

Opinnäytetyö (AMK)

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2019

Aarne Niittyluoto

KALIBROINTIMENETELMÄN KEHITTÄMINEN ILMANKOSTEUSLOGGEREILLE

Aarne Niittyluoto

KALIBROINTIMENETELMÄN KEHITTÄMINEN ILMANKOSTEUSLOGGEREILLE

Työn tavoitteena oli kehittää kalibrointimenetelmä ilmankosteusloggereille, joita käytetään Kaivogen Oy:n mikroitterilevyjen pinnoitusprosessin valvontaan. Menetelmän kehityksen lisäksi tarkoituksena oli aloittaa menetelmän käyttöönotto laatimalla alustava validointisuunnitelma. Työn laajuus rajattiin alustavan validointisuunnitelman laatimiseen.

Työn teoriaosuudessa käsitellään ilmankosteuteen ja ilmankosteuden mittaamiseen liittyviä asioita. Lisäksi teoriaosuudessa käydään läpi validointiin liittyviä asioita. Ilmankosteusloggereiden kalibrointi suoritetaan hyödyntämällä eri reagensseista valmistettujen ylikylläisten liuosten taipumusta muodostaa tietty suhteellinen ilmankosteus tietyssä konsentraatiossa ja lämpötilassa. Työssä vertailtiin litiumkloridin ja kaliumhydroksidin muodostamia ilmankosteuksia ja miten kosteuksiin voidaan vaikuttaa lämpötilaa muuttamalla.

Ennen työn suoritusta laadittiin testaussuunnitelma menetelmän kehitysvaiheessa suoritettavista testeistä, joiden perusteella menetelmä voitaisiin kuvata sillä tarkkuudella, että validointisuunnitelman laatiminen on mahdollista. Testaussuunnitelman lisäksi laadittiin lista vaatimuksista, jotka pyritään menetelmän osalta täyttämään, ennen kuin validointisuunnitelmaa ryhdytään laatimaan. Testeissä tutkittiin ilmankosteuden tasaantumisaikoja ja lämpötilan vaikutusta lopulliseen ilmankosteuteen. Suoritettujen testien perusteella laadittiin menetelmän validointisuunnitelma. Menetelmän kehityksen aikana suoritetuilla testeillä varmistettiin, että menetelmää käyttämällä kalibrointi voidaan suorittaa toistettavasti ja että kalibrointi voidaan suorittaa ilman, että yrityksen tuotantocykli häiriintyy.

Suoritettujen testien tuloksena saatiin tietoa ylikylläisten liuosten käytöstä ilmankosteusolosuhteiden luomiseen, tarvittavista tasaantumisaajoista ja lämpötilan muutosten vaikutuksesta olosuhteiden kehitykseen. Työssä kertynyttä tietoa voidaan hyödyntää ilmankosteusloggereiden ja -mittareiden kalibroinnissa, sekä mahdollisessa menetelmän jatkekehityksessä. Testeistä kertyneen tiedon perusteella laadittiin alustava validointisuunnitelma.

ASIASANAT:

Suhteellinen ilmankosteus, validointi, kalibrointimenetelmä.

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Chemical and Materials Engineering

2019 | 45 pages

Aarne Niittyluoto

DEVELOPMENT OF CALIBRATION VERIFICATION METHOD FOR AIR HUMIDITY LOGGERS

The aim of the thesis was to develop a calibration verification method for air humidity loggers utilized in the microtiter plate coating process of Kaivogen Oy. In addition to the method development, a validation plan draft was to be created so that the method could be validated and implemented. The scope of this thesis was limited to conducting the necessary experiments and creation of the validation plan draft.

In the theory part of this thesis, the following topics are covered: air humidity and how air humidity is measured. In addition to air humidity the topic of validation is covered at a basic level. Calibration verification of air humidity loggers is performed by utilizing the ability of certain chemicals to create fixed air humidity points in certain concentrations and temperatures. Two different chemicals were tested. The focus was on comparing the relative humidity points that lithium chloride and potassium hydroxide produced to the theoretical values and studying how changes in temperature affected the resulting relative humidity.

A plan for the experiments was prepared before the experiments were carried out. The plan contained all the experiments which needed to be conducted before the method could be described in sufficient detail so that a validation plan could be created. The plan also contained a detailed list of conditions to be met before the validation plan could be created. The experiments accumulated data on air humidity stabilization times and the effects of temperature on the final relative humidity points. The validation plan was then prepared based on the conducted set of experiments. During the method development phase it was also ensured that the method could be carried out without disturbing the production cycle of the company.

Experiments conducted during the development yielded data on how oversaturated solutions can be utilized in controlling relative air humidity, on the durations of stabilization periods required to achieve equilibrium, and on how changes in temperature affect the resulting relative air humidity. The data produced can be used in calibration verification of air humidity loggers and in any further development of the calibration method. A validation plan draft was created based on the results of the experiments.

KEYWORDS:

Relative air humidity, validation, calibration verification method

SISÄLTÖ

KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO	7
1 JOHDANTO	9
2 ILMANKOSTEUS	10
2.1 Höyrynpaine	10
2.2 Absoluuttinen ja suhteellinen ilmankosteus	11
2.3 Spesifinen ilmankosteus ja seossuhde	12
2.4 Kastepiste	13
2.5 Ilmankosteuden muodostuminen	13
3 ILMANKOSTEUDEN MITTAAMINEN	14
3.1 Epäsuora mittaustapa	14
3.2 Suora mittaustapa	14
3.3 Ylikylläisen liuoksen käyttö ilmankosteuden säätelyssä	15
4 VALIDOINTI	17
4.1 Validoinnin vaiheet	17
4.2 Validoinnin ajankohta	18
5 NYKYISEN MENETELMÄN ARVIOINTI	19
5.1 Yrityksen käyttämä laite ilmankosteuden mittaamiseen	19
5.2 Nykyinen kalibroitimenetelmä	20
5.3 Nykyisen menetelmän ongelmat	22
5.4 Kehitettävälle menetelmälle asetetut tavoitteet	23
6 MENETELMÄN SUUNNITTELU	25
6.1 Astian valinta	25
6.2 Kalibroitireagenssin valinta	26
6.3 Kehitettävä kalibrointiprotokolla	26
7 SUORITETUT TESTIT	29
7.1 Litiumkloridilla suoritettut testaukset	31
7.2 Kaliumhydrdoksidilla suoritettut testit	32
8 TULOKSET	33

8.1 litiumumkloridi	33
8.2 Kaliumhydroksidi	35
8.3 Tulosten arviointi	40
9 POHDINTA	42
LÄHTEET	44

KAAVAT

Kaava 1. Absoluuttinen ilmankosteus	10
Kaava 2. Absoluuttinen ilmankosteus ideaalikaasulakia hyödyntäen	10
Kaava 3. Suhteellinen ilmankosteus	11
Kaava 4. Spesifinen ilmankosteus	11
Kaava 5. Ilmankosteuden seossuhde	11

KUVAT

Kuva 1. Höyrynpaine suhteessa lämpötilaan (Engineering ToolBox, 2004)	11
Kuva 2. Hygrolog - HL-NT2-D (Rotronic AG, 2018)	19
Kuva 3. Kalibrointikammio	21
Kuva 4. Ilmankosteusloggeri yhdistettynä kalibrointikammioon	21
Kuva 5. Ilmankosteusloggeri purettuna	22
Kuva 6. Kalibrointiastia ja kansi	26
Kuva 7. Tyypillinen koasettelu: loggeri, väliastia ja kalibrointiliuosastia	29
Kuva 8. Menetelmän suunniteltu kalibrointiasetelma	30
Kuva 9. Litiumkloridin tyypillinen lämpötila-ilmankosteuskuvaaja	33
Kuva 10. Lämpötilaprotokolla A:n kuvaaja	35
Kuva 11. Lämpötilaprotokolla B: kuvaaja	36
Kuva 12. Lämpötilaprotokolla C:n kuvaaja	37
Kuva 13. Lämpötilaprotokolla D:n kuvaaja	38
Kuva 14. Ilmankosteuden tasaantuminen 40 °C:ssa	39
Kuva 15. Ilmankosteuden tasaantuminen 15 °C:ssa	39

KUVIOT

Kuvio 1. Yhdellä reagenssilla suoritettavan kalibroinnin protokolla	27
---	----

TAULUKOT

Taulukko 1. Ylikylläisten liuosten tuottamia suhteellisia kosteusprosentteja eri lämpötiloissa (Engineering ToolBox, 2014)	16
Taulukko 2. Yhteenveto litiumkloridilla suoritetuista testeistä ja tuloksista	34
Taulukko 3. Lämpötilaprotokolla A:n tasaantumisaajat lämpötiloittain	35
Taulukko 4. Lämpötilaprotokolla B:n tasaantumisaajat lämpötiloittain	36
Taulukko 5. Lämpötilaprotokolla D:n tasaantumisaajat lämpötiloittain	38

KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO

%RH	suhteellinen ilmankosteus, relative humidity
°C	lämpötilan yksikkö, celsiusaste
AH	absoluuttinen ilmankosteus, absolute humidity
g	gramma
IQ	asennuskvalifiointi, installation qualification
K	lämpötilan yksikkö, kelvin
m	pituuuden yksikkö, metri
m ³	kuutiometri
m _a	ilman massa
m _w	veden massa
OQ	toiminnallisuuden kvalifiointi, operational qualification
Pa	paineen yksikkö, pascal
PQ	suorituskyvyn kvalifiointi, performance qualification
p _v	vesihöyryn osapaine
p _{vs}	vesihöyryn kyllästyshöyrynpaine
Q	spesifinen kosteus
R	kaasuvakio
T	lämpötilan tunnus, kelvineinä
V	tilavuuden tunnus

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön toimeksiantaja on turkulainen yritys Kaivogen Oy. Yksi yrityksen päätuotteista on streptavidiinipinnoitetut mikrotiiterilevyt. Tässä opinnäytetyössä kehitettiin korvaava kalibrintimenetelmä yrityksen valmistusprosessin valvontaan käyttämien ilmankosteusloggereiden nykyiselle kalibrintimenetelmälle. Toimeksiantajayritys on sertifioitu standardien ISO 9001:2015 ja ISO 13485:2016 mukaisesti, joten kalibrintimenetelmä tulee validoida ennen käyttöönottoa. Työssä laadittiin menetelmän validointisuunnitelma. Varsinainen validointiprosessi rajattiin työn ulkopuolelle.

Menetelmän kehittämistyöhön ryhdyttiin, sillä vanha kalibrintimenetelmä koettiin hankalaksi ja aikaa vieväksi. Kehitettävän menetelmän tavoitteena oli mahdollistaa useamman loggerin kalibroiminen samanaikaisesti, siinä missä käytössä ollut menetelmä suoritettiin jokaiselle loggerille kerrallaan.

Työn teoriaosuudessa käsitellään ilmankosteuteen ja validointiin liittyviä asioita. Teoriaosuuden tarkoituksena on luoda lukijalle yleiskuva käytännön osuuden suorittamiseen vaikuttavista asioista. Käytännön osuudessa selvitetään käytössä olevan ja kehitettävän kalibrintimenetelmän erot, kehitettävälle menetelmälle asetetut vaatimukset sekä menetelmän kehitykseen liittyvät ennakkotestaukset. Työn käytännön toteutusta edisti erityisesti se, että käytössä oleva ja kehitettävä kalibrintimenetelmä perustuvat kylläisten liuosten hyödyntämiseen. Menetelmien perustuessa samaan tekniikkaan ei tarvittu niin laajaa taustatutkimusta, kuin jos kehitettävää menetelmää varten oltaisiin kehitetty kokonaan uusi tekniikka.

Loppuluvussa on esitetty pohdintaa kehitetyn kalibrintimenetelmän tulevista kehitysmahdollisuuksista.

