

Refraktometrisen kuiva- ainemäärityksen optimointi

Arttu Anttila

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2019
Energia- ja ympäristötekniikka
Laboriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Energia- ja ympäristötekniikka
Laboratoriotekniikka

ANTTILA, ARTTU:

Refraktometrisen kuiva-ainemäärityksen optimointi

Opinnäytetyö 55 sivua, joista liitteitä 10 sivua
Toukokuu 2019

Opinnäytetyö tehtiin Solenis Finland Oy:n toimeksiantona yhtiön Tampereen tehtaan laboratoriossa vuoden 2019 alussa. Tavoitteena opinnäytetyössä oli optimoida refraktometrin kuiva-ainemääritysohjelma. Tarkoituksena oli mitata eri kuiva-ainepitoisia näytelaimennoksia refraktometrillä ja uunimenetelmällä, tuottaen vertailukelpoisia tuloksia, joita voidaan käyttää uuden refraktometriohjelman luontiin. Toissijaisena tarkoituksena oli testata uutta refraktometriohjelmaa vertailemalla sitä vanhaan ohjelmaan.

Työ suoritettiin laimentamalla kolme näytettä, yksi prepolymeeri ja kaksi märkälujaliimaa, eri pitoisuuksiin. Laimennoksista määritettiin kuiva-ainepitoisuudet uunimenetelmällä ja taitekertoimet kahdessa lämpötilassa refraktometrillä. Kuiva-ainepitoisuuden suhdetta taitekertoimeen analysoitiin regressioanalyysin ja jäännöskuvioiden avulla. Yhtiön asiantuntija teki saaduista tuloksista uuden refraktometriohjelman prepolymeerille.

Saadut tulokset uunimenetelmällä olivat hajonnoiltaan yhtiön sallimien raja-arvojen mukaisia. Refraktometrin tulokset olivat hyviä, mutta niihin on saattanut vaikuttaa veden haihtuminen laimennoksesta. Tuloksista havaittiin, että näytteiden kuiva-ainepitoisuudet eivät ole lineaarisessa suhteessa taitekertoimeen mitta-alueilla. Kalibrointisuorat tehtiin siten ei-lineaarina toisen asteen yhtälön kuvaajina. Vertailemalla uutta ja vanhaa refraktometriohjelmaa, havaittiin refraktometrin uuden ohjelman kuiva-ainepitoisuuden tarkkuuden kasvu.

Työ oli onnistunut, koska uusi prepolymerin refraktometriohjelma määrittää kuiva-ainepitoisuuden tarkemmin kuin sitä edeltävä. Myös märkälujaliimanäytteiden tulokset olivat hyviä ja niistä asiantuntija voi tehdä tarkat refraktometriohjelmat tulevaisuudessa. Refraktometrillä mittaamisessa havaittiin kuitenkin epävarmuutta tuloksissa. Jos vastaavanlaista mittaamista suoritetaan jatkossa, tulee ottaa huomioon näytteen haihtuminen ja mahdollisesti näytteen sekoittamattomuus veden kanssa.

Asiasanat: kuiva-aine, taitekerroin, refraktometri, prepolymeeri, märkälujaliima

ABSTRACT

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

ANTTILA, ARTTU:
Optimization of Refractometric Total Solids Assay

Bachelor's thesis 55 pages, appendices 10 pages
May 2019

The objective of this thesis was to optimize the total solids programs of a refractometer. The purpose was to determine total solids contents and refractive indices of different dilutions of three samples. These results were used to develop a new refractometer program by an expert. The secondary purpose was to test it.

The samples in question were a prepolymer and two wet-strength resins. The samples were diluted, and their total solids content was determined by the oven drying method, and refractive indices were measured with an automatic refractometer. The expert was able to produce a new refractometer program for the prepolymer sample during the practical part of the thesis.

The objective of the thesis was reached: both refractive index and total solids results were adequate for the making of new refractometer programs. Furthermore, the new and tested program for the prepolymer was found to be much more accurate than its predecessor.

However, there were some problems with the measurement of refractive index and it is most likely due to evaporation or mixing of the diluted sample. These factors should be taken into consideration if similar analyses are to be done in the future.

Key words: total solids, refractometer, refractive index, prepolymer, wet-strength resin

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	TEORIA	6
	2.1 Prepolymeeri ja märkälujaliima	6
	2.2 Kuiva-aine	7
	2.3 Kuiva-ainemääritys eri kuivatusmenetelmillä	8
	2.4 Valon taittuminen	9
	2.5 Kokonaisheijastuminen	11
	2.6 Taitekerroin	12
	2.7 Refraktometria.....	13
	2.7.1 Kokonaisheijastumiseen perustuva refraktometria	14
	2.7.2 Automaattinen refraktometri	15
	2.7.3 Refraktometrin sovellukset ja hyödyt	16
3	KOKEELLINEN OSA	17
	3.1 Näytteet ja niiden laimentaminen	17
	3.2 Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen uunilla	19
	3.2.1 Prepolymeerin kuiva-ainemääritys uunilla	20
	3.2.2 Märkälujaliimojen kuiva-ainemääritys uunilla.....	20
	3.3 Kuiva-ainemääritys refraktometrillä	21
	3.4 Uuden refraktometrinohjelman siirto ja testaus	24
4	TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY	25
	4.1 Kuiva-ainepitoisuudet uunilla	25
	4.2 Kuiva-ainepitoisuudet refraktometrillä	28
	4.3 Lineaarisuuden testaus	31
	4.4 Toisen asteen kuvaajat ja niiden jäännöskuviot	33
	4.5 Uuden prepolymeeriohjelman testauksen tulokset.....	36
	4.6 Vertailulaimennoksien mittauspisteiden sijoittaminen malliin	37
5	POHDINTA	40
	LÄHTEET.....	43
	LIITTEET	46
	Liite 1. Uunimenetelmän punnitukset ja tulokset.....	46
	Liite 2. Refraktometrin tulokset	50
	Liite 3. Vertailuun käytettyjen laimennoksien tulokset.....	54
	Liite 4. Näytteen 1 22,5 % laimennoksen refraktometritulokset	55

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö suoritettiin Solenis Finland Oy:n Tampereen tehtaan laadunvalvontalaboratoriossa vuoden 2019 alkupuolella. Tehtaalla valmistetaan pääasiassa paperiteollisuudessa käytettäviä kemikaaleja, kuten märkälujaliimoja ja pihkan kontrolliaineita.

Opinnäytetyön tavoitteena oli optimoida refraktometrillä suoritettavat kuiva-ainemääritykset kolmelle tuotteelle, joka mahdollistaisi refraktometrin vakituisen käytön näiden tuotteiden kuiva-ainepitoisuuden mittaamiseen. Refraktometrillä voidaan määrittää kuiva-ainepitoisuus nopeammin kuin uunimenetelmällä kuivattamalla. Refraktometrin käyttö parantaisi laadunvalvonnan nopeutta ja tuottavuutta. Näytteiksi oltiin valittu yksi prepolymeeri ja kaksi märkälujaliimaa. Toisin kuin märkälujaliimoilla, prepolymeerillä oli entuudestaan toimiva refraktometriohjelma, mutta sen tuloksien erot uunimenetelmään ovat suuria.

Tarkoituksena oli mitata tuotteiden eri pitoisuuksiin laimennettuja näytteitä uuni- ja refraktometrimenetelmillä. Uunimenetelmällä määritettiin laimennoksien kuiva-ainepitoisuudet ja automaattisella refraktometrillä niitä vastaavat taitekertoimet. Yrityksen asiantuntija käyttää näitä tuloksia uusien refraktometriohjelmienvalmistamiseen. Asiantuntija valmisti opinnäytetyön aikana prepolymeerille ohjelman, jonka toimivuutta testattiin vertailemalla sitä uunimenetelmän tuloksiin sekä sitä edeltävään ohjelmaan.

Aluksi näytteet laimennettiin eri pitoisuuksiin, jonka jälkeen suoritettiin määritykset menetelmien mukaan. Näytteen laimennokset mitattiin noin viikon kuluessa niiden valmistuksesta ja päivän aikana suoritettiin mittaukset kummallakin menetelmällä, jotta menetelmien tulokset olisivat vertailukelpoisia toisiinsa.

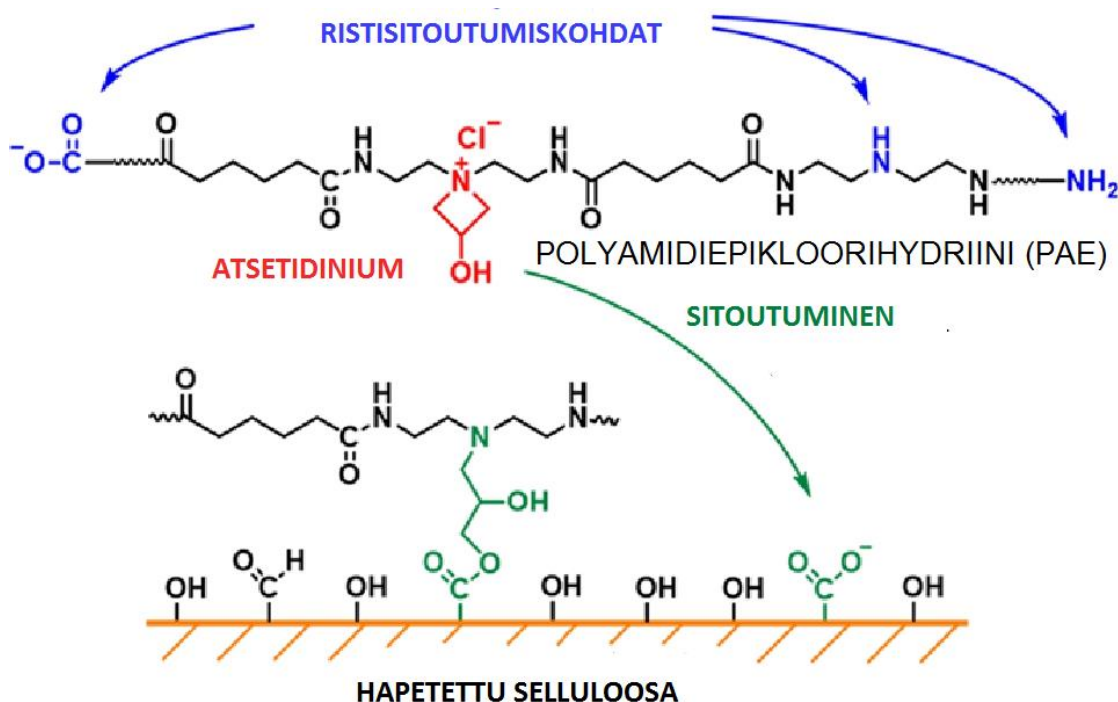
2 TEORIA

2.1 Prepolymeeri ja märkälujaliima

Polymeerit ovat makromolekyylien sekoituksia, joilla on samankaltaiset rakenteet ja molekyylipainot sekä joitakin ominaispiirteitä, kuten matala johtavuus sekä korroosion kestävyys. (Dean 1999, 10.1; Brinson & Brinson 2008, 57). Polymeerit ovat tyypillisesti suhteellisen kestäviä niiden painoon verrattuna sekä ne ovat halpoja valmistaa (Brinson & Brinson 2008, 57). Prepolymeeri on stabiili, osittain polymerisoitu välituote, jolla on matala molekyylipaino. Tämä välituote voidaan polymerisoida täysin polymeeriksi halutessa. (Oxford 2019; Diack 2015, 1-2.)

Prepolymeerejä käytetään muun muassa märkälujaliiman valmistamisessa. Esimerkiksi polyamidi-epikloorihydriini (PAE) märkälujaliiman valmistuksessa käytettävä prepolymeeri, polyamidipolyamiini, syntetisoidaan polykondensaatioreaktiolla. Reaktiossa apidiinihappo reagoi dietyleenitriamiinin (DETA) kanssa ja siinä irtoaa vettä. Valmistettu prepolymeeri voidaan sitten syntetisoida PAE-märkälujaliimaksi prepolymeerin ja epikloorihydriinin välisellä reaktiolla. (Diack 2015, 1-2.)

