sokerikonsentraatiolla.

8.3 Selluteollisuuden näytteiden mittaukset

Selluteollisuuden näytteiden mittauksissa havaittiin selkeästi vanhan sekoitustavan ongelmat. Uuden sekoitustavan havaittiin toimivan näiden näytteiden kanssa erittäin hyvin ja antavan tasaisia mittaustuloksia.

Kiintoaineen pitoisuutta on perinteisesti mitattu laboratoriomenetelmällä, jossa näyte imeytetään hiekkaan ja kuivataan uunissa. Hiekan punnitsemisen perusteella lasketaan kuiva-ainepitoisuus näytteessä. Tällaisen mittauksen tarkkuus on n. 0,1 %. Huonona puolena on mittauksen hitaus. Tuloksen saamiseen kuluu useita tunteja. [8.]

Uutta sekoitustapaa käyttäen laboratoriovarustellulla refraktometrillä päästään helposti kuivausmenetelmän mittaustarkkuuteen ja mittaus voidaan suorittaa muutamassa minuutissa. Mittaus voidaan myös suorittaa lähellä prosessia, eikä näytettä tarvitse kuljettaa laboratorioon.

Uudella sekoitustavalla mittauksen toistettavuus näyttää olevan hyvällä tasolla, eivätkä mittaukset eri mittauseroilla anna keskenään ristiriitaisia tuloksia näytteen koostumuksesta. Jotta mittaustarkkuutta voitaisiin arvioida paremmin, ehdotetaan toistettavuuskokeen suorittamista uudelleen suuremmalla näytemäärällä, jonka lämmittäminen suoritetaan suljetussa lasipullossa haihtumisen minimoimiseksi.

Tulosten valossa voidaan selluteollisuuden mittausten osalta suositella vanhaa sekoitustapaa käyttävän näytesekoittimen korvaamista uudella, kappaleessa 5 esitellyn prototyypin kaltaisella näytesekoittimella. Mitään esteitä ei havaittu uuden tekniikan käyttämiselle myös muissa mittauksissa.

9 Yhteenveto

Insinööriyössä tutustuttiin refraktometrin toimintaperiaatteeseen ja tekijöihin jotka laboratorio-oloissa vaikuttavat mittaustulosten oikeellisuuteen. Pääosa näistä tekijöistä liittyy näytteen sekoittamiseen.

Sekoitusmenetelmän vaikutusta mittaustuloksiin havainnoitiin kokeellisesti. Tulokset olivat rohkaisevia uuden sekoitusmenetelmän ottamiselle laajamittaiseen käyttöön, erityisesti selluteollisuuden mittausten yhteydessä. Yhtenä mittausten tavoitteista oli löytää sopiva mittaushetki, jolloin mittaustulokset olisivat mahdollisimman paikkansa pitäviä. Uuden sekoitusmenetelmän myötä mittaushetken merkityksen havaittiin vähenvän merkittävästi, koska mittalaitteen näyttämä tasaantui niin hyvin. Mittaus voidaan tulosten perusteella suositella otettavaksi 120 s näytteen syötöstä. Sekoitusmenetelmien välille löydettiin eroja sokeriliuoksen mittausta lukuun ottamatta. Uuden sekoitustavan havaittiin lisäävän optisen taitekerroinmittauksen luotettavuutta huomattavasti.

Työn pohjalta ehdotetaan sokeriliuoksen mittauksen toteuttamista uudelleen väkevämmällä liuoksella. Tavoitteena olisi saada lisäinformaatiota näiden näytteiden käyttäytymisestä mittakammiossa. Lisäksi selluteollisuuden näytteiden toistettavuusmittaukselle ehdotetaan paremmin vakioitua ja laajempaa toteutusta.