2 ILMANKOSTEUS

Kostea ilma on seos kaasuja, pienhiukkasia ja vesimolekyylejä. Ilman sisältämä kosteuden määrään vaikuttavat ympäristössä vallitsevat olosuhteet. Merkittävin ilmankosteuden vaikuttava olosuhdetekijä on lämpötila. Lämpötilan kasvaessa potentiaalisen kosteuden määrä ilmassa kasvaa ja lämpötilan laskiessa potentiaalisen kosteuden määrä puolestaan vähenee. (Valsson & Bharat, 2001) (ASHRAE, 2001)

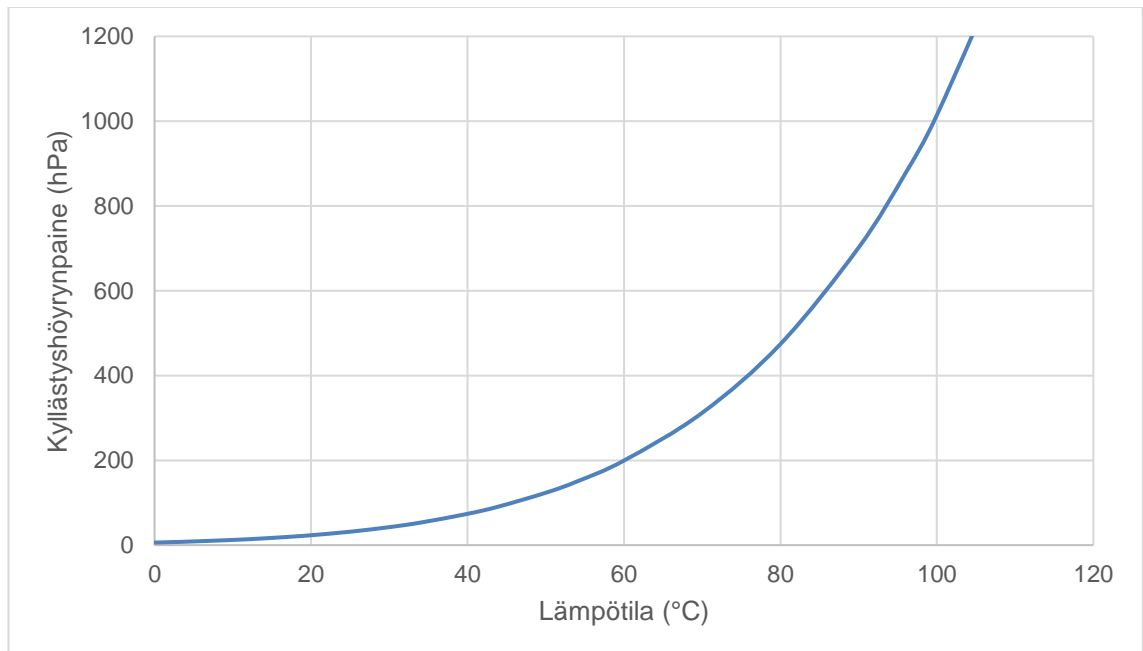
Ilmankosteuden mittaamiseen liittyy useita termejä ja suureita. Tämän termistön käyttö ja ymmärretty merkitys saattaa vaihdella termien käyttöyhteyden mukaan, joten käytetyn sanaston ja termien määrittely on tärkeää. Seuraavaksi esiteltävä lista ei ole kaikenkattava, vaan mukaan on pyritty sisällyttämään vain opinnäytetyön kannalta oleellinen terminologia. (National physical laboratory, 1996)

2.1 Höyrynpaine

Nesteen pinnassa osa molekyyleistä on riittävän suurienergisiä siirtymään nesteestä tai jopa kiinteästä aineesta sitä ympäröivään ilmatilaan. Nämä ilmatilaan siirtyneet molekyylit aiheuttavat paineen lisäyksen; näin muodostunutta painetta kutsutaan aineen höyrynpaineeksi. (Antila, et al., 2010)

Eri lämpötiloissa ilma voi sisältää enimmillään eri määrän kosteutta. Kun ilmassa on niin paljon kosteutta kuin siinä kyseisessä lämpötilassa voi olla, on ilma saturoitunutta eikä ilmankosteuden määrä voi enää lisääntyä. Kyllästyshöyrynpaineeksi kutsutaan sitä painetta, jonka vesihöyry muodostaa saturaatiopisteessä. Tarkemmin ilmaistuna kyllästyshöyrynpaine on vesihöyryn osapaine saturaatiopisteessä. Jokainen ilmassa oleva kaasu muodostaa oman osapaineensa ja kokonaisilmanpaine on näiden osapaineiden summa. Veden muodostama höyrynpaine on lämpötilasta riippuvainen, lämpötilan kasvaessa myös höyrynpaine kasvaa. (National physical laboratory, 1996)

Kuten kuvasta 1 voi havaita, vedellä on höyrynpaine myös hyvin alhaisissa lämpötiloissa, esimerkiksi lähellä 0 °C:ta. Tämä tarkoittaa sitä, että ilman ollessa riittävän kuivaa jopa jäätymispisteessä olevasta, tai jo jäätyneestä vedestä irtoaa vesimolekyylejä ympäröivään ilmaan.



Kuva 1. Höyrynpaine suhteessa lämpötilaan (Engineering ToolBox, 2004)

2.2 Absoluuttinen ja suhteellinen ilmankosteus

Absoluuttisella ilmankosteudella (engl. absolute humidity, AH), eli AH:lla, tarkoitetaan vesihöyryn konsentraatiota ilmassa. Absoluuttinen ilmankosteus ilmoitetaan useimmiten yksiköllä g/m^3 . Absoluuttinen kosteus voidaan ilmaista seuraavasti, jolloin m on vesihöyryn massa ja V tilavuus (Stull, 2015):

$$AH = \frac{m(g)}{V(m^3)} \quad \text{Kaava 1}$$

Tai vastaavasti soveltaen ideaalikaasulakia vesihöyryyn:

$$AH = \frac{p_v}{RT} \quad \text{Kaava 2}$$

Kaavassa 2 p_v on vallitseva vesihöyryn osapaine, R on kaasuvakio vedelle ($4,61 \cdot 10^{-4} \text{ kPaK}^{-1} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$) ja T on lämpötila kelvineinä.

Suhteellinen ilmankosteus (engl. relative humidity, %RH) ilmaisee, paljonko ilmassa on kosteutta verrattuna vesihöyryn määrään saturaatiopisteessä. Suhteellinen ilmankosteus ilmaistaan seuraavasti (Rotronic Instrument Corp., 2014):

$$\%RH = \frac{p_v}{p_{vs}} * 100\% \quad \text{Kaava 3}$$

Kaavassa 3 P_v on vesihöyryn osapaine ja P_{vs} kyllästyshöyrynpaine. Suhteellinen ilmankosteus määrää voiko nettohaittumista tapahtua. Jos suhteellinen ilmankosteus on 100%, ilma on saturoitunut vesihöyryllä ja haihtuminen sekä tiivistyminen tapahtuvat samalla nopeudella. (Stull, 2015)

Koska suhteellinen ilmankosteus ilmaistaan vesihöyryn osapaineen ja kyllästyshöyrynpaineen suhdelukuna, vaikuttaa systeemin vallitseva paine suhteelliseen ilmankosteuteen. Jos systeemin paine kaksinkertaistetaan ja lämpötila pidetään samana, niin suhteellinen ilmankosteus kaksinkertaistuu. Jos tämän seurauksena suhteellinen ilmankosteus ylittää 100%, alkaa tapahtua nettotiivistymistä, kunnes systeemi saavuttaa uuden tasapainotilan. (National physical laboratory, 1996)

2.3 Spesifinen ilmankosteus ja seossuhde

Kosteuden määrä ilmassa voidaan ilmaista myös spesifisenä kosteutena tai seossuhteena. Spesifinen kosteus, eli Q , tarkoittaa ilmassa olevan veden massan suhdetta kostean ilman kokonaismassaan, spesifinen kosteus ilmaistaan yksiköllä g/kg eli (Stull, 2015) (Rotronic Instrument Corp., 2014):

$$Q = \frac{m_w}{m_w + m_a} \quad \text{Kaava 4}$$

Seossuhteella puolestaan ilmaistaan vesihöyryn massan suhde kuivan ilman massaan, yksikkönä käytetään g/kg (Rotronic Instrument Corp., 2014):

$$r = \frac{m_w}{m_a} \quad \text{Kaava 5}$$

2.4 Kastepiste

Kastepisteellä tarkoitetaan sitä lämpötilaa, jossa vesi alkaa tiivistyä paineen pysyessä samana ja lämpötilan laskiessa. Kastepiste ilmaistaan lämpötilan yksikkönä. (National physical laboratory, 1996)

Kastepiste tulee ottaa huomioon suunniteltaessa menetelmää, jossa työskennellään kosteudelle herkkien laitteiden parissa. Jos laitteet eivät ole tehokkaasti suojattu kosteudelta, laitteen sisälle voi muodostua kondenssivettä, joka voi vahingoittaa laitteen komponentteja.

2.5 Ilmankosteuden muodostuminen

Kosteutta ilmaan syntyy, kun vettä höyrystyy kaasumaiseen olomuotoon. Haihtumista tapahtuu, kun nesteessä olevilla molekyyleillä on riittävästi liike-energiaa siirtyäkseen nesteestä ilmaan. Höyrystymisnopeus riippuu saatavilla olevan energian määrästä, esimerkiksi vesi haihtuu nopeammin lähellä kiehumispistettä kuin oltaessa lähellä jäätymispistettä. (USGS, 2016)

Suljetussa astiassa vesi-ilma-systeemi muodostaa dynaamisen tasapainotilan. Jos astiassa oleva ilma on kuivaa, tapahtuu vain höyrystymistä. Kun astiassa oleva ilmatila saturaatiopisteen vesihöyryn suhteen, ja höyrystymisnopeus on yhtä suuri kuin tiivistymisnopeus. Saturaatiopisteessä vesimolekyyliden aiheuttama paine vastaa saturaatiohöyrynpainetta. (Zuckerman, 2014)

3 ILMANKOSTEUDEN MITTAAMINEN

Ilmankosteuden mittaamiseksi on olemassa lukuisia menetelmiä. Erityisesti suhteellisen ilmankosteuden mittaamiseen on lukuisia eri menetelmiä, mittausta voidaan tehdä suoraan käyttämällä soveltuvia antureita tai epäsuorasti. Epäsuorissa menetelmissä mitataan esimerkiksi lämpötilaa tai kastepistettä, joiden avulla suhteellinen ilmankosteus voidaan laskea. (National physical laboratory, 1996)

3.1 Epäsuora mittaustapa

Epäsuoria mittaustapoja ovat esimerkiksi psykrometrinen mittausta ja kastepisteeseen perustuva mittausta. Näissä mittausta perustuu lämpötilaeroihin ja optisiin muutoksiin. Psykrometri on laite, joka hyödyntää kosteaa lämpömittaria ja kuivaa lämpömittaria ilmankosteuden mittaamisessa. Mittarissa kosteassa lämpömittarissa oleva kosteus haihtuu lämpötilasta riippuvalla nopeudella ja tämä haihtuminen puolestaan jäähdyttää kyseistä lämpömittaria. Kostealla ja kuivalla lämpömittarilla mitatun lämpötilaeron avulla voidaan selvittää ilmankosteus erillisen taulukon avulla. Psykrometri on virhealtis menetelmä, jolloin virheenlähteenä toimii esimerkiksi liian pieni ilmankierto lämpömittareiden ympärillä. (National physical laboratory, 1996)

Kastepisteeseen perustuvassa tekniikassa kosteus mitataan jäähdyttämällä mitattavaa ilmaa ja havainnoimalla laitteessa olevaa peiliä. Kun kastepiste on saavutettu, alkaa peilipinnalle muodostua kosteutta, jolloin peilin heijastavat ominaisuudet muuttuvat. Kastepisteeseen perustuva mittausta voi perustua myös kastepisteen aiheuttamiin sähköisiin muutoksiin mittaustajärjestelmässä. (National physical laboratory, 1996)

3.2 Suora mittaustapa

Suora ilmankosteuden mittaaminen perustuu muutoksiin antureiden sähköisissä ominaisuuksissa. Tähän perustuvat anturit voivat olla kapasitiivisia tai resistiivisiä. Kapasitiivinen anturi perustuu kapasitanssin eli anturiin tallentuneen sähkövarauksen kasvuun ilmankosteuden lisääntyessä. Kapasitiivisen anturin lineaarisuus on paras, kun suhteellisen kosteuden taso on matala, mutta edes suuri määrä kosteutta tai suora kosketus

veden kanssa ei vahingoita tämän tyyppistä anturia, mutta esimerkiksi veden kondensoituminen voi kuitenkin vaikuttaa mittauksen oikeellisuuteen. Resistiivisen anturin tekniikka perustuu impedanssin pientymiseen ilmankosteuden kasvaessa. Resistiivisen anturin tarkin mittaustulosalue on olosuhteissa, jossa on korkea ilmankosteus. Resistiiviset anturit eivät kuitenkaan siedä suoraa kosketusta veden kanssa. (National physical laboratory, 1996)