Märkälujaliima on aine, jolla pyritään parantamaan kartonkien ja paperien märkäkestävyyttä. Kartonkien ja paperien vetolujuus vähenee normaalisti noin 90-97 prosenttia, kun ne kastuvat. Märkälujaliimaa käytettäessä märän paperin vetolujuus saattaa säilyä jopa 50 prosenttia sen vetolujuudesta kuivana. Kaikki märkälujaliimat ovat binääri- tai monifunktionaalisia molekyyliä, joilla on ominaisuus silloittua toistensa tai selluloosan kanssa. (Roberts 1996, 132-133.) Esimerkki silloittumisesta on kuviossa 1, jossa polyamidiepikloorihydriiniliima silloittuu hapetettuun selluloosaan.



KUVIO 1. Polyamidiepikloorihydriinin silloittuminen itsensä ja hapetetun selluloosan kanssa (Yang, Sotra & Pelton 2019, muokattu)

Kuten kuviossa 1 on esitetty, PAE-liima käyttää atsetidinium-funktionaalista ryhmää selluloosaan kiinnitymisessä. Kuviossa sinisellä merkityt paikat ovat kohtia, joihin toiset PAE-molekyylit voivat kiinnittyä. Silloittumisella märkäljaliima muodostaa verkoston selluloosan yhteyteen, joka on osittain hydrofobinen, eli vettä hylkivä, ja se estää selluloosan turpoamista ja hydrolyysiä sen tullessa kontaktiin veden kanssa. (Yang, Sotra & Pelton 2019.)

Märkäljaliiman valinta perustuu pääasiassa pH-olosuhteisiin: happamissa systeemeissä voidaan käyttää esimerkiksi urea-formaldehydi- tai melamiini-formaldehydiliimoja vastaavasti neutraaleissa ja emäksissä olosuhteissa hyödynnetään usein polyamidiepikloorihydriiniliimaa. (Roberts 1996, 133.) Diackin (2015) mukaan suurimassa osassa märkäkestävöidyissä paperi- ja kartonkituotteissa käytetään nykyään PAE-märkäljaliimaa (Diack 2015, 1.)

2.2 Kuiva-aine

Standardin ISO 4618 mukaan kuiva-aine on tietyissä olosuhteissa kuivattamalla saatu jäämä massana (ISO 4618, 2014, 24). Englanniksi sitä kutsutaan usein

Non-Volatile Matter (NV) tai Total Solids (TS) nimikkeillä. Kuiva-ainepitoisuus on käytännössä sama kuin kosteuspitoisuus, sillä ne määritetään samoilla menetelmillä ja ainoa ero niissä on tuloksen esittäminen.

Kuiva-aine- tai kosteuspitoisuutta mitataan useissa eri teollisuuden aloilla. Elintarviketeollisuudessa kosteus- ja kuiva-ainemäärityksillä on suuri taloudellinen merkitys valmistajalle. Joissakin elintarvikkeissa on laissa määritetyt rajat kosteus- tai kuiva-ainepitoisuuksille. (Mauer & Bradley 2017, 257.) Paperiteollisuudessa paperimassan, paperin tai kartongin kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen on tärkeää, sillä useiden kemiallisten ja fysikaalisten analyysien suorittamisessa tarvitaan kuiva-ainepitoisuutta. (Hausalo & Söderhjelm 1999, 111.)

Liimoja ja maaleja markkinoidaan usein niiden kuiva-ainepitoisuuksien mukaan (Beebe 2014). Esimerkiksi maaleja myydään korkea kuiva-ainepitoisina, pitoisuus yli 60 %, sekä matalapitoisina, alle 30 %. Korkeapitoiset maalit ovat laadukkaampia ja niillä saavutetaan parempi väri, koska niissä on enemmän haihtumatonta materiaa. Ne riittävät myös suuremman alueen maalaamiseen, toisin kuin alhaisen kuiva-ainepitoisuuden maalit. (Meon, 2019).

Tämän vuoksi kuiva-ainepitoisuuden mittaaminen on tärkeää, jotta varmistetaan että tuote on sellaista kuin on luvattu. Kuiva-ainemäärää voidaan myös käyttää tuotteen virheiden arviointiin. Esimerkiksi maalierässä voi olla liikaa vettä tai sakeuttamisaineen määrä voi olla virheellinen, jos sen viskositeetti on normaalia pienempi. Tässä tilanteessa kuiva-aineen määrän tunteminen voi osoittaa virheenlähteen. (Beebe 2014).

2.3 Kuiva-ainemääritys eri kuivatusmenetelmillä

Kuiva-aine- tai kosteuspitoisuus voidaan määrittää uunikuivatusmenetelmällä (Mauer & Bradley 2017, 262). Siinä tunnettu määrä näytettä punnitaan astiaan, jonka paino on tiedossa, ja sitä kuivataan tietty aika, jonka jälkeen näyte punnitaan astiansa kanssa. Kuiva-ainepitoisuus voidaan laskea kaavalla (1)

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

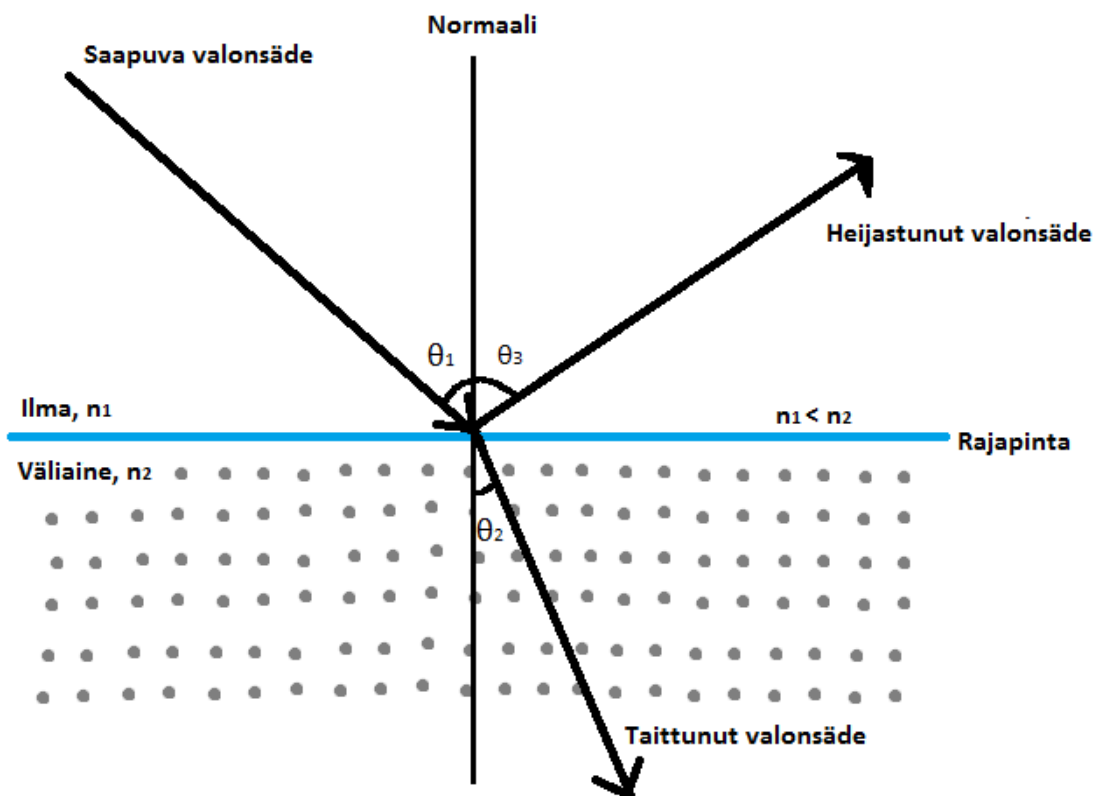
jossa TS on kuiva-ainepitoisuus, m_0 on tyhjän näyteastian massa, m_1 on osanäytteen massa ja m_2 on uunissa kuivatun näyteastian ja näytteen massa. (ISO 3251, 2008 8-14, muokattu)

Kuivatusmenetelmällä saatu kuiva-ainepitoisuus on suhteellinen suure, sillä se riippuu kuivatusajasta ja -lämpötilasta sekä käytetystä uunista. Tulosta ei voida pitää absoluuttisena, koska kuivattuun näytteeseen saattaa jäädä liuotetta, osa näytteestä saattaa lämpöhajota ja näytteestä voi haihtua pieniä ainesosia. Menetelmä on tarkoitettu pääasiassa teollisuuden tuotteen eri tuote-erien testaamiseen ja vertailuun. (ISO 3251, 2008, 8.)

Uunimenetelmän lisäksi kuiva-aineen voi määrittää erilaisilla analysaattoreilla, jotka ovat usein nopeampia kuin uunimenetelmä. Nämä laitteet toimivat usein kuten uuni, eli niillä myös kuivatetaan näytettä ja jäännös punnitaan. Esimerkiksi voidaan käyttää analysaattoreita, joiden kuivatus perustuu esimerkiksi mikroaaltoihin, infrapunasäteilyyn tai termogravimetriaan. Analysaattorien tulos ei ole yhtä tarkka, kuin uunimenetelmällä saatu. (Mauer & Bradley 2017, 266.)

2.4 Valon taittuminen

Valon kohdatessa kahden aineen rajapinnan, valo voi hajota taaksepäin tai eteenpäin suhteessa sen alkuperäiseen liikkumissuuntaan. Tätä taaksepäin hajoamista kutsutaan heijastumiseksi ja eteenpäin hajoamista taittumiseksi. Valon taittumista on havainnollistettu kuviossa 2, jossa valo saapuu ilmasta väliaineeseen. (Hecht 2017, 108-109.)



KUVIO 2. Valon taittuminen ja heijastuminen, valonsäde tulee ilmasta väliaineeseen (Hecht 2017, 109, muokattu)

Valon taittuminen johtuu siitä, että saapuvan valon nopeus muuttuu väliaineessa. Tämä nopeuden muutoksen saa aikaan valon elektromagneettisen säteilyn vuorovaikutus väliaineen elektronipilvien kanssa. Nopeuden muutokseen vaikuttaa väliaineen elektroninen tila, kuten elektronitiheys sekä elektronien energiatasot. (Pawliszyn & Hummel 2005, 3506) Valon taittumista voidaan kvantifioida taitekertoimen avulla. Valon taittuessa, se muuttaa suuntaa taittumislain, eli Snellin lain, mukaisesti. Snellin laki on esitettyinä kaavassa (2)

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2)$$

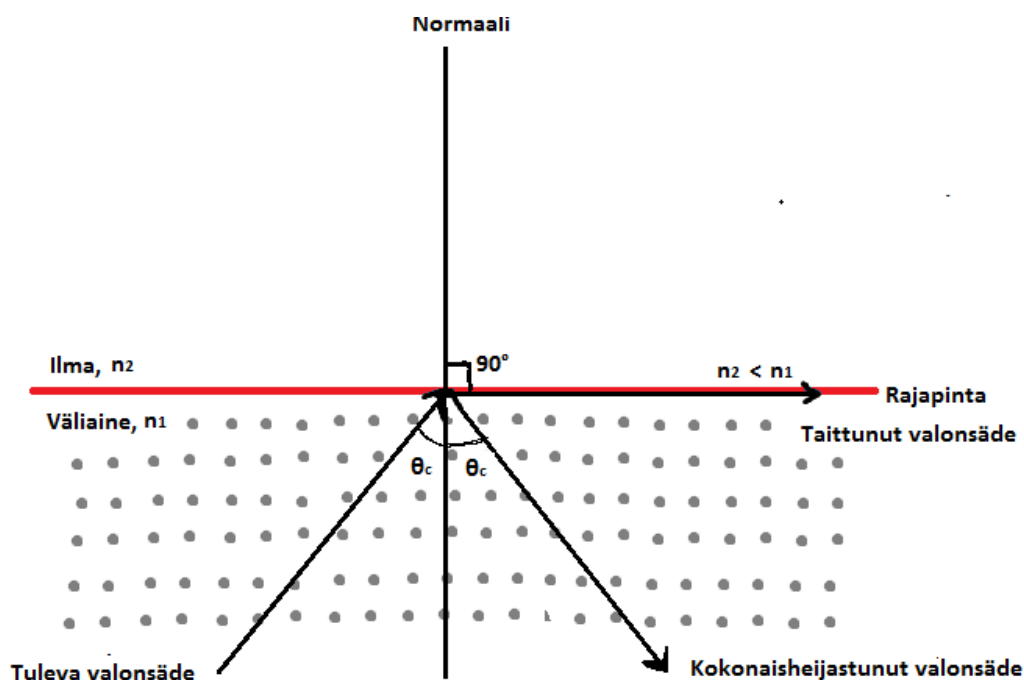
jossa n_1 on väliaineen 1 taitekerroin, θ_1 on valon tulokulma, n_2 on väliaineen 2 taitekerroin ja θ_2 taittumiskulma (Hecht 2017, 108-109).