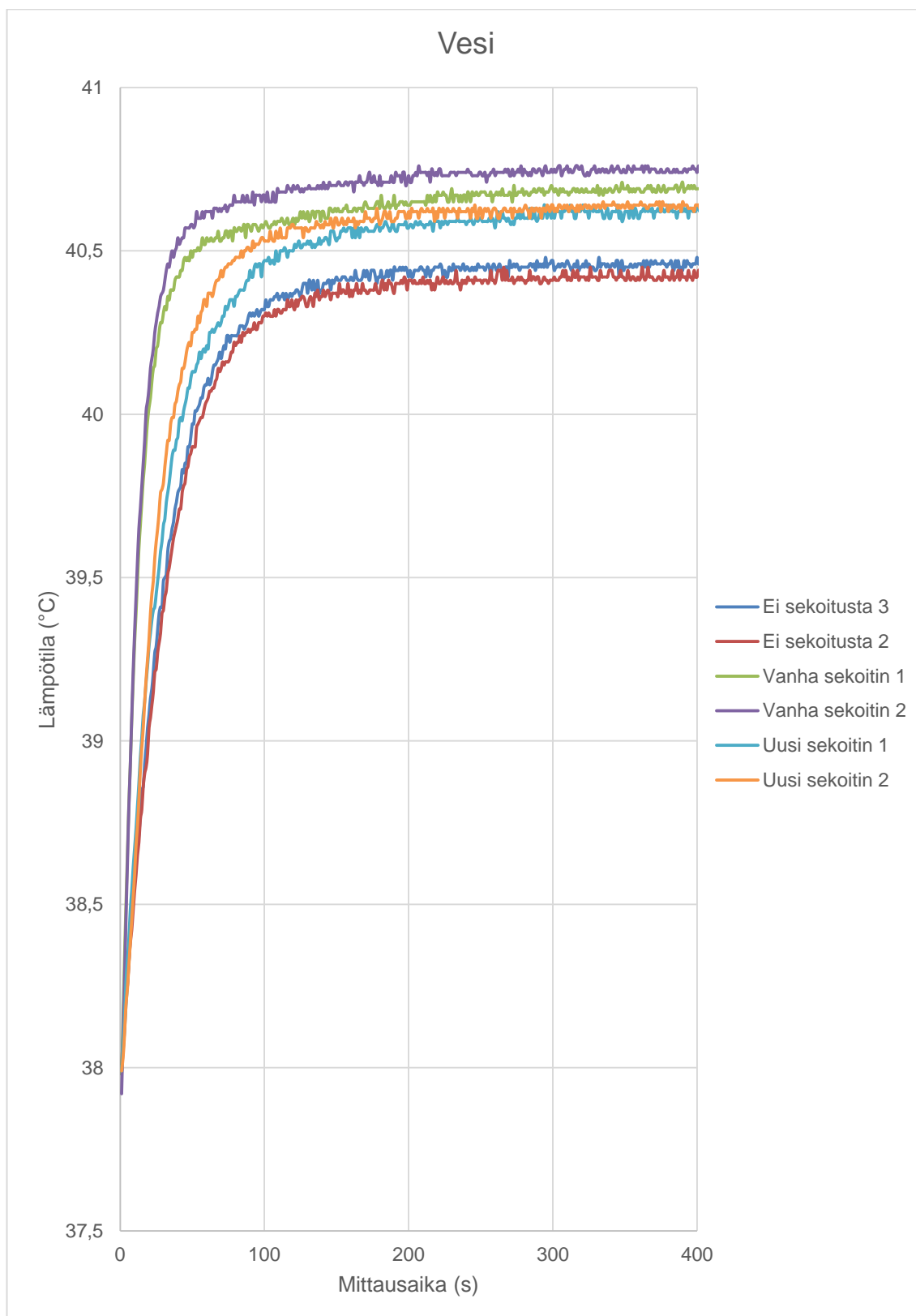
Näytesekoittimen tuotekehitysprosessin kannalta työn tulokset olivat hyödyllisiä. Prototyypin toimivuus selluteollisuuden mittauksissa on todettu ja tuotekehitysprosessia voidaan lähteä viemään eteenpäin. Seuraavaksi prototyypin toimintaperiaatteen pohjalta voidaan suunnitella tuotantoon tarkoitettu valmis tuote.