Elektronisissa mittaustavoissa käytettävät anturit muuttuvat ajan kuluessa, eli ympäristö vaikuttaa mittaustulokseen sähköisiin ominaisuuksiin tai komponenttien materiaalien ominaisuuksiin. Nämä muutokset voivat aiheuttaa liukumaa mittaustuloksiin, joten laitteiden määräväläin suoritettava kalibrointi ja viritys on suositeltavaa. Viritystoimenpiteet voivat kuitenkin haitata anturista riippumattoman hajonnan havainnointia mittaustuloksista, eikä lyhytaikaista vaihtelua tulisi sekoittaa pidempiaikaiseen liukumaan. Liukuma voidaan ilmaista esimerkiksi prosenttilukuna per vuosi. (National physical laboratory, 1996)

3.3 Ylikylläisen liuoksen käyttö ilmankosteuden säätelyssä

Ilmankosteuden mittaamiseen käytettävien instrumenttien kalibrointi vaatii suhteellisen ilmankosteuden säätelyä. Jotta kalibrointi voidaan suorittaa onnistuneesti, tarvitaan luotettava menetelmä, jonka avulla pystytään tuottamaan toistuvasti sama suhteellinen ilmankosteus. Vaihtoehtoja ovat esimerkiksi laitteisto, jolla voidaan generoida tarvittava ilmankosteus ja kemiallinen menetelmä, jossa haluttu suhteellinen ilmankosteus tuotetaan käyttämällä ylikylläisiä liuoksia. Tässä opinnäytetyössä kehitettävä menetelmä perustuu ylikylläisiin liuoksiin. (Greenspan, 1976)

Ylikylläisen suolaliuoksen käytön etu ilmankosteusgeneraattoriin verrattuna on edullinen hinta ja erityisesti se, että suljetussa tilassa kylläinen suolaliuos tuottaa samassa lämpötilassa aina saman suhteellisen kosteusprosentin. Suolaliuoksen käytössä ilmankosteuden säätelyyn on myös rajoitteita, sillä ilmassa oleva kosteus imeytyy liuokseen ja vähentää konsentraatiota. Tämä puolestaan vaikuttaa liuoksen tuottamaan suhteelliseen ilmankosteuteen, jos liuos ei tämän seurauksena ole enää ylikylläinen. Ilmassa olevan kosteuden vaikutus voidaan kuitenkin minimoida lisäämällä reagenssia ylimäärin niin, että liuoksessa on aina visuaalisesti havaittavissa liukenematonta reagenssia. Taulukossa 1 on esitetty joitain reagensseja ja niiden tuottamia suhteellisia kosteusprosentteja. (Greenspan, 1976)

Taulukko 1. Ylikylläisten liuosten tuottamia suhteellisia kosteusprosentteja eri lämpötiloissa (Engineering ToolBox, 2014)

Reagenssi	Temperature (°C)										
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
	Suhteellinen ilmankosteus (%)										
Litiumkloridi	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Kaliumhydroksidi	-	14	12	11	9	8	7	7	6	6	5
Kaliumasetaatti	-	-	23	23	23	23	22	-	-	-	-
Natriumkloridi	76	76	76	76	75	75	75	75	75	74	75
Magnesiumnitraatti	60	59	57	56	54	53	51	50	48	45	
Natriumnitriitti	-	-	-	-	65	64	63	62	61	-	-
Natriumdikromaatti	61	59	57	57	55	54	53	51	50	49	47

4 VALIDOINTI

Validointiin liittyvää terminologiaa käytetään eri tavoin eri aloilla. Seuraavissa kappaleissa käsitellään validointia ja validointiprosessia yleisesti, käytännön osuudessa validointisuunnitelmaa laadittaessa pitäydytään toimeksiantajayrityksen käytännöissä ja tavassa käyttää validointiprosessiin liittyviä termejä.

Validointi on osa yrityksen laadunhallinnan toimintaa, jonka tavoitteena on varmentaa, että käyttöön otettava menetelmä soveltuu käyttötarkoitukseensa. Lyhyesti kuvattuna varmennus tapahtuu siten, että validoitavaa menetelmää koekäytetään suunnitelmallisesti, mistä kerääntyvää tietoa verrataan ennalta määriteltyihin kriteereihin. Validoinnille asetetut kriteerit ja raja-arvot riippuvat validoitavasta menetelmästä ja siitä mihin menetelmää tullaan soveltamaan. Täysin uuden menetelmän käyttöönotto vaatii laajemman validointimenettelyn, kuin tunnetun menetelmän käyttöönotto. (Hägg, 2016)

Validointia aloitettaessa laaditaan suunnitelma, jossa kuvaillaan validoitava menetelmä ja mihin tätä menetelmää tullaan soveltamaan. Kaikki validointiin liittyvät toimenpiteet kuvaillaan validointisuunnitelmassa. Validointiprosessin päätteeksi laaditaan validointiraportti, jossa käydään läpi kaikki suunnitelmassa esitellyt kohdat. Jos validointisuunnitelmasta poiketaan validoinnin aikana tai siihen tehdään muutoksia, niin nämä muutokset dokumentoidaan ja raportoidaan validointiraportissa. (Hägg, 2016)

Validointiprosessi päättyy validointiraportin koostamiseen. Raporttiin kootaan kaikki validoinnista syntynyt tieto. Raportin päätteeksi kirjataan johtopäätös validoidun kohteen kelpoisuudesta sille tarkoitettuun käyttöön. Validointiraportin hyväksymisen jälkeen validoitava kohde voidaan ottaa käyttöön. Jos todetaan, että validoitava kohde ei täytä sille asetettuja vaatimuksia, niin validointi hylätään. (Pharmaceutical inspection convention, Pharmaceutical inspection co-operation scheme, 2007)

4.1 Validoinnin vaiheet

Menetelmää validoitaessa suoritetaan tyypillisesti seuraavat vaiheet:

- IQ, installation qualification eli asennuskvalifiointi.
- OQ, operational qualification, eli toiminnallisuuden kvalifiointi.
- PQ, performance qualification, suorituskyvyn kvalifiointi.

Asennuskvalifioinnissa varmistetaan, että menetelmään liittyvä dokumentaatio ja tallenteet ovat kunnossa. Menetelmän validoinnissa tämä vaihe tarkoittaa sen varmistamista, että menetelmässä hyödynnettävät laitteet, tarvikkeet ja reagenssit vastaavat niille määrättyjä spesifikaatioita. (Pharmaceutical inspection convention, Pharmaceutical inspection co-operation scheme, 2007)

Toiminnallisuuden kvalifioinnissa varmistetaan, että menetelmä toimii ja sitä on mahdollista käyttää sille tarkoitettussa toiminnassa. Tässä vaiheessa testataan kaikki toimenpiteet, joita menetelmällä tullaan suorittamaan. Lisäksi toimintavarmuus testataan ääriolosuhteissa, joissa validoitavaa kohdetta voidaan tulla käyttämään, tämä voi tarkoittaa esimerkiksi korkeimman käytettävän kuormitusasteen testaamista. Jotta menetelmä voidaan siirtää seuraavaan kvalifiointivaiheeseen, tulee IQ- ja OQ-vaiheet olla hyväksytysti suoritettuna. (Pharmaceutical inspection convention, Pharmaceutical inspection co-operation scheme, 2007)

PQ-vaiheeseen voidaan siirtyä kun IQ- ja OQ-vaiheet ovat hyväksytysti suoritettuna. Suorituskyvyn kvalifiointivaiheella varmennetaan ja dokumentoidaan, että validoitava kohde tuottaa luotettavasti halutun lopputuloksen valituissa olosuhteissa. PQ-vaiheessa menetelmää koekäytetään suunnitelmallisesti. Vaihe voi sisältää esimerkiksi tietyn määrän koekäyttökertoja, joista jokaisessa validoitavan menetelmän tulee täyttää ennalta asetetut hyväksymiskriteerit. (Pharmaceutical inspection convention, Pharmaceutical inspection co-operation scheme, 2007)

4.2 Validoinnin ajankohta

Normaalisti validointi pyritään suorittamaan ennen validoitavan kohteen käyttämistä sille suunnitellussa käytössä, tällöin käytetään termiä prospektiivinen validointi. Validointi voidaan suorittaa myös normaalin käytön ohella, tällöin käytetään termiä konkurrentti validointi. Jos validoitava menetelmä on ollut jo varsinaisessa käytössä ja validointi suoritetaan jälkikäteen, puhutaan retrospektiivisestä validoinnista. Mikäli validoitavaa kohdetta joudutaan muuttamaan tai päivittämään, jos esimerkiksi käytettävät raaka-aineet vaihtuvat, suoritetaan uudelleenvaihto soveltuvilta osin. Uudelleenvaihdolla todennetaan, että prosessiin tehdyt muutokset eivät vaikuta haitallisesti prosessin lopputulokseen. (Pharmaceutical inspection convention, Pharmaceutical inspection co-operation scheme, 2007)

5 NYKYISEN MENETELMÄN ARVIOINTI

Ennen varsinaista menetelmän kehitystyötä perehdyttiin huolellisesti käytössä olevaan kalibrointimenetelmään ja ilmastokosteusloggereihin. Näiden tietojen perusteella asetettiin tavoitteet uudelle menetelmälle

5.1 Yrityksen käyttämä laite ilmastokosteuden mittaamiseen

Yrityksessä käytetään ilmastokosteuden mittaamiseen ja tallentamiseen sveitsiläisen Rotronic AG:n valmistamaa kuvan 2 HygroLog HL-NT2-D dataloggeria. Laitetta käytetään pääasiassa mikrotiiterilevyjen pinnoitusprosessissa levyjen kuivatusvaiheessa kuivatusprosessin etenemisen tarkkailuun ja riittävän kuivuusasteen toteamiseen. Kosteusmittarin käyttöön liittyy myös oleellisesti telakkalaite, jonka avulla mittari voidaan yhdistää tietokoneeseen. Mittausitiedostojen tallennus ja tulostus tapahtuu tietokoneella. Tiedostot voidaan tallentaa .log-formaatissa, jolloin niiden tarkastelu onnistuu vain mittarin lukemiseen käytetyn HW4-ohjelmiston avulla eikä logitiedostojen muokkaus ole mahdollista. Mittaustiedostot voidaan tallentaa myös .xls-formaatissa, jolloin mittaustiedostot voidaan avata ja niitä voidaan sekä tarkastella että muokata esimerkiksi Microsoft Excel-taulukkolaskentaohjelman avulla. (Rotronic AG, 2017)



Kuva 2. Hygrolog - HL-NT2-D (Rotronic AG, 2018)

Yrityksessä on käytössä ilmankosteusmittareihin liitettynä Rotronic AG:n valmistama HC2-S-anturi. Anturin käyttöalue on 0...100 %RH ja -50...100 °C. Anturin tarkkuudeksi ilmoitetaan $\pm 0,8$ %RH ja $\pm 0,1$ K välillä 10...30 °C. Anturissa on sensorina HygroMer IN-1-sensori, jonka liukumaksi ilmoitetaan vähemmän kuin 1 %RH vuodessa. (Rotronic AG, 2015) Anturiin kuuluu myös lämpötilaa mittaava sensori. (Rotronic AG, 2016)

5.2 Nykyinen kalibrointimenetelmä

Yrityksessä on käytetty ilmankosteusloggereiden kalibrointiin loggerien toimittajan tarjoamia välineitä ja reagensseja. Kalibrointi on suoritettu käyttämällä tiiviisti suljettavaa metallikammiota ja tarkasti tiettyihin pitoisuuksiin valmistettuja liuoksia. Liuokset on valmistettu reagensseista, joiden tietyissä pitoisuuksissa ja lämpötiloissa muodostamat suhteelliset ilmankosteudet tunnetaan hyvin, eli suhteelliset ilmankosteudet voidaan toistaa luotettavasti. Nämä liuokset on suljettu lasiampulleihin, mikä mahdollistaa konsentraation säilymisen vakaana hyvin pitkiä aikoja.

Varsinainen kalibrointi tapahtuu sulkemalla ilmankosteusloggerin anturi tiiviiseen metallikammioon, johon on ensin kaadettu kalibrointiliuosta, ja antamalla systeemin tasaantua vähintään tunnin ajan huoneenlämmössä. Tämä prosessi suoritetaan kahdessa eri kosteuspisteessä, eli joudutaan hyödyntämään kahta eri kalibrointiliuosta. Kalibroinnin voidaan todeta onnistuneen, jos ilmankosteusloggerin näyttämä tulos osuu tiettyjen rajojen sisälle, kun sitä vertaillaan kalibrointiliuoksen teoreettisesti tuottamaan ilmankosteuteen. Yrityksen määrittämä raja tälle poikkeamalle on ± 3 prosenttiyksikköä teoreettisesta kosteudesta. Ilmankosteusloggerit joudutaan purkamaan kalibrointia varten osiin, jotta mittarin anturi voidaan kiinnittää kalibrointikammioon. Kalibrointikammio on esitetty kuvassa 3. Ilmankosteusloggeri yhdistettynä jatkokaapelin avulla kalibrointikammioon on esitetty kuvassa 4.