Valon tulokulma on valonsäteen ja normaalin välinen kulma ja vastaavasti taittumiskulma on taittuneen valonsäteen ja normaalin välinen kulma. Snellin lain

mukaan valonsäteen tullessa optisesti tiheämpään aineeseen, eli saapuu aineesta, jonka taitekerroin on pienempi kuin toisen väliaineen taitekerroin, valonsäde taittuu kohti normaalia, kuten kuviossa 2 esitetään. Valonsäteen kulkiessa optisesti tiheästä aineesta vähemmän tiheään aineeseen, säde taittuu poispäin normaalista. (Hecht 2017, 110.)

2.5 Kokonaisheijastuminen

Kokonaisheijastuminen on tilanne, jossa valo kulkee optisesti tiheästä aineesta harvempaan aineeseen sellaisessa kulmassa, joka aiheuttaa valon taittumisen 90 asteeseen normaalin suhteen. Tällöin taittunut valo kulkee rajapintaa pitkin, eli kaikki valo heijastuu takaisin väliaineeseen. (Sharma 2006, 36) Tilannetta voidaan havainnollistaa kuviolla 3.



KUVIO 3. Kokonaisheijastuminen, kaikki saapuvasta valosta heijastuu takaisin väliaineeseen (Hecht 2017, 133, muokattu)

Kuviossa 3 saapuvan valon kulma on yhtä suuri kuin kokonaisheijastuneen valon kulma. Pienintä kulmaa, jossa kokonaisheijastuminen tapahtuu, kutsutaan kriittiseksi kulmaksi. Kaikki valon tulokulmat jotka ylittävät kriittisen kulman, aiheuttavat kokonaisheijastumisen (Hecht 2017, 133). Kokonaisheijastuminen

selittyy Snellin lain, kaava (2), avulla koska siinä esiintyvä sinifunktio voi saada korkeintaan arvon yksi. Kun kaavaan (2) sijoitetaan taittumiskulmaksi 90 astetta, saadaan kokonaisheijastumisen kaava (3):

$$\begin{aligned}n_1 \sin \theta_1 &= n_2 \sin \theta_2 \\n_1 \sin \theta_c &= n_2 \sin(90^\circ) \\n_2 &= n_1 \sin \theta_c\end{aligned}\tag{3}$$

jossa n_1 on väliaineen 1 taitekerroin, θ_c on kriittinen kulma, n_2 on väliaineen 2 taitekerroin. (Figura & Teixeira 2007, 392-393)

2.6 Taitekerroin

Taitekerroin, englanniksi Refractive Index (RI), on valon nopeus väliaineessa verrattuna valon nopeuteen vertailuaineessa (Pawliszyn & Hummel, 2005 452). Vertailuaine on yleensä tyhjiö tai ilma. Vertailuaineen ollessa tyhjiö taitekerroin on niin sanotusti absoluuttinen ja sen kaava (4) voidaan esittää:

$$n = \frac{c}{v}\tag{4}$$

jossa n on taitekerroin, c on valonnopeus ja v on valon nopeus väliaineessa (Hecht 2017, 76.)

Kaavasta (4) havaitaan, että taitekerroin on suhdeluku, joten sillä ei ole yksikköä. Taitekertoimeen vaikuttaa valon aallonpituus, lämpötila, paine ja väliaineen koostumus. Taitekerroin pienenee, jos lämpötilaa nostetaan ja painetta vähennetään. Tällöin väliaineen tilavuus kasvaa ja tiheys vähenee, jolloin valo kohtaa vähemmän molekyylejä kulkiessaan väliaineessa, joten sen nopeus pysyy korkeampana ja kaavan (4) mukaisesti taitekerroin on pienempi. Vastaavasti valon aallonpituuden kasvattaminen tyypillisesti vähentää taitekertoimen arvoa, jos kyseessä on ei-absorboiva materiaali. (Pawliszyn & Hummel 2005, 452-453.)

Taitekerroin on aina suurempi kuin yksi, kun kyseessä on valoa läpäisevä materiaali. Kaavan (4) mukaan taitekerroin ei voi saada arvoa, joka on alle yksi koska se tarkoittaisi, että valo kulkee nopeammin väliaineessa kuin vakuuissa. (Lu, Vodo & Sridhar 2007, 133). Taulukossa 1 on esiteltynä valittujen aineiden absoluuttisia taitekertoimia, jotka on mitattu NTP olosuhteissa, eli normaalipaineessa 1 atm ja lämpötilassa 20 °C.

TAULUKKO 1. Esimerkkejä yhdisteiden absoluuttisista taitekertoimista, mitattu normaaliolosuhteissa (NTP) ja aallonpituudella 589 nm (Pawliszyn & Hummel 2005, 452, muokattu)

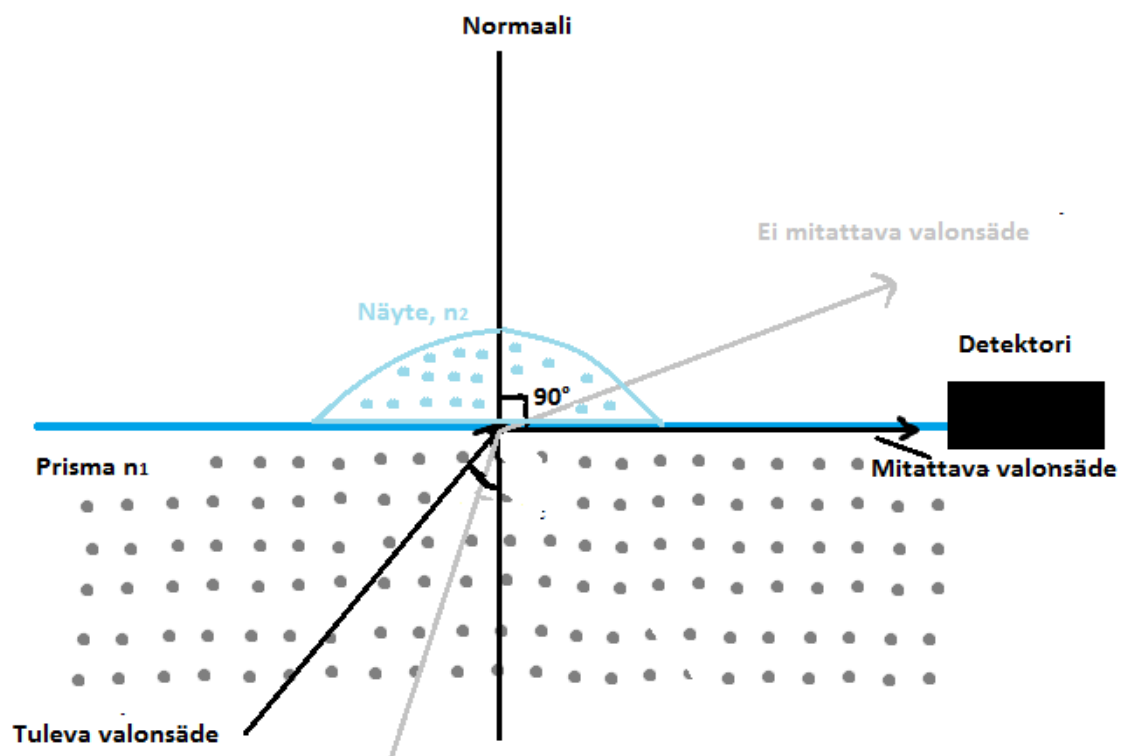
Aine	Taitekerroin (absoluuttinen)
Ilma	1,000293
Metanoli	1,326
Vesi	1,333
Etanoli	1,359
Polystyreeni	1,55
Safiiri	1,77
Timantti	2,42

2.7 Refraktometria

Refraktometria on optisen spektroskopiaan liittyvä analyysitekniikka, joka luokittelee materiaalien rakennetta ja koostumusta taitekertoimen avulla. Refraktometri on laite, joka pystyy mittaamaan aineen taitekertoimen. Refraktometrien toimintaperiaatteet voivat perustuvat optisiin ilmiöihin, kuten kokonaisheijastumiseen, interferometriaan, valon diffraktioon tai Fresnelin heijastumislakiin. (Pawliszyn & Hummel 2005, 452.)

2.7.1 Kokonaisheijastumiseen perustuva refraktometria

Monien refraktometrien taitekertoimenmittaus perustuu kokonaisheijastumiseen. Tällöin refraktometrillä pyritään havaitsemaan kriittinen kulma, jonka avulla voidaan laskea taitekerroin näytteelle käyttäen kaavaa (3). Kuviossa 4 on esitettyä yksinkertaistettu kokonaisheijastumiseen perustuva refraktometrin mittaustilanne. (Figura & Teixeira 2007, 393.)

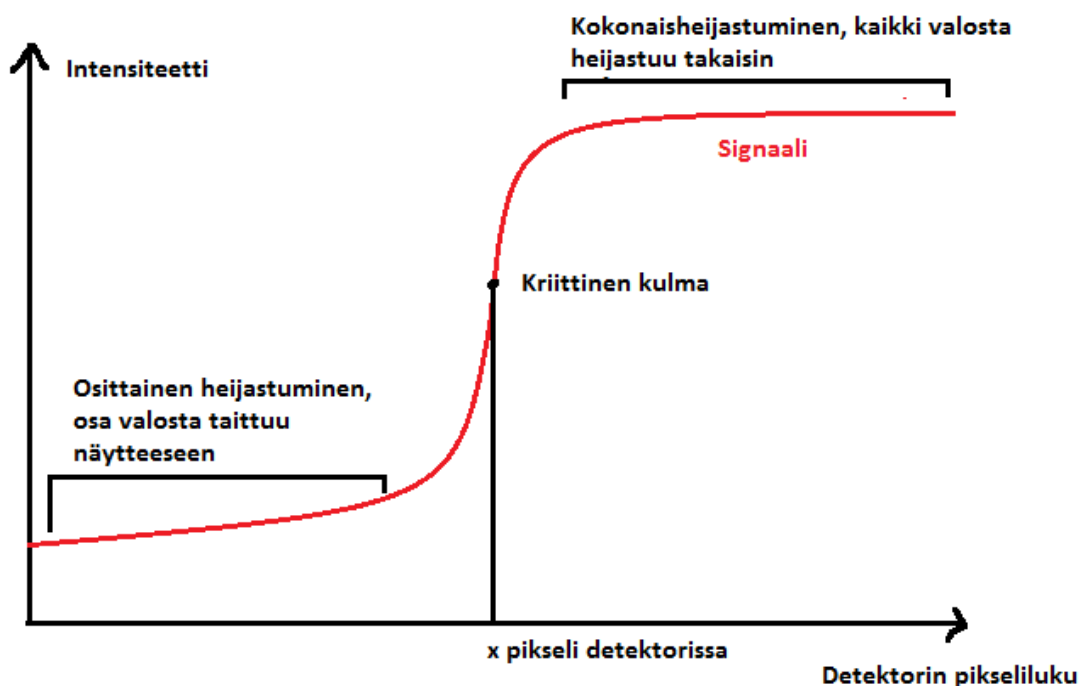


KUVIO 4. Yksinkertaistettu refraktometrin toimintaperiaate, joka perustuu kokonaisheijastumiseen. (Figura & Teixeira 2007, 393, muokattu)

Kuviosta 4 nähdään, että näyte on asetettu prisman päälle ja siihen osoitetaan valonsäde. Valon tulokulmaa muutetaan niin kauan, kunnes detektori saa signaalin. Detektori on asetettu niin että ainoastaan säde, joka tulee kriittisestä kulmasta, aiheuttaa signaalin. Kun myös prisman taitekerroin tunnetaan, saadaan kaavasta (3) suoraan näytteen taitekerroin mitatun kriittisen kulman avulla. (Figura & Teixeira 2007, 393.)