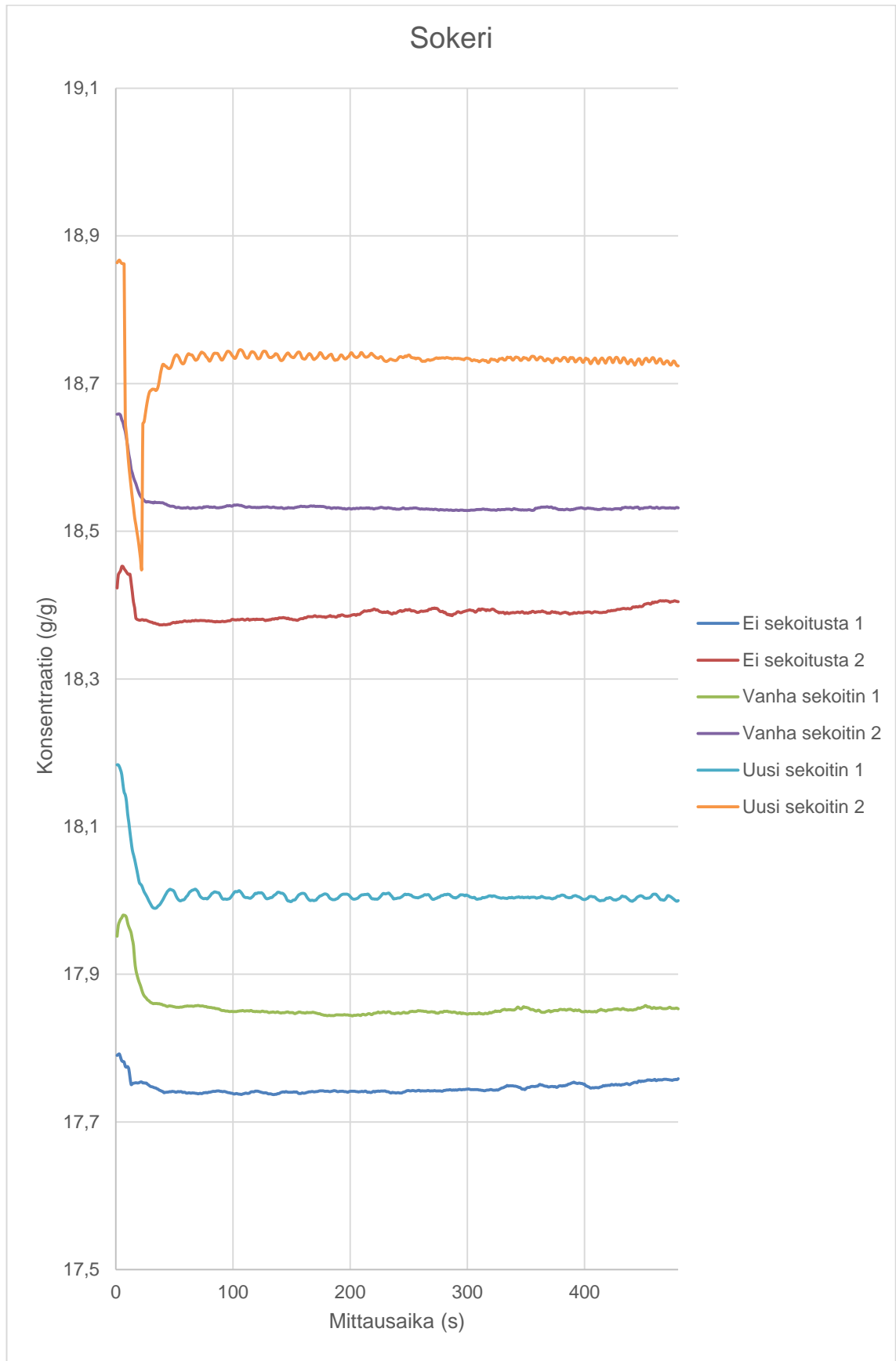
Lähteet

- 1 K-Patents Company information. Verkkodokumentti. Viitattu 19.6.2017
<http://www.kpatents.com/company>.
- 2 Refractive Index Measurement Principle. Verkkodokumentti. Viitattu 8.10.2014.
http://www.kpatents.com/pdf/downloads/refractive_index_principle.pdf.
- 3 The Speed of Light. Verkkodokumentti. Viitattu 15.3.2014.
<http://galileoandstein.physics.virginia.edu/lectures/spedlite.html>.
- 4 Young, Hugh D & Freedman, Roger A. 1996. University Physics. U.S.A. Addison-Wesley. 1052-1076.
- 5 Optical Density and Light Speed. Verkkodokumentti. Viitattu 15.3.2014.
<http://www.physicsclassroom.com/class/refrn/u14l1d.cfm>.
- 6 K-Patents Pharma Refractometer PR-23-AC Brochure. Verkkodokumentti. Viitattu 17.05.2017. http://www.kpatents.com/assets/files/downloads/pr-23-ac_brochure.pdf.
- 7 Lipták, Béla G. 1995. Process Measurement and Analysis – Instrument Engineers' Handbook. 1191-1192.
- 8 Haastattelut Janesko Oy:ssä. Vantaa 8.10.2014 - 31.5.2017
- 9 Sherman R.E, Rhodes L.J. 1996. Analytical Instrumentation Practical Guides for Measurement and Control. Instrument Society of America. 269-292. Kirj. John G. Grötsch Jr.
- 10 Debus, Allen G., Calinger, Ronald S., Collins, Edward J., Kennedy & Stephen J., eds. 1968. "Abbe, Ernst Karl". World Who's Who in Science: A Biographical Dictionary of Notable Scientists from Antiquity to the Present. Chicago, IL: A. N. Marquis Company.
- 11 Kingbright 5 mm Yellow LED datasheet. Verkkodokumentti. Viitattu 23.5.2017
<https://www.arduino.cc/documents/datasheets/LEDY-L-7113YT.pdf>.
- 12 Patentti FI126449B. Menetelmä ja sovitelma prosessinesteestä otetun erillisenäytteen mittauksen yhteydessä.
- 13 FDA Process Validation: General Principles and Practices. Verkkodokumentti. Viitattu 17.05.2017.
<http://www.fda.gov/downloads/Drugs/.../Guidances/UCM070336.pdf>.

- 14 Appendix to the Instructions Manual PR-23 for K-Patents Products Intended for use in the Pharmaceuticals Industry. 15.12.2011.
http://www.kpatents.com/pdf/downloads/Pharmaceuticals_Industry_Manual.pdf.

Mittaustulokset





Sokeri, taitekerroin