Kuva 3. Kalibrointikammio

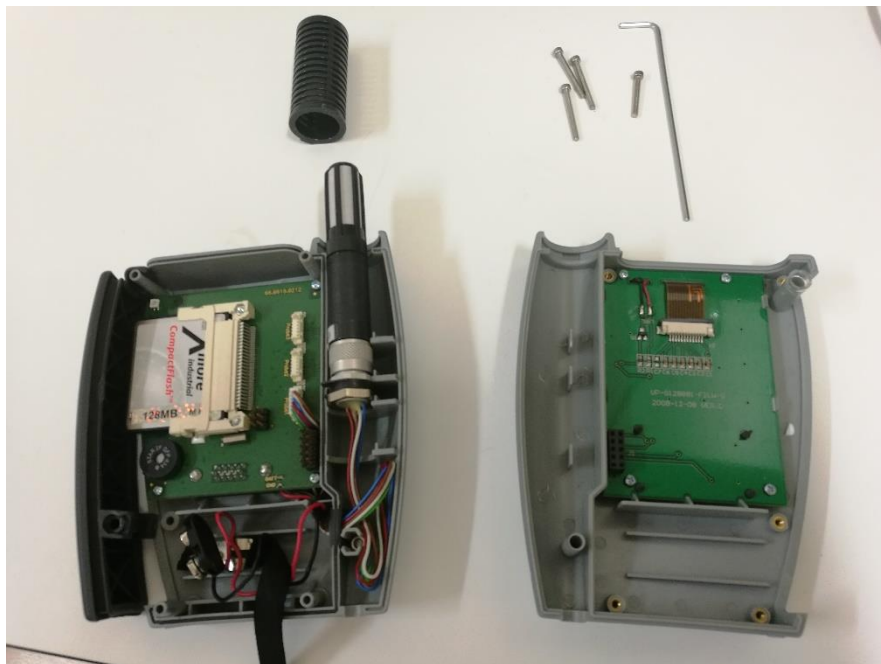


Kuva 4. Ilmankosteusloggeri yhdistettynä kalibrointikammioon

5.3 Nykyisen menetelmän ongelmat

Kalibrointiprosessi on koettu monella tavalla ongelmalliseksi. Pääasiassa siksi, että kalibroinnin suoritukseen liittyy useita kohtia, joissa virheellinen toiminta voi herkästi vahingoittaa itse loggerilaitetta tai siihen liittyvää anturia. Koottuna loggeri kestää hyvin tavanomaista käsittelyä ja laitteeseen liittyvä anturi on hyvin suojattuna ristikkomaisen suojakappaleen sisällä.

Loggeriin kohdistuvat riskit sijoittuvat laitteen purkamis- ja kokoamisvaiheeseen, jolloin kalibroinnin suorittajan tulee olla erityisen varovainen, etteivät laitteen sisällä olevat liitännät tai johdot vaurioitu. Kuvassa 5 on esitetty purettu ilmankosteusloggeri. Kalibrointikammion kiinnitysvaiheessa laitteen anturiin kohdistuu rikkoontumisriski. Kalibrointiliuos on hyvin lähellä anturia, eikä ole täyttä varmuutta, että anturi säilyisi toimintakuntoisena sen jouduttua kosketuksiin liuoksen kanssa. Kalibrointikammioon kuitenkin lisätään nesteen lisäksi kangaskiekkko ehkäisemään roiskeita. Pääosa nesteestä imeytyy kankaaseen, mutta tämä menettely ei täysin poista sitä mahdollisuutta, että anturi joutuisi kosketuksiin kalibrointiliuoksen kanssa.



Kuva 5. Ilmankosteusloggeri purettuna

Koska anturi kalibroidaan kahdessa eri kosteuspisteessä, joudutaan kalibrointikammio puhdistamaan ja pesemään mittausten välissä. Jos puhdistusta ei suoriteta riittävän tarkasti voi edellisen kosteuspisteen kalibrointiliuos haitata seuraavan pisteen mittausta. Pesusta johtuen kalibrointikammio voi myös olla märkä seuraavaa mittausta aloitettaessa, jolloin kammioon jäänyt vesi vaikuttaa mittaustuloksiin. Näitä haittoja on ehkäisty pesemällä ja kuivaamalla kalibrointikammio huolellisesti eri kosteuspisteiden välillä. Huolellisestakin kuivaamisesta huolimatta on havaittu, että kalibrointikammion on syytä antaa kuivua useita tunteja ennen kuin kalibrointi aloitetaan seuraavalla mittauspisteellä. Käytössä oleva kalibrointikammio on pieni, jolloin pienikin pisara vettä vaikuttaa suhteelliseen kosteuteen.

Suurin ongelma käytössä olevassa menetelmässä on sen suorittamiseen kuluva aika. Tämä ei välttämättä olisi ongelma, jos käytössä olisi vain yksi ilmankosteusloggeri. Tällä hetkellä yrityksellä on aktiivisessa käytössä neljä loggeria, eikä ole pois suljettua, että jatkossa otettaisiin käyttöön uusia loggereita, jos esimerkiksi tuotantoprosessi vaatii useamman loggerin samanaikaista käyttöä. Tulevaisuudessa käyttöön voi tulla loggereita, joissa on useita antureita ja jos kaikilla laitteen antureilla halutaan olevan voimassa oleva kalibrointi, niin tämän tuottama moninkertainen työ halutaan minimoida. Jos kehitettävällä menetelmällä voidaan kalibroida useita loggereita samanaikaisesti, niin säästetään huomattava määrä aktiivista työskentelyaikaa, vaikka itse kalibrointiin kuluva kokonaisaika olisi suurempi.

Ilmankosteusloggereiden kalibrointiin kuuluu myös lämpöanturin kalibrointi. Lämpöanturin kalibrointi suoritetaan vertaamalla anturin mittaustuloksia ulkopuolisella taholla kalibroitavaan referenssilämpömittariin. Lämpötila-anturin kalibrointi on päätetty säilyttää sellaisenaan, eikä sitä käsitellä tässä työssä enempää.

5.4 Kehitettävälle menetelmälle asetetut tavoitteet

Kalibroitimenetelmän kehitysprojektilla pyrittiin saavuttamaan useita etuja vanhaan menetelmään nähden. Vaivalloisesta loggereiden purkamisesta ja kalibrointikammion käyttämisestä haluttiin ensisijaisesti päästä eroon. Haluttiin myös että useita loggereita voidaan kalibroida yhtä aikaa. Samanaikaisuus mahdollistaisi toimintatavan, jossa yksi loggeri kalibroitaisiin vanhalla menetelmällä ja muut loggerit kalibroitaisiin tätä vasten. Näin

jäljitettävyys kansainvälisiin mittastandardeihin säilyy, mikä helpottaa menetelmän todennusta validoinnissa. Yhdellä kerralla kalibroittavien loggereiden määrä riippuu valittavan kalibrointiastian koosta.

Selvitettiin myös mahdollisuutta, että valittavista kalibrointipisteistä riippuen käytettäisiin vain yhtä reagenssia kalibrointiliuoksen valmistamiseen. Tässä tapauksessa eri ilman kosteudet saavutettaisiin lämpötiloja säätämällä. Jos sopivaa yksittäistä reagenssia ei löydy, niin käytetään kahta eri reagenssia. Kahden reagenssin käyttäminen merkitsee vain pidempää kalibrointiprosessiin menevää kokonaisaikaa.

6 MENETELMÄN SUUNNITTELU

Ennen menetelmän kehitykseen kuuluvia esitestauksia oli oleellista valita uusi kalibrointiastia ja kalibroitireagenssit. Molemmilla valinnoilla on vaikutusta kehitettyyn kalibrointi-protokollaan. Kalibrointiastia valittiin siten, että kaikki nyt käytössä olevat loggerit voidaan kalibroida samanaikaisesti ja että astia on mahdollista sulkea tiiviisti. Kalibroitireagenssit valittiin taulukkoon 1 perustuen. Valituilla reagensseilla suoritettavia testejä varten laadittiin esitestaussuunnitelma. Testattavia tekijöitä olivat ilmankosteuden tasaantumisaikat, valittujen reagenssien tuottamat suhteellisen ilmankosteuden tasot ja eri lämpötilaprotokollien vaikutus tasaantumisaikoihin.

6.1 Astian valinta

Tärkein kriteeri astian valinnalle oli ilma- ja vesitiiviys. Koska kalibrointiastian sisään halettiin luoda stabiilit kosteusolosuhteet, ei astia saisi päästää ulkoista kosteutta sisään eikä sisäistä kosteutta ulos. Näillä perusteilla pyrittiin löytämään astia, jonka kannessa olisi kuminen tiiviste. Astiaa valittaessa oli tiedossa, että kalibrointi aloitettaessa tulisi astian sisälle mahtua sekä kalibrointiliuos astioineen että vähintään neljä ilmankosteusloggeria. Varsinainen kalibrointiin liittyvien tarvikkeiden asettelu ei vielä ollut tiedossa, joten astia mitoitettiin siten, että välipohjan rakentamiselle olisi tilaa, jos tämän katsottaisiin myöhemmin olevan tarpeellista.

Kalibrointiastiaksi valittiin kuvan 6 mukainen CurTec'in 15 litran muovinen kannellinen astia. Astian kannessa on kuminen tiivisterengas.



Kuva 6. Kalibrointiastia ja kansi

6.2 Kalibroitireagenssin valinta

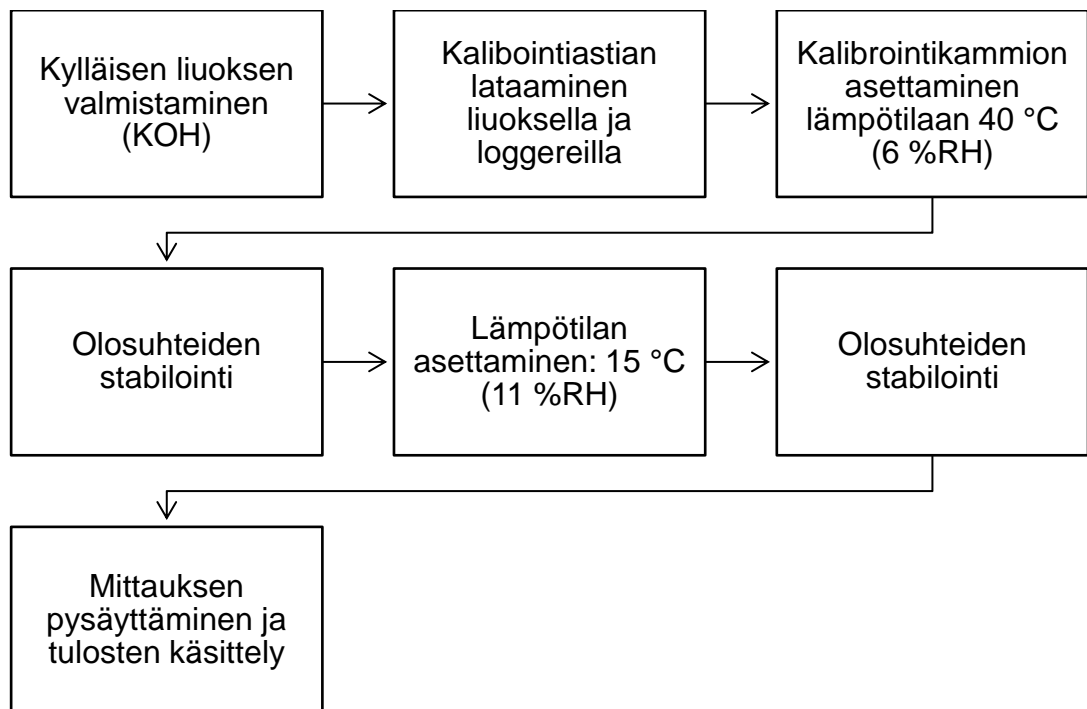
Reagenssien valintaan vaikuttavia tekijöitä olivat ilmankosteuspisteet. Tavoiteltavat ilmankosteudet olivat välillä 5-15 %RH. Yrityksen aiemmin käyttämät kalibrointipisteet ovat olleet 5 %RH ja 11 %RH, näistä jälkimmäinen on yrityksen tuotantoprosessin kannalta oleellisempi. Menetelmässä haluttiin käyttää käytössä olevaa menetelmää vastaavia suhteellisia ilmankosteuksia, mutta tätä ei asetettu ehdottomaksi vaatimukseksi. Menetelmässä suunniteltiin käytettäväksi yrityksen lämpökaappeja, joissa käytännöllinen lämpöalue on 5-50 °C. Taulukon 1 perusteella testeihin valittiin litiumkloridi, jolla voidaan tuottaa 11 %RH käytettävissä olevalla lämpötila-alueella ja kaliumhydroksidi, jolla voidaan tuottaa eri ilmankosteuksia väliltä 6-14 %RH käytettävissä olevalla lämpötila-alueella.