Kehittyneemmissä refraktometreissä, kuten automaattisissa refraktometreissä, kokonaisheijastuminen voidaan todeta ilman tulokulman muutosta ja siten ilman liikkuvia osia (Schimdt + Haensch, 2015). Näytteeseen ohjataan valo, joka taittuu

ja heijastuu useissa kulmissa. Laitteen detektori, kuten CCD-kenno, koostuu useista mittauspisteistä, pikseleistä, jotka varautuvat suhteessa niihin osuvan valon intensiteetin mukaan. Kun mittaus on ohi, pikselit vapauttavat varauksen ja laite piirtää intensiteettikuvaajan detektorin datan avulla, josta se lukee kriittisen kulman. Esimerkki kuvaajasta on kuviossa 5. (Anton Paar 2019; Horiba 2019.)



KUVIO 5. Teoreettinen signaalikuvaaja, intensiteetti detektorin pikseliluvun funktiona (Anton Paar 2019, muokattu)

2.7.2 Automaattinen refraktometri

Automaattinen refraktometri pystyy mittaamaan näytteen taitekertoimen ilman käyttäjästä aiheutuvaa virhettä. Laite koostuu valonlähteestä, filteristä, prismasta ja detektorista. Valonlähde, kuten LED-lamppu, tuottaa valon, joka ohjataan interferenssi filterin läpi, joka päästää läpi vain halutun aallonpituista valoa. Valo ohjataan linssin läpi prismaan, joka on valmistettu lasista tai safiirista, ja sen päällä olevaan näytteeseen. Valo taittuu ja heijastuu näytteen ja prisman rajapinnassa ja detektori mittaa kriittisen kulman, kuten aikaisemmin esitettiin. (Anton Paar 2019; Schimdt + Haensch, 2015.)

Automaattisissa refraktometreissä on yleensä lämpösäädetty näytekammio, joka suljetaan luukulla mittauksen aikana. Luukun sulkeminen vähentää näytteen haihtumisen ja hajavalon vaikuttamista mittaustulokseen. Lämpötilan vaikutus tulokseen voidaan korjata, jos laitteessa on lämpökorjausohjelma ja näytteen taitekertoimen lämpötilakorjauskerroin on tunnettu. Näytteen lämpötilakorjauskerroin lasketaan kahden eri lämpötilan taitekertoimien avulla. (Reichert, 2003, 7 ja 13-14.)

2.7.3 Refraktometrin sovellukset ja hyödyt

Refraktometrin mittaamaa taitekerrointa voidaan käyttää kemiallisten yhdisteiden tunnistamiseen, eli kvalitatiiviseen analyysiin. Taitekerrointa myös käytetään binääristen liuosten kvantitatiiviseen analyysiin. Tämänkaltaisessa tapauksessa taitekertoimen tulee olla suunnilleen suoraan verrannollinen analyytin konsentraatioon. (Pawliszyn & Hummel 2005, 456.)

Refraktometrejä käytetään muun muassa ruokateollisuudessa sakkaroosin tai proteiinien määrittämiseen vesiliuoksissa. Taitekerrointa voidaan mitata jopa suoraan tuotantolinjasta esimerkiksi virtauskyvettien avulla. (Figura & Teixeira 2007, 393; Pawliszyn & Hummel 2005, 452.)

Refraktometrin etuina muihin menetelmiin verrattuna on se, että näytettä tarvitaan yleensä vain pari tippaa ja tuloksen saa nopeasti. (Figura & Teixeira 2007, 393) Menetelmä ei myöskään vaadi näytteen käsittelyä ja se ei ole tuhoava. Refraktometrejä on myös kannettavina, joten niiden käyttö ei ole rajoitettu pelkästään laboratorioihin.

3 KOKEELLINEN OSA

3.1 Näytteet ja niiden laimentaminen

Kuiva-ainemääritys tehtiin kolmelle näytteelle, joista yksi oli prepolymeeri ja kaksi oli märkälujaliimoja. Näytteet tuotiin laboratorioon suljetuissa, kahden litran muoviastioissa ja niissä oli havaittavissa pieniä roskia. Näytteiden alkuperäisinä pitoisuuksina käytettiin tuotantotietoja, joiden mukaan prepolymerinäyteen sekä märkälujaliimanäytteiden 1 ja 2 kuiva-ainepitoisuudet olivat 65 %, 27,77 % ja 47 %.

Näytteiden laimentaminen suoritettiin punnitsemalla. Näytettä siirrettiin muovisiin korkillisiin astioihin ruiskulla ja näytteen tarkka punnitusmäärä kirjattiin ylös. Astiaan lisättiin laskettu määrä ionivaihdettua vettä ja tarkka punnitustulos kirjattiin. Laimennoksia sekoitettiin tasoravistelijalla, kierrosnopeudella 350 rpm, noin kolmekymmentä minuuttia. Taulukossa 2 on esitettyä prepolymerin laimennoksien pitoisuudet ja niihin punnitut näytteen sekä veden määrät.

TAULUKKO 2. Prepolymeerilaimennoksien pitoisuudet, niihin punnittu alkuperäisen näytteen määrä ja veden määrä

Pitoisuus (%)	Näytteen määrä (g)	Veden määrä (g)
65	-	0
50	100,15	30,03
47,5	50,10	18,45
45	50,06	22,23
42,5	50,01	26,49
40	50,06	31,26
37,5	50,01	36,69
35	50,00	42,87
32,5	50,10	50,01
30	50,02	58,36
15	25,01	83,34

Märkälujaliimanäytteet laimennettiin samalla tavalla, kuin prepolymeeri. Märkälujaliimanäytteestä 1 tehtyjen laimennoksien oletetut pitoisuudet ja niihin punnitut näytteen sekä veden määrät ovat taulukoissa 3. Vastaavat arvot märkälujaliimanäytteelle 2 on taulukossa 4.

TAULUKKO 3. Märkälujaliimanäytteen 1 laimennoksien pitoisuudet, niihin punnittu alkuperäisen näytteen määrä ja veden määrä

Pitoisuus (%)	Näytteen määrä (g)	Veden määrä (g)
27,77	-	0
25	50,02	5,56
22,5	50,00	11,71
20	50,00	19,42
17,5	25,00	14,66
15	25,02	21,27
12,5	25,00	30,54
10	25,00	44,43
7,5	25,00	67,57
5	20,01	91,07

TAULUKKO 4. Märkälujaliimanäytteen 2 laimennoksien pitoisuudet, niihin punnittu alkuperäisen näytteen määrä ja veden määrä

Pitoisuus (%)	Näytteen määrä (g)	Veden määrä (g)
47	-	0
44	99,99	6,82
42	100,01	11,89
40	90,00	15,75
38	70,00	16,59
36	60,01	18,34
34	60,01	22,94
32	60,01	28,12
28	30,00	20,36
24	24,99	23,97
22	40,00	45,46
20	39,99	54,00
18	29,99	54,00
16	30,01	58,13
12	25,00	72,92
8	15,00	73,14

3.2 Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen uunilla

Näytteitä ja laimennoksia sekoitettiin jatkuvasti magneettisekoittajalla, kun niitä punnittiin kuivatusastioihin. Kuivatus suoritettiin sähkölämmitteisellä painovoimakonvektiouunilla, jonka lämpötila oli $150\pm 2^{\circ}\text{C}$. Uunin palautumisaika oli 9 minuuttia. Näytteitä kuivatettiin uunin keskiosassa, jonka hyllyssä oli 1,5 senttimetrin reikiä 3 senttimetrin välein. Reiät mahdollistivat paremman lämmönsiirron näyteastioihin. Uunia ei avattu kuivatuksen aikana. (Ohje 1 2019, 1)

Alumiiniset näyteastiat ja prepolymerin menetelmässä käytetty hiekka oltiin esikäsitelty pitämällä niitä uunissa yön yli. Hiekkaa säilöttiin kuivatuksen jälkeen eksikaattorissa. (Ohje 1 2019, 1)

3.2.1 Prepolymeerin kuiva-ainemääritys uunilla

Alumiinisiin näyteastioihin, jotka olivat leveydeltään 57 mm ja korkeudeltaan 16 mm, punnittiin noin 4 grammaa hiekkaa. Käytetty hiekka oli Merckin valmistama analyysilaatuinen merihiekka, joka on puhdistettu hapolla sekä pasutettu. Hiekkaa käyttämällä pyritään estämään kalvon muodostuminen, joka estäisi näytteen haihtumista. Määritys tehtiin kolmella rinnakkaisella näytteellä. Näyteastian ja hiekan yhteispaino punnittiin analyysivaa'alla, jonka tulos kirjattiin ylös ja vaaka taarattiin. Näytteen punnitusmäärä laskettiin kaavalla 5,

$$W_s = \frac{0,25}{TS} \cdot 100 \quad (5)$$

jossa W_s on punnitusmäärä ja TS on oletettu kuiva-ainepitoisuus. (Ohje 1 2019, 2.)

Hiekan päälle punnittiin näytettä kaavalla (5) laskettu määrä ja punnitusmäärä kirjattiin ylös. Punnitusmäärä ei ole absoluuttisen tarkka, sillä nestemäistä näytettä oli vaikeaa punnita tarkka määrä. Punnitus suoritettiin mahdollisimman nopeasti, jotta näytteen haihtuminen ei vaikuttaisi tulokseen. Punnituksen jälkeen näyteastioihin lisättiin yksi millilitra ionivaihdettua vettä ja näyteastiaa sekoitettiin kevyesti. (Ohje 1 2019, 2.)

Näyteastiat siirrettiin uuniin ja niitä kuivattiin 65 minuuttia lämpötilassa 150 °C. Kuivatuksen jälkeen näyteastiat siirrettiin eksikaattoriin jäähtymään vähintään 5 minuutin ajaksi. Jäähdytyksen jälkeen näyteastiat punnittiin nopeasti ja kuiva-ainepitoisuus laskettiin kaavalla (1). (Ohje 1 2019, 2.)

3.2.2 Märkälujaliimojen kuiva-ainemääritys uunilla

Märkälujaliimojen uunimenetelmässä käytettiin alumiinisia näyteastioita, leveys 50 mm ja korkeus 12 mm. Kuiva-aine määritettiin kolmella rinnakkaisella näytteellä. Näyteastia punnittiin ja tulos kirjattiin ylös, jonka jälkeen näyteastiaan lisättiin näytettä taulukossa 5 oleva punnitusmäärä. (Ohje 2 2019, 1.)