6.3 Kehitettävä kalibrointiprotokolla

Ennen protokollan testauksia suunniteltiin kaksi vaihtoehtoista tapaa suorittaa kalibrointi. Ensimmäisessä vaihtoehdossa hyödynnetään vain kaliumhydroksidia ja toisessa vaihtoehdossa hyödynnetään sekä litiumkloridia että kaliumhydroksidia. Molempia reagens-

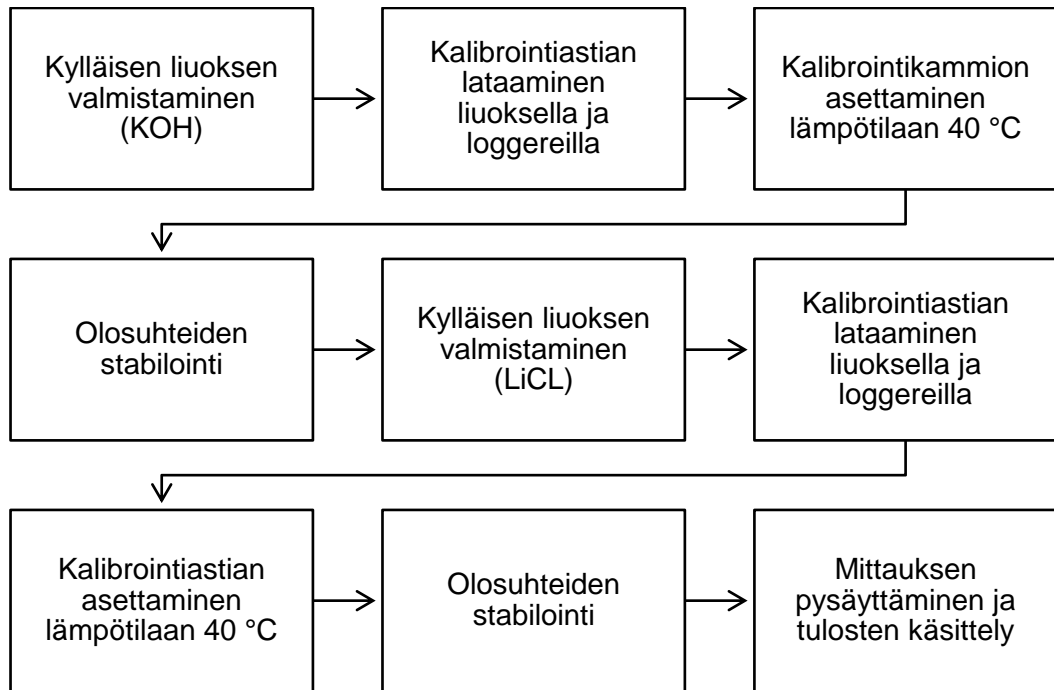
seja käytetään siinä tapauksessa, että kaliumhydroksidilla ei pystytä tuottamaan luotettavasti-molempia vaadittuja kosteusprosentteja, tai että vain kaliumhydroksidia hyödyntämällä menetelmä kestäisi liian kauan. Tavoitteeksi asetettiin, että kalibrointiprosessi voitaisiin suorittaa enintään viikossa. Viikkoa pidempi prosessi haittaisi liikaa tuotantocykliä.

Pelkkää kaliumhydroksidia (KOH) hyödyntävä protokolla etenee seuraavan kaavion mukaisesti:



Kuvio 1. Yhdellä reagenssilla suoritettavan kalibroinnin protokolla

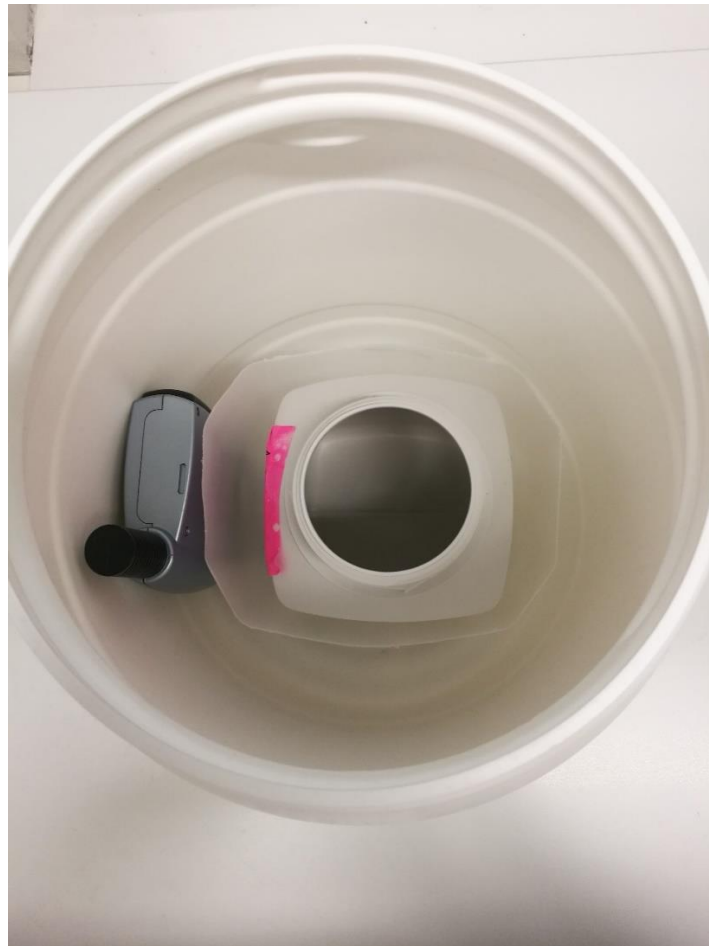
Sekä kaliumhydroksidia että litiumkloridia hyödyntävä protokolla etenee seuraavan kaavion mukaisesti:



Kuvio 2. Kahdella reagenssilla suoritettavan kalibroinnin protokolla

7 SUORITETUT TESTIT

Kalibrintimenetelmän kannalta oleellimmat muuttujat ovat systeemin tasaantumiseen kuluva aika ja %RH-taso johon systeemi tasaantuu. Oletuksena oli, että ratkaisevat tekijät tasaantumisnopeudessa olisivat kalibrointiastian koko ja kalibrointiliuoksen pinnan pinta-ala. Kalibrointiastian koko määräytyi astiaa valittaessa ja kalibrointiliuoksen pinta-alan määrää varsinaisen kalibrointiastian sisässä oleva kalibrointiliuosastia. Ennen testien aloittamista valittiin kalibrointiastian lataamisessa käytettävät astiat ja päätettiin loggereiden asettelu kalibrointiastiaan. Kuvassa 7 on esitetty tyypillinen testeissä käytetty koeasettelu ja kuvassa 8 on esitetty kalibroinnissa käytettäväksi suunniteltu asettelutapa.



Kuva 7. Tyypillinen koeasettelu: loggeri, väliastia ja kalibrointiliuosastia



Kuva 8. Menetelmän suunniteltu kalibrointiasetelma

Parhaimmaksi ratkaisuksi havaittiin, että astian sisälle asetettiin 5 L kanisterista leikattu pohja ylivuotoastiaksi ja tämän sisälle kalibrointiliuosta sisältävä astia. Testauksissa litiumkloridista valmistetulle liuokselle valittiin astiaksi laakeapohjainen punnitusalus ja kaliumhydroksidiliuokselle valittiin tyhjä, alun perin toista kemikaalia sisältänyt puhdistettu reagenssipurkki. Kaliumhydroksidiliuoksen astia valittiin siten, että astia oli mahdollista avata ja sulkea tiiviisti, mikä teki liuoksen käsittelystä turvallisempaa. Kaliumhydroksidille valittiin suljettava astia, sillä tämä reagenssi on käyttäjälle vaarallisempaa kuin litiumkloridi. Suljettavaa astiaa on myös helpompi käsitellä. Validoitavassa menetel-

mässä valittiin käytettäväksi aina suljettavaa liuosastiaa, riippumatta käytettävästä reagenssista. Ilmankosteusloggerit asetettiin kalibrointiastian pohjalle pystyyn kiertämään kalibrointiliuoksen ylivuotoastiaa.

Testeissä mitattiin seuraavia asioita: saavutetaanko kalibrointiliuoksella teoreettinen ilmankosteus $\pm 0,5$ %RH, miten kauan suhteellisen ilmankosteuden tasaantumiseen menee riippumatta saavutettavasta ilmankosteuden tasosta ja alkaako tasaantumisen jälkeen tapahtua liukumaa. Yleiskuvaa suhteellisen ilmankosteuden muutoksista antoi mitauksesta piirretyn kuvaajan muoto. Testeissä käytettiin pidempiä tasaannuttamisaikoja kuin lopullisessa protokollassa suunniteltiin käytettäväksi, jotta nähtäisiin, alkaako ilmankosteus liukua tasaantumisen jälkeen.

Testeistä ei tehty rinnakkaisia toistoja siten, että käytössä olisi useita rinnakkaisia tuloksia yhtä koeasettelua kohden. Näin meneteltiin, sillä jokaisen testin suorittamiseen kului suhteellisen pitkä aika. Lisäksi testit olivat ensisijaisesti esitestausta menetelmän tarkkaa määrittelemistä varten, validointiprosessissa tultaisiin suorittamaan useita rinnakkaisia testauksia esitestien perusteella valitulla protokollalla.

Osaa valmistetuista kalibrointiliuoksista käytettiin kahdessa peräkkäisessä testissä. Testien aikana kalibrointiliuokseen siirtyvä pienen vesimäärän ei katsottu oleellisesti vaikuttavan liuoksen ominaisuuksiin. Kaikki liuokset valmistettiin ylikylläisiksi, joten testien välillä varmistettiin, että kalibrointiastiassa oli selvästi näkyvää kiinteää reagenssia ja vapaa nestepinta.

7.1 Litiumkloridilla suoritettut testaukset

Litiumkloridille suoritettujen testausten tarkoituksena oli selvittää litiumkloridin toimivuutta kalibrointiliuoksena ja tarvittavan litiumkloridin määrää. Taulukon 1 perusteella odotusarvona oli, että litiumkloridiliuos muodostaisi hyvin lähellä 11 %RH olevan suhteellisen ilmankosteuden. Kaikissa litiumkloridille suoritetuissa testeissä käytettiin lämpötilaa 40 °C.

7.2 Kaliumhydroksidilla suoritettut testit

Taulukon 1 mukaan kaliumhydroksidilla voi tuottaa ilmankosteuksia litiumkloridia laajemmalla skaalalla lämpötilaa muuttamalla. Testien avulla selvitettiin, voidaanko kalibrointi-prosessi suorittaa käyttämällä vain yhtä reagenssia. Kirjoitushetkellä yrityksen käytössä olleessa kalibrointiprotokollassa käytettiin kosteuspisteitä 5 %RH ja 11 %RH. Kaliumhydroksidilla pyrittiin testeissä saavuttamaan näitä vastaavat tai lähellä olevat kosteuspisteet. Eri lämpötilaprotokollien avulla selvitettiin vaikuttaako lämpötilan muutossuunta ilmankosteuden tasaantumisnopeuteen.

Kaliumhydroksidilla suoritetuissa testeissä tutkittiin, miten nopeasti suhteellinen ilmankosteus asettuu tavoitteeksi asetettuihin kosteuspisteisiin. Testit suoritettiin siten että kalibrointiastia ladattiin kaliumhydroksidiliuoksella ja noin kahden vuorokauden tasaantumisan jälkeen lämpötilaa vaihdettiin. Lämpötiloina käytettiin pareja 40 °C ja 15 °C sekä 40 °C ja 5 °C. Seuraavat lämpötilaprotokollat testattiin:

A: 15 °C → 40 °C → 15 °C → 40 °C

B: 40 °C → 15 °C → 40 °C

C: 40 °C → 15 °C

D: 40 °C → 5 °C

Näiden lisäksi suoritettiin litiumkloridia vastaavat testit, joiden tarkoitus oli selvittää, miten nopeasti suhteellinen ilmankosteusprosentti tasaantuu kussakin lämpötilassa. Tasaantumista testattiin lämpötiloilla 40 °C ja 15 °C. Testatuissa lämpötiloissa kaliumhydroksidin teoreettiset kosteuspisteet ovat seuraavat:

- 5 °C, 14 %RH
- 15 °C, 11 %RH
- 40 °C, 6 %RH

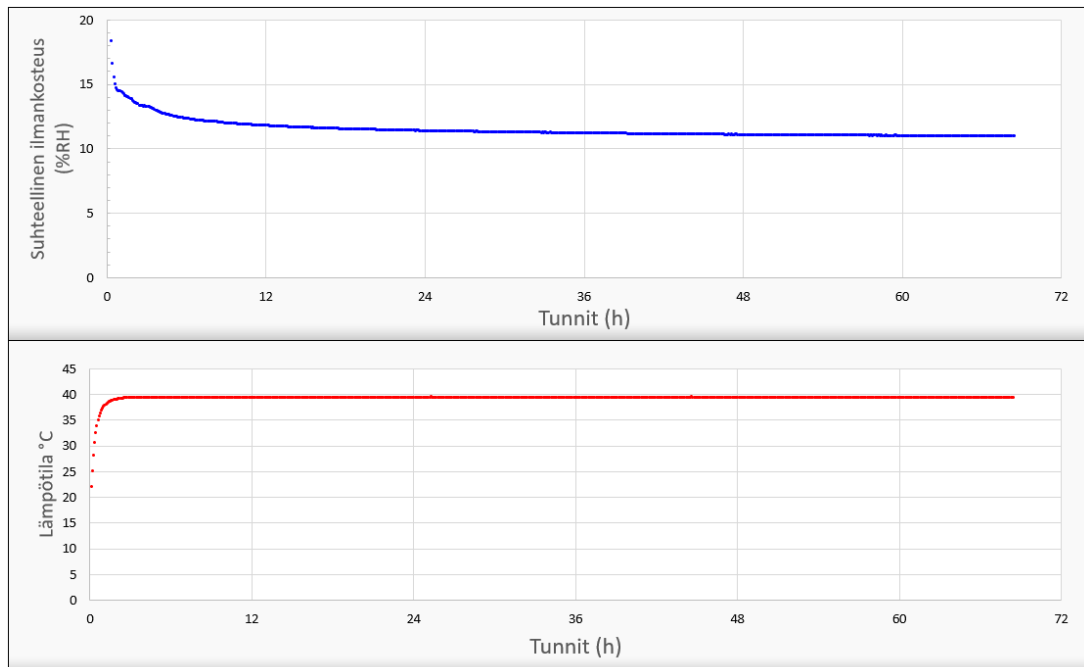
Kaikissa kaliumhydroksidista valmistetuissa liuoksissa oli reagenssia noin kaksinkertaisesti veden massaan nähden, eli liuos pysyisi ylikylläisenä vaikka veden lämpötilaa nostettaisiin kiehumispisteeseen. Kaliumhydroksidin liuokoisuus 100 °C:ssa on 178 g(KOH)/100 g(H₂O) (PubChem, 2019)

8 TULOKSET

Suoritetuista testeistä saaduista tuloksista koostettiin ilmankosteus-lämpötilakuvaaja. Kuvaajan muodosta voidaan havainnoida suhteellisen ilmankosteuden muutosta ajan suhteen ja tasoittumista tietylle kosteustasolle. Jos testeissä olisi esiintynyt suhteellisen kosteuden tasaantumisen jälkeistä liukumaa, olisi tämä ollut havaittavissa visuaalisella tarkastelulla. Litiumkloridilla suoritetuista testeistä laadittiin koostetaulukko, josta ilmenee käytetyt litiumkloridin ja veden määrät grammoina; lähtö- ja loppukosteus sekä tasaantumis- ja kokonaisaika. Kaliumhydroksidilla suoritetuista testeistä laadittiin kuvaajien lisäksi testikohtaiset taulukot, joista ilmenee käytetyt lämpötilat, tasaantumisaikat, kokonaisaika lämpötilassa ja kyseisen lämpötilan tuottama loppukosteustaso.

8.1 litiumumkloridi

Litiumkloridi tuotti jokaisessa testissä kuvan 9 kaltaisen kuvaajan ilmankosteuden ja lämpötilan suhteen.



Kuva 9. Litiumkloridin tyypillinen lämpötila-ilmankosteuskuvaaja

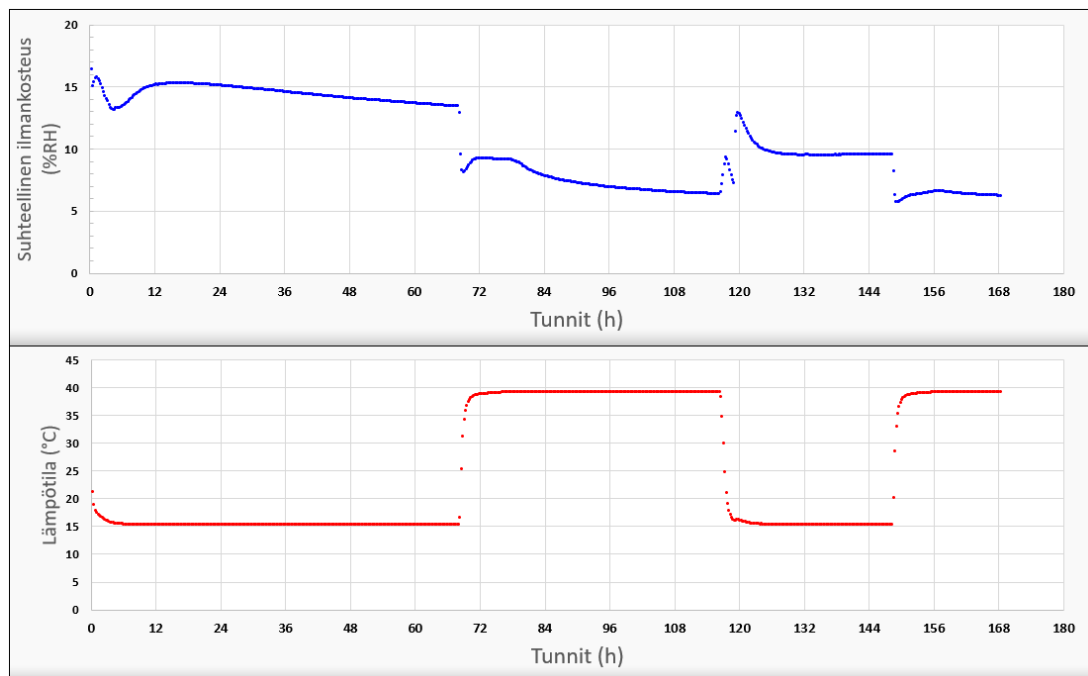
Taulukossa 2 on esitetty yhteenveto kaikista litiumkloridilla suoritetuista testeistä. Jokaisessa testissä saavutettiin tavoiteilmankosteus $11 \pm 0,5$ %RH. Yhdessäkään koeasetelmassa ilmankosteus ei liukunut välin $11 \pm 0,5$ %RH saavuttamisen jälkeen tämän välin ulkopuolelle.

Taulukko 2. Yhteenveto litiumkloridilla suoritetuista testeistä ja tuloksista

LiCl (g)	H ₂ O (g)	Lähtökosteus (%RH)	Tasaantuminen kohdevälille (h)	Kokonaisaika (h)	Loppukosteus (%RH)
50	14	60	21	68	11,0
50	14	50	21	73	10,9
66	17	43	15	47	11,0
10	4	61	11	66	10,9
10	4	48	15	47	10,9
10	7	44	5	95	10,7
65	50	65	26	69	10,9
65	50	41	16	93	10,7

8.2 Kaliumhydroksidi

Kuvan 10 perusteella todettiin, että 15 °C:n lämpötila ei todennäköisesti tuottaisi tavoiteajassa tasaantunutta ilmankosteutta. 15 °C:n lämpötila ei myöskään kummallakaan lämpötilajaksolla tuottanut teoreettista 11 %RH olosuhdetta, eli $11 \pm 0,5$ %RH jäi saavuttamatta. Kuvasta 10 voidaan myös havaita, että suhteellinen kosteus tasaantui jälkimmäisellä 15 °C:n lämpötilajaksolla huomattavasti nopeammin kuin ensimmäisellä, aloituslämpötilalla tai lämpötilan muutosten suunnalla saattaa olla vaikutusta tasaantumisnopeuteen. Taulukossa 3 on esitetty yhteenveto lämpötilaprotokolla A:n tasaantumisaajoista lämpötiloittain.

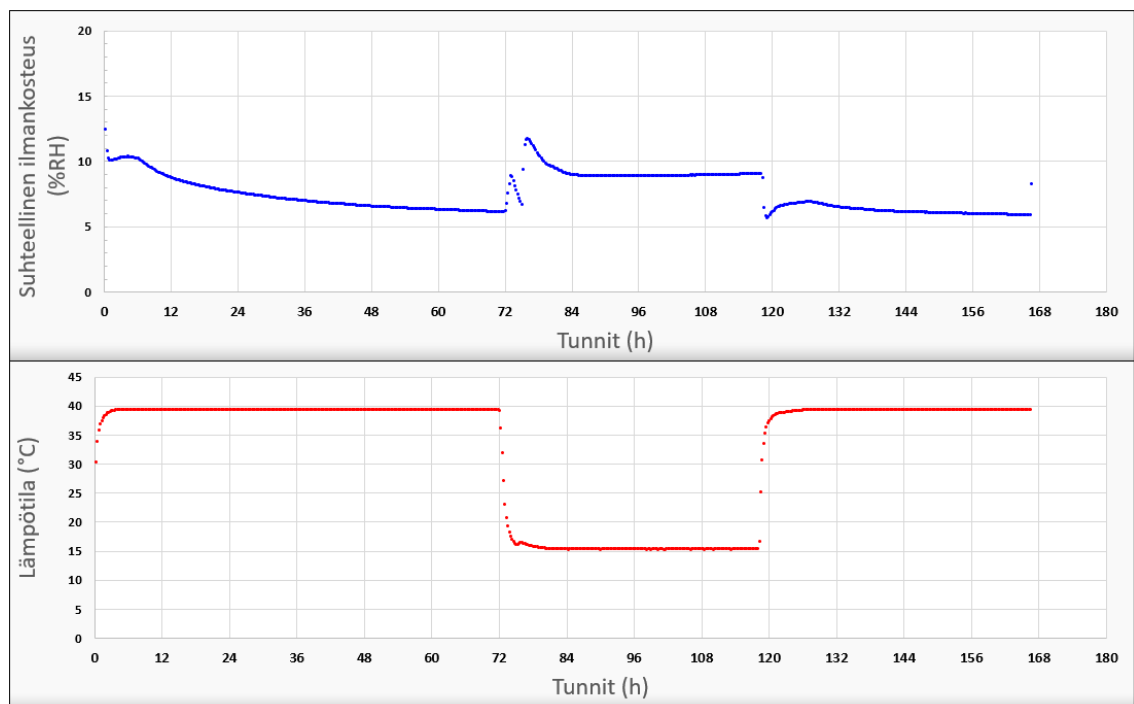


Kuva 10. Lämpötilaprotokolla A:n kuvaaja

Taulukko 3. Lämpötilaprotokolla A:n tasaantumisaajat lämpötiloittain

Lämpötila (°C)	Tasaantuminen kohdevälille (h)	Kokonaisaika lämpötilassa (h)	Loppukosteus (%RH)
15	ei saavuttanut kohdeväliä	67	15,4
40	44	48	6,4
15	ei saavuttanut kohdeväliä	32	9,4
40	11	21	6,3

Tasaantuminen kohdevälille tapahtui huomattavasti nopeammin, kun aloituslämpötila oli korkeampi. Kuvan 11 ilmankosteuskuvaaja muistuttaa huomattavasti muodoltaan kuvan 10 ilmankosteuskuvaajan kolmen viimeisen lämpötilajakson muotoa. Tässäkään protokollassa ei saavutettu 15 °C:n teoreettista ilmankosteustasoa $11 \pm 0,5$ %RH. Kuvasta 11 voidaan päätellä, että ilmankosteustaso on tasaantunut kahdella viimeisellä lämpötilajaksoilla ja tälläkin kerralla tasaantuminen 15 °C:ssa tapahtui noin tasolle 9 %RH. Tasaantuminen lämpötilassa 40 °C tapahtui odotusarvon mukaisesti, eli noin tasolle 6 %RH. Taulukossa 4 on esitetty lämpötilaprotokollan B tasaantumisaikat lämpötiloittain