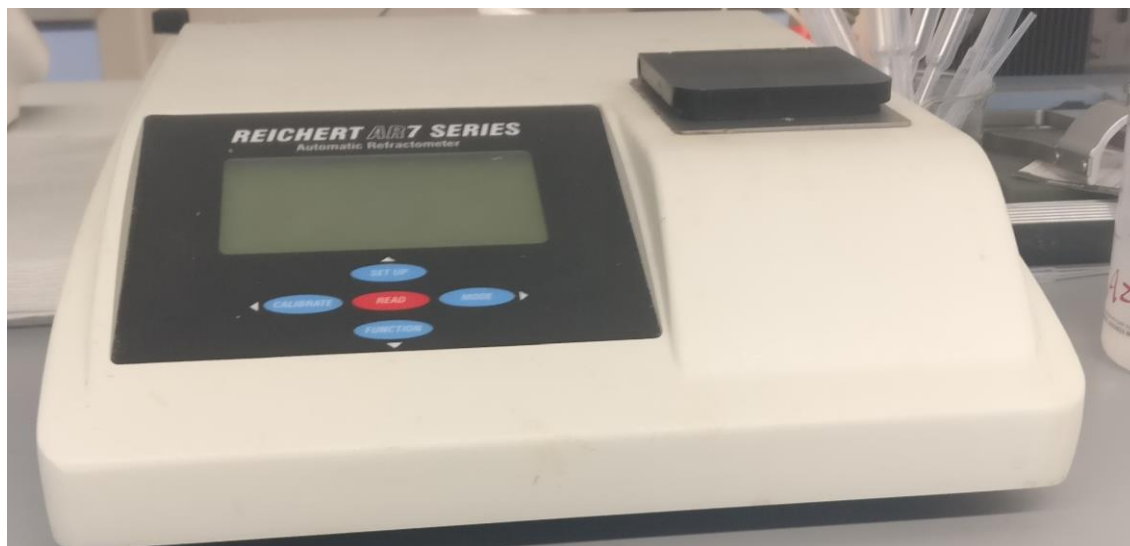
TAULUKKO 5. Punnitusmäärät ja lisättävän veden määrä oletetuille kuiva-ainepitoisuuksille (Ohje 2 2019, 1)

Oletettu kuiva-ainepitoisuus (%)	Punnitusmäärä (g)	Lisättävä vesimäärä (ml)
<12,5	3,0	3
25	1,4	5
>25	1,4	5

Näyteastiaan lisättiin taulukon 5 mukainen määrä ionivaihdettua vettä ja astiaa sekoitettiin kevyesti. Näytteitä kuivattiin 54 minuuttia lämpötilassa 150 °C. Kuivatuksen jälkeen näyteastioiden annettiin jäähtyä eksikaattorissa vähintään 5 minuuttia. Jäähtyneet näyteastiat punnittiin nopeasti ja kuiva-ainepitoisuus laskettiin kaavalla (1). (Ohje 2 2019, 1.)

3.3 Kuiva-ainemääritys refraktometrillä

Määrityksessä käytettiin Reichert AR700 automaattista refraktometriä (kuva 1). Kyseisen laitteen prisma on valmistettu synteettisestä safiirista ja siinä käytetään led-lamppua valonlähteenä.. Laitteen aallonpituudenvalitsin on 589 nm aallonpituutta läpipäästävä filteri. Laitteen sisäinen tarkkuus on nestemäiselle näytteelle $\pm 0,00005$ taitekertoimena ja $\pm 0,03$ kuiva-aineprosenttina Brix-asteikolla. (Reichert 2003, 5-6.) Laitteessa käytetyt parametrit ovat esitettynä taulukossa 6.



KUVA 1. Reichert AR700 automaattinen refraktometri (Kuva: Arttu Anttila 2019)

TAULUKKO 6. Laitteessa käytetyt parametrit (Ohje 3 2019, 3, muokattu)

Calibration Routine	Set Pt.
Automatic Temperature Equilibration	ON
Temperature Set Point	40°C ja 38°C
Interval Timer	OFF
Delay Timer	OFF
Index readability	0,00001
Baud Rate	9600

Laite kalibroidiin jokaisen mittauspäivän alussa kolmella Reichertin valmistamalla standardiöljyllä ja ionivaihdetulla vedellä. Näiden standardiöljyjen taitekertoimet lämpötilassa 25 °C ja taitekertoimen korjauskerroin lämpötilassa 15 – 35 °C on esitettyinä taulukossa 7.

TAULUKKO 7. Standardiöljyjen taitekertoimet ja lämpötilakorjauskertoimet

Öljyn taitekerroin, lämpötilassa 25 °C	Lämpötilankorjauskerroin (15-35 °C)
1,35991±0,0001	-0,000338
1,40235±0,00005	-0,000396
1,51432±0,00005	-0,000389

Laimennoksien ja nollanäytteen, eli ionivaihdetun veden, kuiva-ainepitoisuudet ja taitekertoimet mitattiin kahdessa lämpötilassa, 38 °C ja 40 °C. Laimennoksia sekoitettiin mittaushetkellä magneettisekoittajalla. Näytettä siirrettiin prisman päälle näytekaivoon noin 3-4 tippaa keralla pasteur-pipetillä. Lämpötilan annettiin tasaantua lähelle haluttua, jonka jälkeen tulos mitattiin. Mittauksen jälkeen näyte poistettiin näytekaivosta nukkaamattomalla paperilla ja prisma sekä näytekaivo huuhdeltiin vähintään kolme kertaa ionivaihdetulla vedellä ja tarvittaessa teknisellä asetonilla tai isopropanolilla. Mittaus toistettiin niin monta kertaa, kunnes kolme peräkkäistä tulosta olivat toisiinsa nähden vertailukelpoisia, eli tulosten kuiva-ainepitoisuuden keskihajonta oli noin 0,02 prosenttiyksikköä. (Ohje 3 2019, 3.)

Eräiden laimennosten refraktometritulokset vaihtelivat paljon, jonka vuoksi saatettiin hyväksyä kolme tulosta, vaikka ne eivät olleet peräkkäin mitattu. Vaihtelut tuloksissa saattoi johtua siitä, että laimennoksia ei oltu tarpeeksi sekoitettu. Käytettyä pasteur-pipettiä vaihdettiin välillä, jotta siihen mahdollisesti kuivunut näyte ei vaikuttaisi tulokseen.

Mittauksen aikana havaittiin, että näytteen ollessa lämmitetyssä kaivossa sen tulos muuttuu ajan kuluessa. Tuloksen havaittiin jossakin tapauksissa ensin pienenevän ja sitten kasvavan. Tämä luultavasti johtui haihtumisesta, koska tiivistynyttä nestettä oli havaittavissa näytekaivon kannessa.

Ennen havaintoa, näyte lisättiin huuhdeltuun kaivoon ja mittaus suoritettiin heti, kun lämpötila oli tasaantunut, eli noin 3 minuutin kuluessa näytteen syötöstä. Huuhtelujen havaittiin vaikuttavan lämpötilan tasaantumiseen enemmän kuin näytteen lisäys. Tasoittumista pystyttiin nopeuttamaan antamalla lämpötilan tasaantua huuhtelusta ennen näytteen lisäystä. Kun lämpötila oli tasoittunut huuhtelusta, näytteen lisäyksen jälkeen lämpötila tasaantui paljon nopeammin, noin minuutissa.

3.4 Uuden refraktometriohjelman siirto ja testaus

Yrityksen asiantuntija valmisti prepolymeerille uuden refraktometriohjelman mittaustulosten perusteella. Muille näytteille ohjelmia ei ehditty valmistaa mittausten aikana. Refraktometri kytkettiin tietokoneeseen ja se saatiin keskustelemaan tietokoneen kanssa Hyperterminal-tietokoneohjelmalla, jonka avulla uusi refraktometriohjelma siirrettiin laitteeseen tekstitiedostona.

Uutta ohjelmaa testattiin mittaamalla tuotannon eri vaiheiden prepolymeeri näytteitä ja vertaamalla niitä uunimenetelmällä saatuihin tuloksiin. Yhdestä prepolymerin tuotantoeränäytteestä tehtiin neljä uutta laimennosta. Näiden uusien laimennosten käyttämisestä refraktometriohjelman parantamiseen haluttiin selvittää ja samalla niitä käytettiin jo valmistetun ohjelman testaukseen. Taulukossa 8 on esitettyä kyseiset laimennokset ja niihin punnitut näytteen- ja vedenmäärät. Testaukseen käytetyn prepolymerin alkuperäinen kuiva-ainepitoisuus arvioitiin olevan 65%.

TAULUKKO 8. Testaukseen käytetyn prepolymerin laimennoksien pitoisuudet, niihin punnittu alkuperäisen näytteen määrä ja veden määrä

Laimennos	Punnittu näytettä (g)	Punnittu vettä (g)
55%	40,02	7,27
25%	40,00	64,01
20%	30,04	67,51
10%	82,51	82,51

4 TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY

4.1 Kuiva-ainepitoisuudet uunilla

Uunimenetelmällä saadut kuiva-ainepitoisuudet laskettiin kaavalla (1). Tulokset pyöristettiin kahden desimaalin tarkkuuteen. Esimerkki prepolymerin 65 % laimennoksen kuiva-ainepitoisuuden laskemisesta:

$$\begin{aligned} \text{TS}(65 \%) &= \frac{m_2 - m_0}{m_1} \cdot 100 \% \\ &= \frac{5,5718 \text{ g} - 5,2990 \text{ g}}{0,3960 \text{ g}} \cdot 100 \% \\ &= 68,8888 \dots \% \\ &\approx 68,89 \% \end{aligned}$$

Prepolymerilaimennoksen 65 % rinnakkaisten näytteiden punnitustulokset ja niillä lasketut kuiva-ainepitoisuudet ovat taulukossa 9.

TAULUKKO 9. Prepolymerin laimennoksen 65 % rinnakkaisten punnitustulokset ja kuiva-ainepitoisuudet

	m_0 (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	TS %
1	5,2990	0,3960	5,5718	68,89
2	5,3075	0,4340	5,6038	68,27
3	5,3203	0,4434	5,6245	68,61
Ka.	-	-	-	68,59

Muiden prepolymeri- ja märkälujaliimanäytteiden laimennoksien punnitustulokset ja niiden avulla lasketut kuiva-ainepitoisuudet ovat liitteessä 1. Liitteen 1 pitoisuuksien avulla laskettiin pitoisuuksien keskiarvot, keskihajonnat (STD) ja variaatiokertoimet (RSD). Myös keskiarvot keskihajonnoille ja variaatiokertoimille laskettiin ja nämä arvot prepolymerinäytteelle on taulukossa 10.

TAULUKKO 10. Prepolymeerin uunimenetelmän tuloksien käsittely

Laimennos	TS ka. (%)	STD (%)	RSD (%)
65 %	68,59	0,31	0,45
50 %	51,47	0,02	0,05
47,5 %	48,80	0,05	0,10
45 %	46,35	0,07	0,14
42,5 %	43,74	0,12	0,29
40 %	41,37	0,20	0,48
37,5 %	38,74	0,06	0,14
35 %	36,65	0,04	0,12
32,5	33,87	0,11	0,33
30 %	31,03	0,10	0,32
15 %	15,58	0,05	0,30
k.a.	-	0,083	0,23

Taulukossa 10 esitetty laimennos 35 % tehtiin mittausten aikana uudestaan, koska siinä epäiltiin virhettä. Uusi laimennos valmistettiin muista laimennoksista poiketen 50 % laimennoksesta, koska alkuperäinen näyte oli jähmettynyt. Uuteen 35 % laimennokseen punnittiin 50 % laimennosta 40,01 grammaa ja vettä 17,21 grammaa.

Prepolymeerin uunimenetelmällä saadut kuiva-ainepitoisuudet ovat kokonaisuudessaan tyydyttäviä keskihajontojen ja variaatiokertoimien mukaan (taulukko 9). Kuitenkin laimennoksien 65 % ja 40 % kohdalla arvot ovat liian korkeita; variaatiokerroin ylittää 0,45 prosentin. Alkuperäinen laimennos, 65 %, oli paksuutensa takia vaikeaa mitata ja se mahdollisesti ylittää menetelmän määrittelyalueen ja sitä ei käytetty uuden refraktometriohjelman kehittämiseen. Laimennoksen 40 % kohdalla on todennäköisesti tapahtunut jokin mittausvirhe. Märkälujaliimanäytteen 1 tulokset käsiteltiin samoin, kuin prepolymeerin ja ne ovat esiteltynä taulukossa 11.