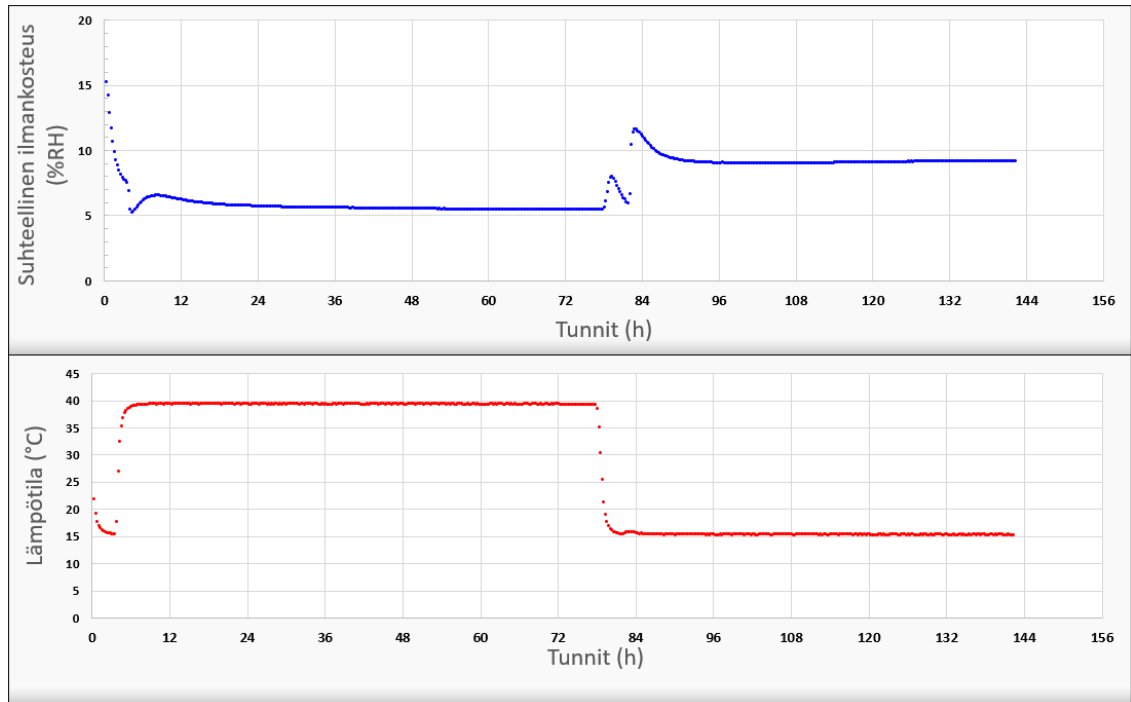


Kuva 11. Lämpötilaprotokolla B: kuvaaja

Taulukko 4. Lämpötilaprotokolla B:n tasaantumisaikat lämpötiloittain

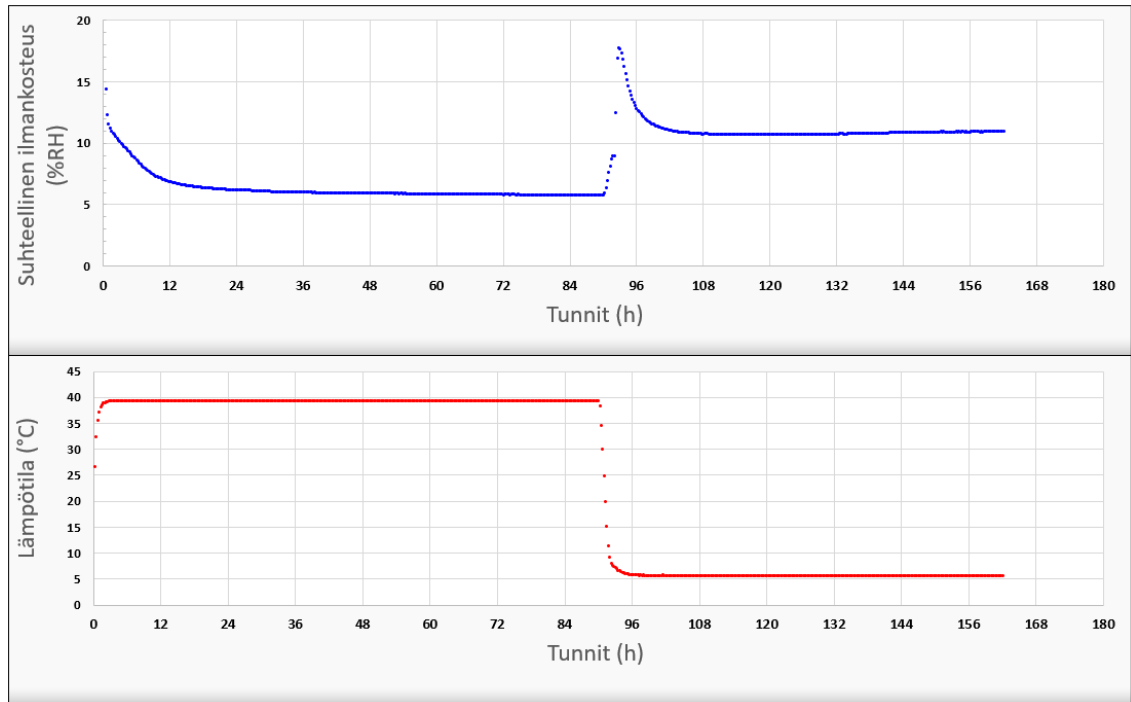
Lämpötila (°C)	Tasaantuminen kohdevälille (h)	Kokonaisaika lämpötilassa (h)	Loppukosteus (%RH)
40	53	71	6,2
15	ei tasaantunut	46	9,0
40	15	48	5,9

Kuvan 12 kuvaajan muoto noudattelee edellisten kuvaajien muotoa, tässä testissä ilman-
kosteus tasaantui 40 °C:ssa kohdeväliille $6\pm 0,5$ %RH huomattavasti nopeammin, noin
neljän tunnin kuluessa. Testien perusteella tasaantumisajoina on kuitenkin huomatta-
vaa vaihtelua, joten erityisiä johtopäätöksiä tästä tuloksesta ei voida tehdä, eikä kalib-
rointimenetelmän nopeutta ole tarpeen optimoida erikseen. Alhaisempi lämpötila-asetus
ei tuottanut tässäkään protokollassa kohdeväliille osuvaa ilmankosteutta.



Kuva 12. Lämpötilaprotokolla C:n kuvaaja

Lämpötilaprotokolla $40\text{ °C} \rightarrow 5\text{ °C}$ tuotti odotetun tuloksen korkeamman lämpötilan osalta. Taulukon 1 mukaan kylläinen KOH-liuos tuottaa tavallisesti korkeamman suhteellisen ilmankosteusarvon kun käytetään matalampaa lämpötilaa, joten tämän testin odotusarvona oli, että jälkimmäisellä lämpötilajaksolla tasaantuminen tapahtuisi korkeampaan ilmankosteuteen. Testin jälkimmäiselle lämpötilajaksolle ei etukäteen asetettu kosteustavoitetta, mutta kosteus asettui noin tasolle 11% RH. Taulukossa 5 on esitetty lämpötilaprotokolla D:n tasaantumisaajat lämpötiloittain.



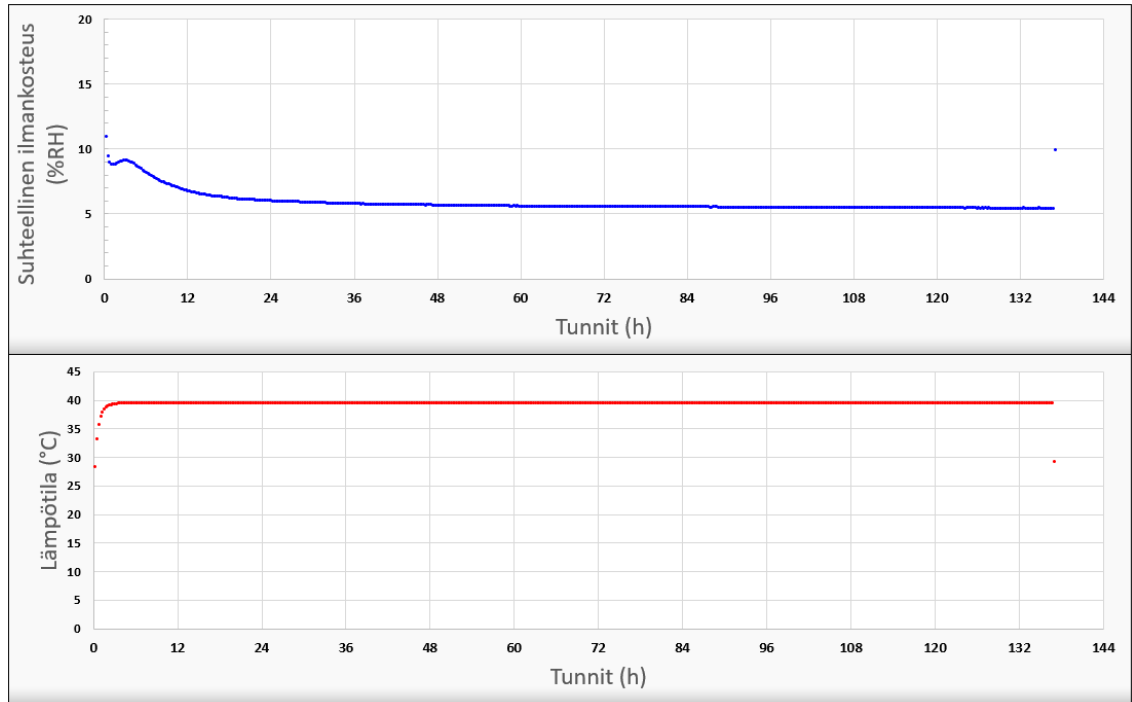
Kuva 13. Lämpötilaprotokolla D:n kuvaaja

Taulukko 5. Lämpötilaprotokolla D:n tasaantumisaikat lämpötiloittain

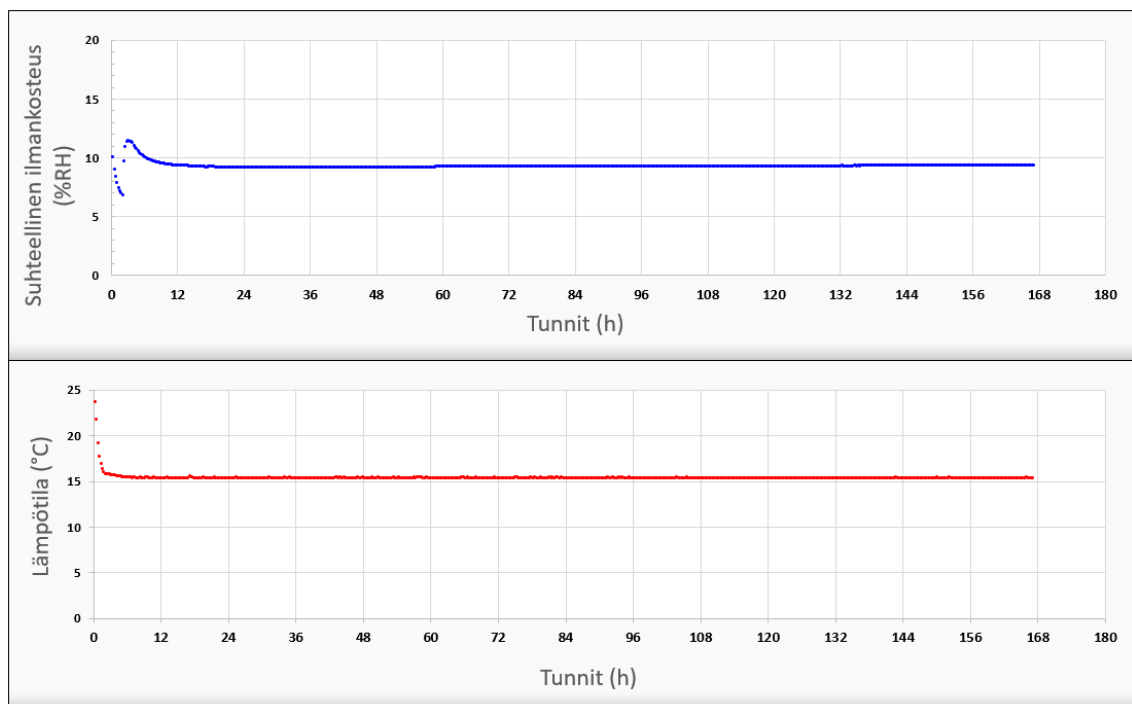
Lämpötila (°C)	Tasaantuminen kohdevälille (h)	Kokonaisaika lämpötilassa (h)	Loppukosteus (%RH)
40	17	90	5,7
5	10	72	10,9

Kaliumhydroksidilla testattiin myös yhden lämpöasetuksen protokollaa, kuvan 14 kuvaajan mukaisesti ilmankosteus tasoittui alle vuorokaudessa tasolle 6 %RH ja ilmankosteus pysyi hyvin tasaisena usean vuorokauden ajan. Pitkää testiaikaa käytettiin, jotta voitaisiin havaita, mikäli kaliumhydroksidiliuosta käytettäessä ilmankosteus lähtisi liukumaan pidemmällä ajanjaksolla. Liukumaa ei havaittu.