TAULUKKO 11. Märkälujaliimanäytteen 1 uunimenetelmän tulosten käsittely

Laimennos	TS ka. (%)	STD (%)	RSD (%)
27,77 %	27,99	0,01	0,04
25 %	25,19	0,02	0,10
22,5 %	22,70	0,02	0,09
20 %	20,21	0,01	0,03
18 %	17,64	0,01	0,08
15 %	15,10	0,03	0,18
12,5 %	12,61	0,01	0,06
10 %	10,07	0,01	0,08
7,5 %	7,57	0,01	0,11
5 %	5,02	0,01	0,14
k.a.	-	0,013	0,09

Märkälujaliimanäytteen 1 uunitulokset olivat hyviä, koska keskihajonnat mittausten välillä olivat keskimäärin vain 0,013 (taulukko 10). Kuitenkin laimennoksessa 15 % on mahdollisesti virhettä, sillä sen variaatiokerroin, 0,18 %, on suhteessa suuri verrattuna keskimääräiseen 0,08 prosenttiin. Taulukkoa 11 vastaavat arvot märkälujaliimanäytteelle 2 on esitettyinä taulukossa 12.

TAULUKKO 12. Märkälujaliimanäytteen 2 uunimenetelmän tulosten käsittely

Laimennos	TS ka. (%)	STD (%)	RSD (%)
47 %	46,87	0,04	0,09
44 %	43,88	0,04	0,09
42 %	41,91	0,04	0,09
40 %	39,95	0,03	0,08
38 %	38,04	0,04	0,09
36 %	35,97	0,02	0,05
34 %	33,90	0,03	0,09
32 %	31,86	0,04	0,14
28 %	27,85	0,01	0,03
24 %	23,88	0,02	0,09
22 %	21,88	0,01	0,03
20 %	19,89	0,02	0,10
18 %	17,91	0,01	0,07
16 %	15,95	0,01	0,06
12 %	11,95	0,01	0,09
8 %	7,98	0,00	0,02
ka.	-	0,023	0,08

Taulukosta 12 saadaan selville, että mittaukset onnistuivat hyvin, sillä keskihajonnat ja variaatiokertoimet ovat alhaisia. Laimennoksissa 47 – 42 % hajonnat ovat keskimääräistä korkeammat, mutta silti alhaisia.

4.2 Kuiva-ainepitoisuudet refraktometrillä

Prepolymeerin ja märkälujaliimojen laimennoksien refraktometrin tulokset; taitekerrotoimet, kuiva-ainepitoisuudet ja lämpötilat ovat liitteessä 2. Liitteessä 2 olevien arvojen perusteella on laskettu keskiarvot, keskihajonnat (STD) ja variaatiokertoimet (RSD) kuiva-ainepitoisuuksille (TS) ja taitekertoimille (RI), jotka mitattiin lämpötilassa 40 °C. Lisäksi vertailtiin uunin kuiva-ainetulosta refraktometrin tulokseen. Nämä arvot prepolymeerille ovat taulukossa 13.

TAULUKKO 13. Prepolymeerilaimennosten refraktometrituloksien tarkastelu ja vertailu uunimenetelmään, refraktometrin tulokset mitattu 40°C:ssa

Laimennos	TS (%) ka.	STD (%)	RSD (%)	Vertailu (%)	RI ka.	STD (%)	RSD (%)
65 %	67,89	0,006	0,01	0,70	1,47748	0,00000	0,0000
50 %	52,13	0,015	0,03	-0,67	1,44005	0,00004	0,0028
47,5 %	49,54	0,015	0,03	-0,74	1,43401	0,00004	0,0029
45 %	47,04	0,015	0,03	-0,68	1,42821	0,00003	0,0021
42,5 %	44,35	0,006	0,01	-0,61	1,42203	0,00001	0,0007
40 %	41,87	0,006	0,01	-0,50	1,41633	0,00001	0,0004
37,5 %	39,32	0,006	0,01	-0,58	1,41053	0,00002	0,0011
35 %	37,37	0,015	0,04	-0,72	1,40611	0,00004	0,0027
32,5	34,31	0,015	0,04	-0,45	1,39920	0,00004	0,0029
30 %	31,67	0,006	0,02	-0,62	1,39327	0,00001	0,0008
15 %	17,05	0,012	0,07	-1,48	1,36097	0,00002	0,0013
0 %	2,93	0,000	0,00	-2,93	1,33058	0,00001	0,0004
ka.	-	0,011	0,03	-0,71	-	0,00003	0,0018

Taulukosta 13 havaitaan, että prepolymerin refraktometriohjelman tulokset eroavat suuresti uunimenetelmän tuloksista. Ero on keskimäärin -0,71 prosenttiyksikköä, jos keskiarvossa ei huomioida taulukossa 13 esitettyä nollanäytteen ja laimennoksen 65 % eroa.

Märkälujaliimanäytteiden 1 ja 2 laimennoksien refraktometrin tulokset; taitekerroin, kuiva-ainepitoisuus ja lämpötilat ovat liitteessä 2. Liitteen 2 arvojen perusteella on laskettu keskiarvot, keskihajonnat (STD) ja variaatiokertoimet (RSD) kuiva-ainepitoisuuksille (TS) sekä taitekertoimille (RI), jotka mitattiin lämpötilassa 40 °C. Myös näytteiden refraktometrillä mitattuja kuiva-ainepitoisuustuloksia verrattiin uunimenetelmän tuloksiin. Nämä arvot märkälujaliimanäytteelle 1 ovat taulukossa 14.

TAULUKKO 14. Märkälujaliimanäytteen 1 laimennosten refraktometrituloksien tarkastelu ja vertailu uunimenetelmään, refraktometrin tulokset mitattu 40°C:ssa

Laimennos	TS (%) ka.	STD (%)	RSD (%)	Vertailu (%)	RI ka.	STD	RSD (%)
27,77 %	28,54	0,01	0,02	-0,55	1,38495	0,00003	0,0022
25 %	25,52	0,01	0,02	-0,33	1,37903	0,00002	0,0011
22,5 %	22,99	0,02	0,07	-0,29	1,37385	0,00003	0,0022
20 %	20,48	0,01	0,03	-0,27	1,36880	0,00001	0,0008
18 %	17,89	0,01	0,06	-0,25	1,36369	0,00002	0,0015
15 %	15,37	0,02	0,13	-0,27	1,35880	0,00004	0,0026
12,5 %	12,74	0,01	0,08	-0,13	1,35379	0,00002	0,0015
10 %	10,21	0,01	0,10	-0,14	1,34904	0,00002	0,0015
7,5 %	7,82	0,01	0,15	-0,25	1,34462	0,00002	0,0015
5 %	5,24	0,01	0,11	-0,22	1,33993	0,00001	0,0004
0 %	-0,01	0,01	-	0,01	1,33058	0,00001	0,0004
ka.	-	0,010	0,08	-0,27	-	0,00002	0,0015

Märkälujaliimanäytteen 1 refraktometriohjelman tulokset eivät eroa suuresti uunimenetelmän tuloksista (taulukko 14). Ero on kohtuullisen suuri: keskimäärin -0,27 prosenttiyksikköä, jos laskemisessa ei käytetä nollanäytteen tulosta, eli 0,01 prosenttiyksikköä. Vastaavat tulokset märkälujaliimanäytteen 2 laimennoksille ovat taulukossa 15.

TAULUKKO 15. Märkälujaliimanäytteen 2 laimennoksien refraktometritulosten tarkastelu ja vertailu uunimenetelmään, refraktometrin tulokset mitattu 40°C:ssa

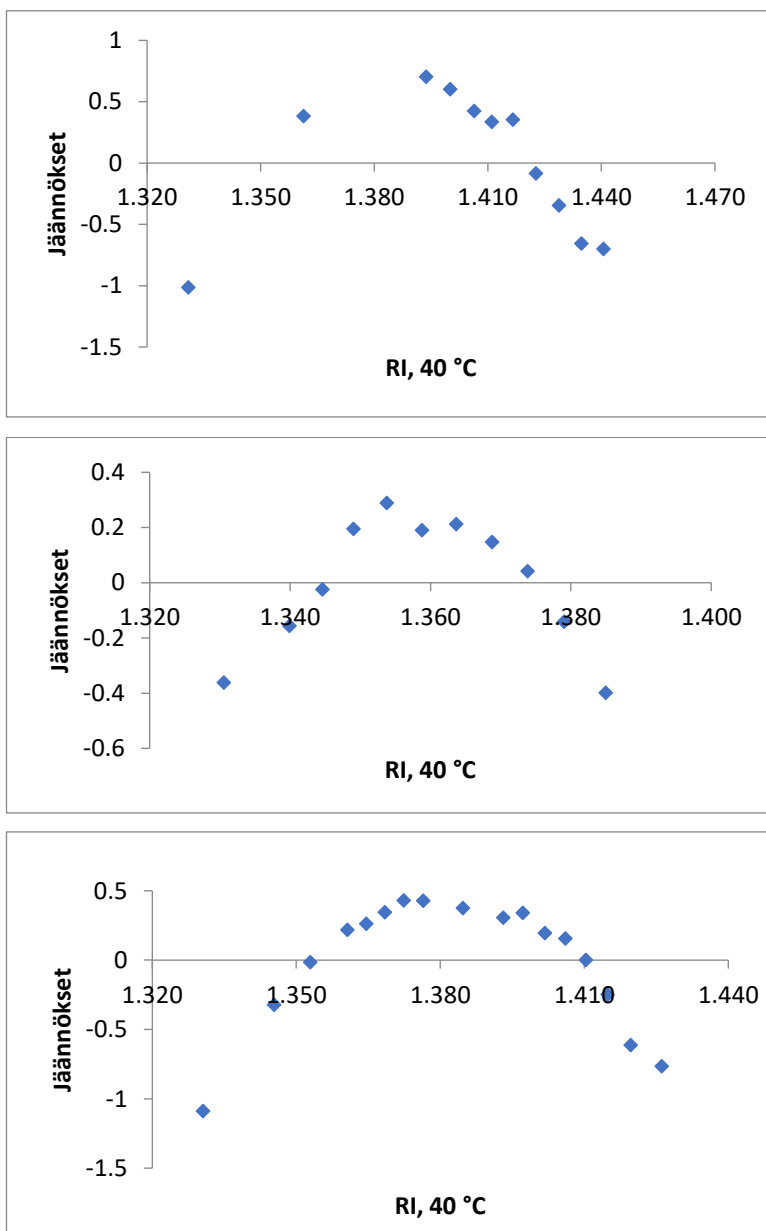
Laimennos	TS (%) ka.	STD (%)	RSD (%)	Vertailu (%)	RI ka.	STD	RSD (%)
47 %	47,33	0,01	0,01	-0,46	1,42610	0,00002	0,0012
44 %	44,54	0,01	0,01	-0,66	1,41966	0,00002	0,0012
42 %	42,42	0,01	0,01	-0,52	1,41485	0,00002	0,0015
40 %	40,41	0,01	0,01	-0,47	1,41033	0,00002	0,0011
38 %	38,48	0,01	0,03	-0,44	1,40608	0,00002	0,0015
36 %	36,50	0,01	0,02	-0,53	1,40176	0,00002	0,0011
34 %	34,37	0,01	0,02	-0,48	1,39720	0,00002	0,0011
32 %	32,45	0,01	0,02	-0,58	1,39311	0,00002	0,0011
28 %	28,43	0,02	0,05	-0,57	1,38473	0,00004	0,0025
24 %	24,37	0,01	0,02	-0,49	1,37647	0,00002	0,0011
22 %	22,31	0,01	0,04	-0,43	1,37236	0,00002	0,0015
20 %	20,34	0,01	0,03	-0,45	1,36845	0,00001	0,0004
18 %	18,35	0,01	0,03	-0,44	1,36456	0,00002	0,0011
16 %	16,32	0,00	0,00	-0,37	1,36063	0,00002	0,0011
12 %	12,27	0,01	0,08	-0,32	1,35289	0,00002	0,0011
8 %	8,24	0,01	0,07	-0,26	1,34537	0,00001	0,0004
0 %	0,10	0,00	0,00	-0,10	1,33057	0,00000	0,0000
ka.	-	0,007	0,03	-0,47	-	0,00002	0,0012

Taulukon 15 mukaan ero märkälujaliimanäytteen 2 refraktometriohjelman ja uunimenetelmän tuloksien ero on korkea: keskimäärin -0,47 prosenttiyksikköä kun keskiarvossa ei huomioida taulukossa 15 esitettyä nollanäytteen eroa. Näytteelle 2 ei ollut vakituista omaa refraktometriohjelmaa, joten vertailu tehtiin toisen näytetyypin ohjelmaan, jonka takia ero on suuri.

4.3 Lineaarisuuden testaus

Toimeksiantajan asiantuntijan mukaan polynominen malli kuvaa paremmin uunimenetelmän ja refraktometrin taitekertoimen suhdetta. Näytteiden tuloksista tehtiin lineaarinen regressioanalyysi, jotta saatiin selville, onko uunimenetelmällä

määritetty kuiva-ainepitoisuus lineaarisessa suhteessa refraktometrillä mitattuun taitekertoimeen. Kuvaajille, joissa y oli uunimenetelmän kuiva-ainepitoisuus ja x oli refraktometrin taitekerroin, suoritettiin regressioanalyysi ja valmistettiin jäännöskuvaajat. Regressio suoritettiin Excel-ohjelmalla ja saadut jäännöskuviot prepolymeerille sekä märkälujaliimoille ovat kuviossa 6. Prepolymeerin jäännöskuviossa ei huomioitu laimennosta 65 %.



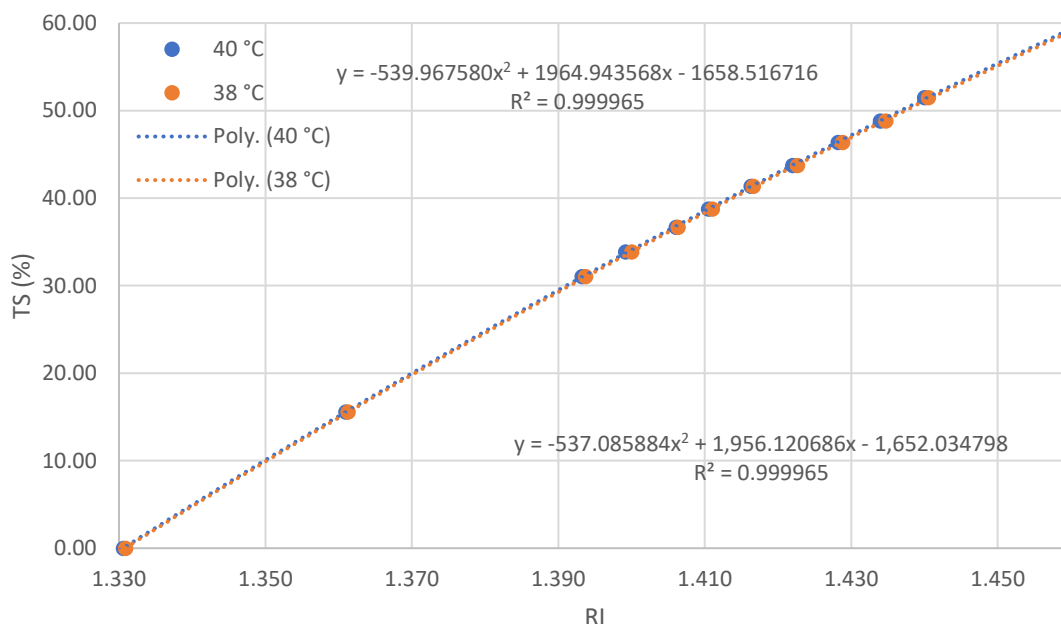
KUVIO 6. Lineaarisen regression jäännöskuviot, taitekerroin mitattu 40 °C:ssa ylhäältä: prepolymeeri, märkälujaliimanäyteet 1 ja 2

Kuviosta 6 havaitaan, että jäännöskuviot eivät ole sattumanvaraisia vaan noudattavat käännettyä U-muotoa. Tästä voidaan päätellä, että uunin kuiva-

ainepitoisuudella ei ole lineaarista suhdetta refraktometrin taitekertoimeen tällä mitta-alueella. (Taanila 2010, 13.)

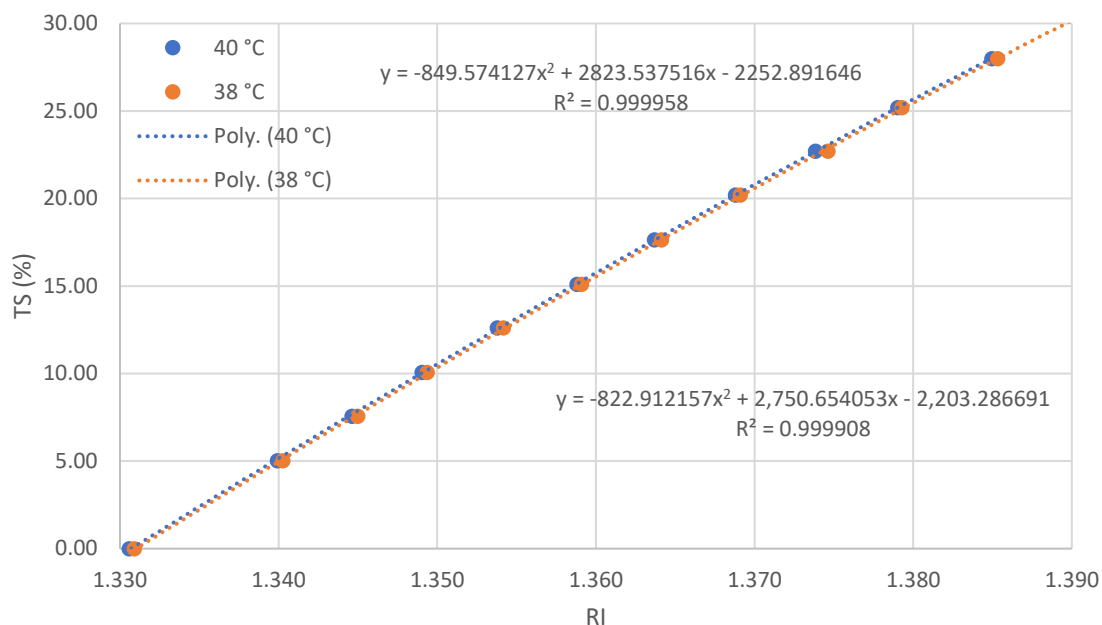
4.4 Toisen asteen kuvaajat ja niiden jäännöskuviot

Näytteiden uunikuiva-ainepitoisuuksista ja refraktometrin taitekertoimista tehtiin polynomiset kuvaajat, koska niiden välillä ei ollut lineaarista suhdetta. Kuviossa 7 on prepolymerin toisen asteen kuvaajat, jossa sininen on tehty taitekertoimilla, jotka on mitattu lämpötilassa 40 °C:ssa ja oranssin taitekertoimet on vastaavasti mitattu 38 °C:ssa. Prepolymerin kuvaajassa ei huomioitu laimennosta 65 %.

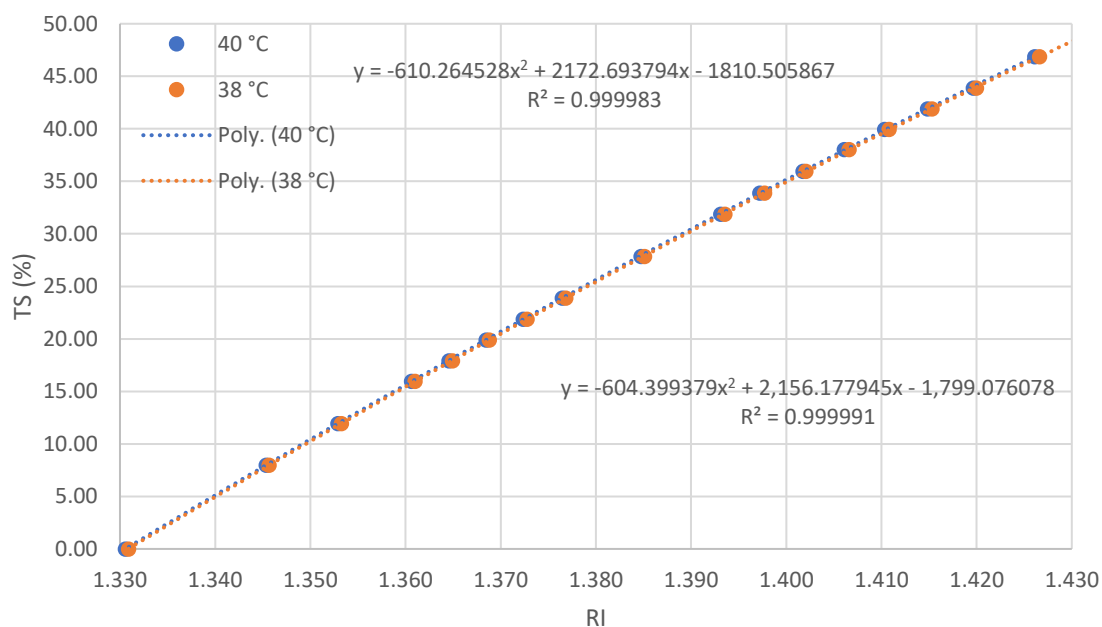


KUVIO 7. Prepolymerin toisen asteen kuvaaja, uunimenetelmän kuiva-ainepitoisuus TS refraktometrin taitekertoimen RI funktiona

Märkälujaliimanäytteille tehtiin vastaavanlaiset kuvaajat kuin prepolymerille. Märkälujaliimanäytteen 1 toisen asteen kuvaajat ovat kuviossa 8 ja näytteen 2 on kuviossa 9.



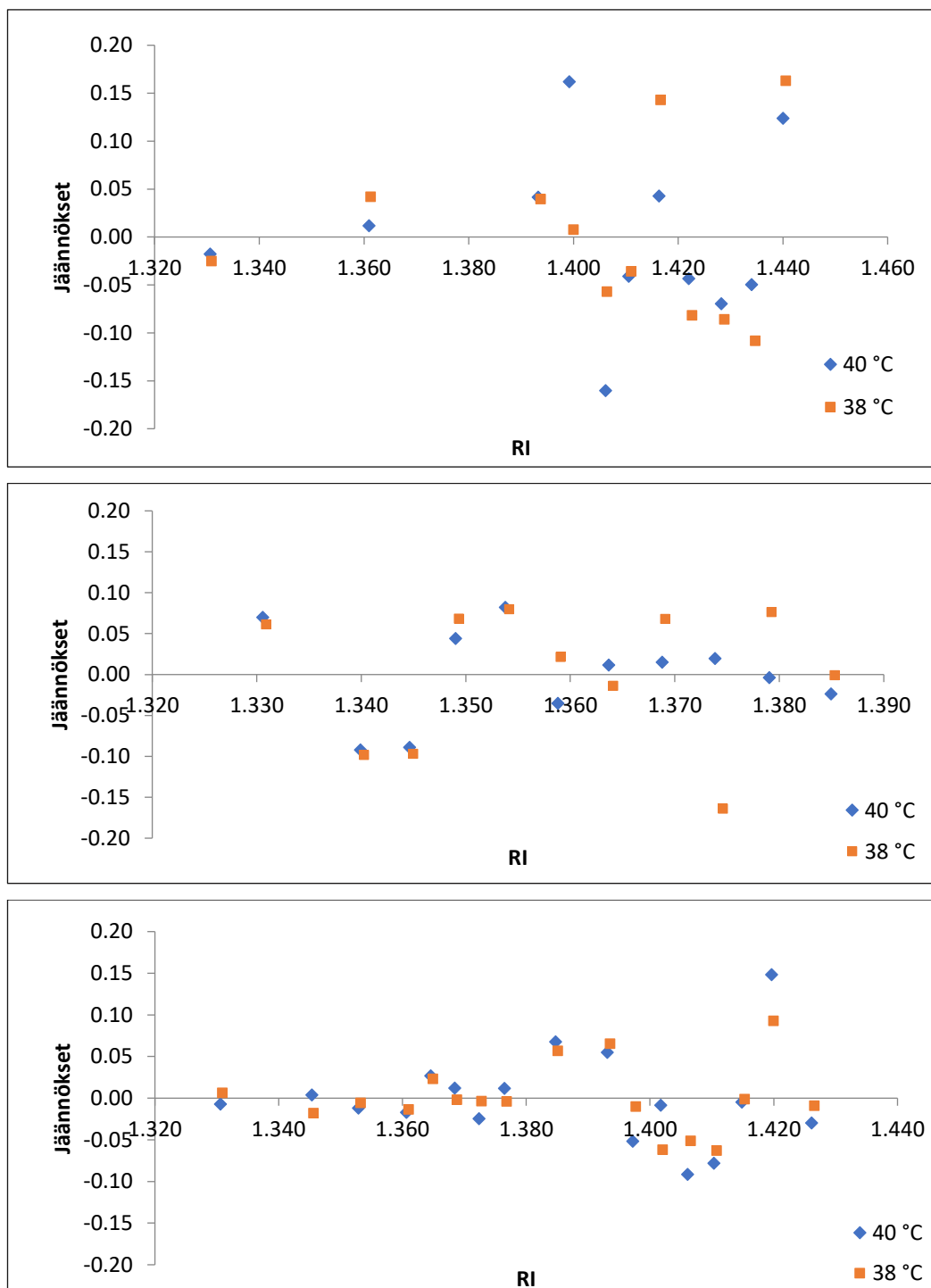
KUVIO 8. Märkälujaliimanäytteen 1 toisen asteen kuvaaja, uunimenetelmän kuiva-ainepitoisuus TS refraktometrin taitekertoimen RI funktiona