Kuvassa 15 on esitetty lämpötilan 15 °C tuottama ilmankosteuskuvaaja, tässäkin testissä ei saavutettu lämpötilan mukaista teoreettista ilmankosteutta. Liukumaa ei havaittu.



Kuva 14. Ilmankosteuden tasaantuminen 40 °C:ssa



Kuva 15. Ilmankosteuden tasaantuminen 15 °C:ssa

8.3 Tulosten arviointi

Taulukon 1 mukaisesti litiumkloridin odotettiin tuottavan hyvin lähellä 11 %RH olevia tuloksia. Ilmankosteuden tasaantumiseen kulunut aika vaihteli testeissä taulukon 2 mukaisesti 5-26 h välillä. Todennäköisin syy tasaantumisaikojen vaihtelulle oli lähtöolosuhteet, sillä huoneilmassa olevaa kosteuden määrää ei voitu kontrolloida. Lähtöolosuhteiden tarkastelu on tarvittaessa mahdollista myöhemmin, sillä jokaisen mittauksen ensimmäinen mittauspiste vastaa lähtöolosuhteita. Kalibrointiastiaa suljettaessa astiassa oleva absoluuttinen kosteus on sama kuin huoneilmassa. Ennen kuin ilmankosteus voi tasaantua, tulee ylimääräisen kosteuden siirtyä kalibrointiastian ilmatilasta kalibrointiliuokseen. Lähtöolosuhteet vaikuttanevat myös kaliumhydroksidilla suoritettujen testien tasaantumisaikoihin.

Litiumkloridi toimi testeissä sille asetettujen odotusarvojen mukaisesti ja tasaantumisaikojen vaihtelusta huolimatta jokaisen testin viimeinen datapiste oli hyvin lähellä tavoitearvoa. Reagenssi tuotti myös hyvin samankaltaisia tuloksia käytettäessä eri määriä kalibrointiliuosta, tasaantumisaikat pysyivät maltillisina eli noin vuorokauden mittaisina jopa hyvin pienillä määrillä kalibrointiliuosta. Toisaalta suurempi liuoksen määrä ei varsinaisesti nopeuttanut tasaantumista loppukosteuteen, vaikka pienimmillä liuosmäärillä kalibrointiliuos ei peittänyt liuosastian koko pohjan pinta-alaa.

Kalibrointiliuokseen käytettävän reagenssimäärän optimointi tai minimointi ei ollut testien ensisijainen tarkoitus, eikä tämä olisi ollut valittujen reagenssien edullisen hinnan vuoksi myöskään käytännöllistä. Testeissä ei myöskään todettu tasaantumisen jälkeistä liukuma suhteellisessa ilmankosteudessa. Tulosten perusteella voitiin todeta, että litiumkloridia voidaan tarvittaessa käyttää kalibrointiliuoksen valmistuksessa, kun tavoitellaan 11 % suhteellista ilmankosteutta.

Kaliumhydroksidilla tavoiteltiin kahta eri kosteus pistettä lämpötilaa muuttamalla, tällöin kalibrointi olisi mahdollista suorittaa ilman reagenssin vaihtoa. Käytännössä siis kalibrointi tapahtuisi säätämällä lämpötiloja, antamalla systeemin tasaantua ja näiden toimenpiteiden jälkeen kalibrointi hyväksyttäisiin tai hylättäisiin loggereihin tallentuneen lämpötila-kosteus-datan perusteella.

Kaliumhydroksidilla suoritettut testit eivät vastanneet teoreettisia taulukkoarvoja, korkeampi kosteustaso jäi toistuvasti saavuttamatta. $6\pm 0,5$ %RH saavutettiin teorian mukaisesti. $11\pm 0,5$ %RH saavutettiin lämpötilaa madaltamalla, tämä poikkeama tulee kuitenkin

huomioida, jos kaliumhydroksidia hyödynnetään kalibrintiliuksena molempien kosteuspisteiden luomisessa. Tulosten perusteella kaliumhydroksidilla saavutetaan kosteuspisteet lyhyimmässä ajassa, kun käytetään lämpötilaprotokollaa $40\text{ °C} \rightarrow 5\text{ °C}$, tai yleisemmin: paras tulos saavutetaan, kun aloitetaan korkeammasta lämpötilasta. Kalibrintimenetelmässä päätettiin käyttää lämpötilaprotokollaa $40\text{ °C} \rightarrow 5\text{ °C}$ ja tasaantumisaikoina vähintään 30h kummassakin lämpötilassa. Kuvasta 10 voidaan havaita, että suhteellinen kosteus ei ole alkanut tasoittua edes kahden ja puolen vuorokauden tasaantumisen jälkeen. 15 °C lämpötilasta aloittaminen johtaisi todennäköisesti liian pitkään tasaantumisaikaan, tavoitteena on suorittaa kalibrintiprosessi alle seitsemän vuorokauden kokonaisajassa. Kosteuskalibroinnin kokonaisaikaan ei lasketa mukaan lämpöanturin kalibrointiin kuluva aika, eli noin kahta vuorokautta.

Myöskään kaliumhydroksidilla suoritetuissa testeissä ei havaittu kosteuden liukumaa, sen jälkeen, kun kosteus oli tasaantunut jollekin tasolle. Kaliumhydroksidilla saavutettujen tulosten perusteella voitiin todeta, että reagenssia voidaan käyttää kalibrintireagenssina, poikkeama teoreettisesta arvosta tulee kuitenkin ottaa huomioon protokollaa suunniteltaessa. Poikkeama teoreettisesta arvosta olisi menetelmän kannalta ongelma, jos menetelmä haluttaisiin suorittaa ilman referenssiloggerin käyttämistä. Poikkeamaa teoreettisesta arvosta ei tutkittu tämän enempää.

9 POHDINTA

Suoritettujen testien perusteella kalibroitimenetelmä saatiin määriteltyä tarkasti, mikä mahdollisti alustavan validointisuunnitelman laatimisen. Validointiprosessi on tarkoitus suorittaa välittömästi validointisuunnitelman hyväksynnän jälkeen. Menetelmä voidaan ottaa käyttöön kun validoinnista laadittu raportti on hyväksytty. Tulosten arvioinnin mukaisesti kalibroitireagenssina päätettiin käyttää kaliumhydroksidia ja lämpötilaprotokollaksi valittiin $40\text{ °C} \rightarrow 5\text{ °C}$. Kalibroiastian tulee tasaantua valitussa lämpötilassa vähintään 30 tuntia ennen lämpötila-asetuksen vaihtamista tai mittauksen lopettamista.

Systeemin ilmankosteus oli testien perusteella pääosin tasaantunut 30 tunnin kuluessa ja tasaantumisaika valittiin sen mukaisesti. Menetelmässä kalibroitavien loggereiden mittausdataa verrataan aiemmin käytössä olleella menetelmällä kalibroituun referenssimittariin, joten täysin tasaantunut ilmankosteus ei ole absoluuttinen vaatimus. Vallitsevalla suhteellisella ilmankosteudella ei siis ole niin suurta merkitystä kuin referenssimittarin mittausdatalla. Jos halutaan tuottaa tarkkoja suhteellisia ilmankosteuksia, tulee tätä varten suorittaa lisätestejä.

Menetelmä toimi esitesteissä pääosin odotetulla tavalla. On huomattava, että testeissä käytettiin vain yhden kokoista kalibroiastiaa ja kalibroitiliuksen astiaa. On oletettavaa, että testien tulokset eivät ole yleistettävissä eri kokoisille kalibroiastioille. Kalibroiastian tilavuus vaikuttanee myös koko kalibroitisynteesin hitauteen, jolloin pienempi astia reagoi herkemmin ympäröivän lämpötilan muutoksiin. Kalibroitiliuksen pinta-alan vaikutusta ilmankosteuden tasaantumiseen ei myöskään testattu erikseen, mutta pinta-alalla on todennäköisesti huomattava vaikutus. Nämä seikat tulee ottaa huomioon myös tulevaisuudessa, jos halutaan vaihtaa käytettäviä astioita, tällöin menetelmän uudelleenvalidointi astioiden osalta voi tulla kyseeseen, vaikka muutokset vaikuttaisivat vain tasaantumisaikoihin.

Tämän opinnäytetyön toimeksiantoon ei sisällynyt kalibroitimenetelmän nopeuden tai käytettävien lämpötilojen optimointi. Menetelmää voitaneen nopeuttaa käyttämällä laakeapohjaista liuosastiaa kalibroitiliukselle. Toinen kehityskohde on varsinainen kalibroiastia. Menetelmä saattaa toimia nopeammin käyttämällä pienempää kalibroiastiaa, toisaalta tällöin menetelmä on herkempi lämpötilan muutoksille.

Testit suoritettiin teoreettisten taulukkoarvojen perusteella, joten kalibroitimenetelmään jäi useita kehityskohteita jos myöhemmin todetaan olevan tarvetta nopeammalle menetelmälle.

LÄHTEET

Antila, A.-M.y.m., 2010. *Tekniikan kemia*. 12. painos toim. Helsinki: Edita Prima Oy.

ASHRAE, 2001. *2001 Fundamentals*.

Engineering ToolBox, 2004. *Engineering ToolBox*. [Online]

Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/water-vapor-saturation-pressure-d_599.html

[Haettu 23 .2. 2019].

Engineering ToolBox, 2014. *Saturated Salt Solutions and Air Humidity*. [Online]

Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/salt-humidity-d_1887.html

[Haettu 7 .3. 2019].

Greenspan, L., 1976. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, Osa/vuosikerta 81A.

Hägg, M., 2016. *Validoinnin suunnittelun opas*. Espoo: Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy.

National physical laboratory, 1996. *A guide to the measurement of humidity*. Lontoo: The institute of measurement and control.

Pharmaceutical inspection convention, Pharmaceutical inspection co-operation scheme, 2007. *Recommendations on validation master plan, installation and operational qualification, non-sterile process validation, cleaning validation*. s.l.:s.n.

PubChem, 2019. *PubChem open chemistry database*. [Online]

Available at:

https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/potassium_hydroxide#section=Top

[Haettu 27 .2. 2019].

Rotronic AG, 2015. *HygroMer IN-1*.

Rotronic AG, 2016. *HygroClip 2 (HC2) Humidity Temperature Probes User Guide*.

Rotronic AG, 2017. *HydroLog HL-NT Data Logger Instruction Manual*.

Rotronic AG, 2018. *Rotronic.com*. [Online]

Available at: <https://www.rotronic.com/en/humidity-measurement-feuchtemessung-temperaturmessung/humidity-measurement-feuchte-messung/humidity-data-loggers-datenlogger/hygrolog-hl-nt-data-logger/hygrolog-hl-nt2.html>

[Haettu 30 .7. 2018].

Rotronic Instrument Corp., 2014. *Rotronic measurement solution*. [Online]

Available at: <https://www.rotronic.com/media/productattachments/files/e/b/ebook-1-humidity-theory.pdf>

[Haettu 13 .7. 2018].

Stull, R., 2015. Moisture. Teoksessa: *Meteorology for Scientists and Engineers*. 3rd toim.

USGS, 2016. *United states geological survey*. [Online]

Available at: <https://water.usgs.gov/edu/watercycleevaporation.html>

[Haettu 13 .7. 2018].

Valsson, S. & Bharat, A., 2001. *Impact of air temperature on relative humidity - a study*

Zuckerman, E., 2014. *Evaporation, vapor pressure and boiling*.