KUVIO 9. Märkälujaliimanäytteen 2 toisen asteen kuvaaja, uunimenetelmän kuiva-ainepitoisuus TS refraktometrin taitekertoimen RI funktiona

Kuvioista 7-9 havaitaan, että korrelaatiokertoimet ovat alueella 0,999908-0,999991. Kuvioiden 7-9 kuvaajien funktioiden avulla laskettiin ennustetut y-arvot ja niillä laskettiin jäännökset, joista tehtiin jäännöskuviot. Nämä jäännöskuviot prepolymeerille ja märkälujaliimanäytteille 1 ja 2 ovat kuviossa 10. Siniset

pisteiden taitekertoimet on mitattu 40 °C:ssa ja oranssin taitekertoimet on vastaavasti mitattu 38 °C:ssa.



KUVIO 10. Toisen asteen kuvaajien jäännöskuviot ylhäältä: prepolymeri, märkälujaliimanäytteet 1 ja 2

Jäännökset ovat levittyneet satunnaisesti jäännöskuvioissa (kuvio 10), joten voidaan olettaa, että toisen asteen polynominen kuvaaja ennustaa kuiva-ainepitoisuutta taitekertoimen funktiona paremmin kuin lineaarinen malli.

Kuviosta myös havaitaan, että joidenkin mittauspisteiden jäännökset ovat suuria, etenkin prepolymerin kohdalla.

Tämä saattaa johtua muun muassa siitä, että näytteen haihtumista refraktometrin näytekaivossa ei oltu havaittu vielä. Nämä mittauspisteet, eli laimennokset 32,5 %, 35 %, 40 % ja 50 %, tulisi mitata uudestaan tai poistaa ne kuvaajasta, jos halutaan paremmin ennustava malli.

4.5 Uuden prepolymeriohjelman testauksen tulokset

Prepolymerin uutta refraktometriohjelmaa testattiin mittaamalla eri erien kahden tuotantovaiheen kuiva-ainepitoisuudet refraktometrin uudella sekä vanhalla ohjelmalla ja vertaamalla niitä uunimenetelmällä saatuihin tuloksiin. Näiden erävaiheiden tuloksia ei voida esittää. Ohjelmien erot uunimenetelmään ovat taulukossa 16 ja ne mitattiin 40 °C-teen lämpötilassa.

TAULUKKO 16. Prepolymerin uuden ja vanhan refraktometriohjelman vertailu uunimenetelmään

Näyte	Vertailu (vanha)	Vertailu (uusi)
Erä 1, vaihe 1	-0,41	0,19
Erä 1, vaihe 2	-0,50	0,05
Erä 2, vaihe 1	-0,59	0,01
Erä 2, vaihe 2	-0,46	0,10
Erä 3, vaihe 1	-0,54	0,06
Erä 3, vaihe 2	-0,59	-0,04
Erä 4, vaihe 1	-0,54	0,06
Erä 4, vaihe 2	-0,43	0,13
Erä 5, vaihe 1	-0,48	0,12
Erä 5, vaihe 2	-0,48	0,08
ka.	-0,51	0,08

Taulukosta 16 havaitaan, että uuden ohjelman tulokset ovat lähempänä uunimenetelmän tuloksia, kuin vanha ohjelman. Uuden ohjelman ero vaihtelee

positiivisen ja negatiivisen kummallakin puolella, kun taas vanha ohjelman tuloksien erot on pelkästään negatiivista.

Laimennettujen näytteiden uunimenetelmän kuiva-ainepitoisuuksia vertailtiin myös uuteen sekä vanhaan refraktometrin ohjelmaan. Liitteessä 3 on vertailuun käytettyjen laimennoksien tulokset; uunimenetelmän, vanhan ja uuden ohjelman kuiva-ainepitoisuudet, taitekertoimet sekä niiden keskiarvot. Taulukossa 17 on laskettu liitteen 3 arvojen perusteella keskihajonnat (STD) ja variaatiokertoimet (RSD) kuiva-ainepitoisuuksille (TS) ja taitekertoimille (RI) sekä vanhan ja uuden ohjelman kuiva-ainepitoisuuksien ero uunimenetelmään.

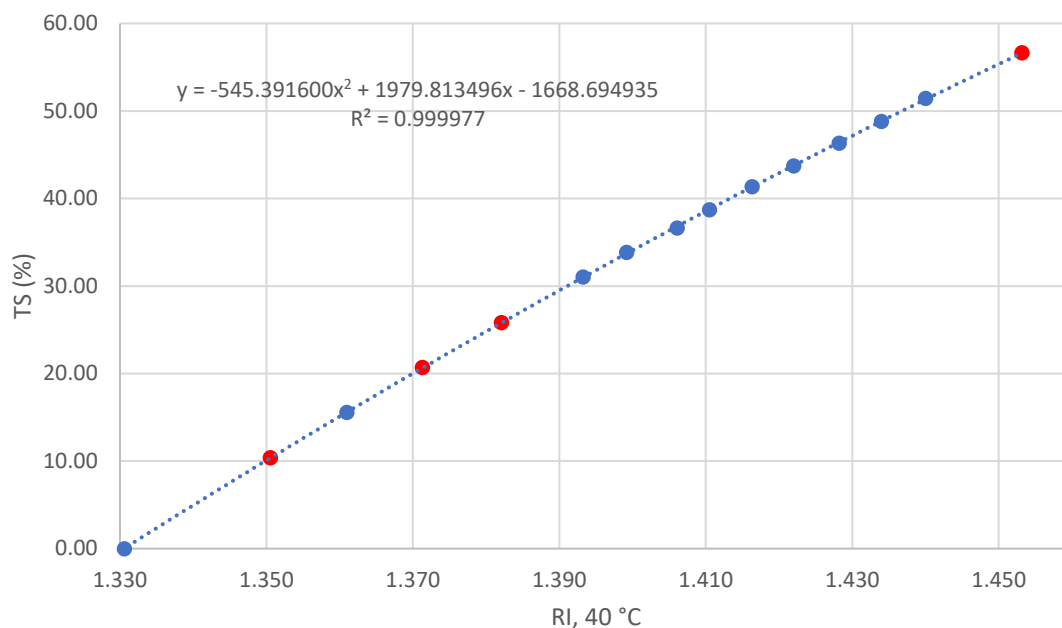
TAULUKKO 17. Vertailulaimennoksien refraktometritulosten tarkastelu

Laimennos	TS ka. (%)	STD (%)	RSD (%)	Vertailu (uusi) (%)	Vertailu (vanha) (%)	RI ka.	STD	RSD (%)
55 %	56,67	0,02	0,03	-0,06	-1,13	1,45322	0,00004	0,0024
25 %	25,82	0,02	0,07	-0,02	-0,88	1,38213	0,00004	0,0027
20 %	20,68	0,00	0,00	0,01	-1,10	1,37133	0,00000	0,0000
10 %	10,44	0,01	0,10	-0,09	-1,89	1,35054	0,00002	0,0015
ka.	-	0,011	0,05	-0,04	-1,25	-	0,00002	0,0017

Taulukosta 17 voidaan havaita, että uuden ohjelman tulokset ovat parempia verrattuna vanhan ohjelman tuloksiin. Uuden ohjelman vertailujen keskiarvo on -0,04 prosenttiyksikköä, kun vanhan ohjelman vastaava arvo oli -1,25 prosenttiyksikköä.

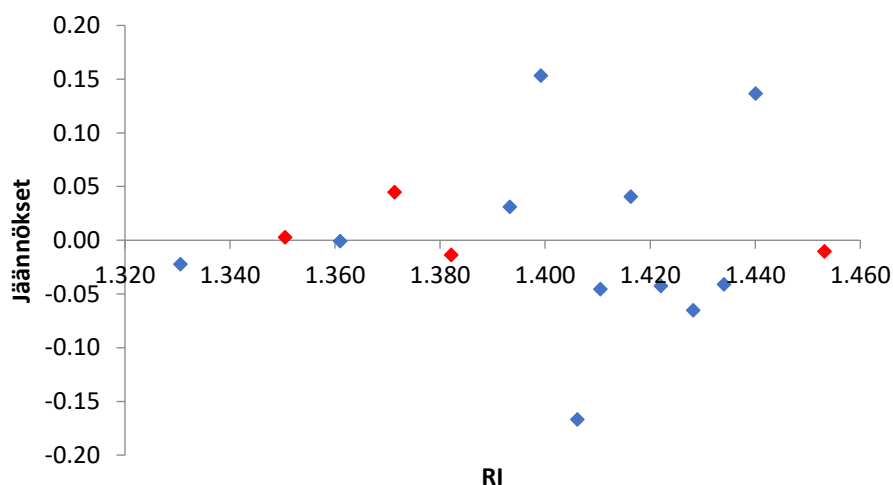
4.6 Vertailulaimennoksien mittauspisteiden sijoittaminen malliin

Vertailulaimennoksien uunimenetelmän kuiva-ainepitoisuudet ja niitä vastaavat refraktometrin taitekertoimet lisättiin kuvioon 7, jotta niiden käyttö mallin parantamiseen voitiin arvioida. Uusi kuvaaja on esitetty kuviossa 11, jossa punaiset pisteet ovat lisätyt mittauspisteet.



KUVIO 11. Prepolymeerin toisen asteen kuvaaja, johon on lisätty myöhemmin mitatut pisteet. Uunimenetelmän kuiva-ainepitoisuus TS refraktometrin taitekertoimen RI funktiona

Kuviosta 11 havaitaan, että korrelaatiokerroin, 0,999977, parani hiukan verrattuna kuvion (6) korrelaatiokertoimeen, 0,999965. Kuvion 10 mittauspisteille laskettiin jäännökset ja niiden jäännöskuvio on kuviossa 12.



KUVIO 12. Prepolymeerin jäännöskuvio, johon lisätty myöhemmin mitatut pisteet

Kuvion 12 uusien mittauspisteiden tulokset näyttävät olevan parempia. Niiden jäännökset ovat pieniä, eli ne ovat lähempänä nollaa, kuin joidenkin aikaisemmin

mitattujen arvojen. Voidaan siis todeta, että uudet mittauspisteet parantavat mallia, mutta niiden käyttö jää toimeksiantajan päätettäväksi.

5 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoite saavutettiin: tuloksia, joita voidaan käyttää uusien refraktometriohjelmien kehittämiseen, tuotettiin. Lisäksi uusi prepolymerin refraktometrikanavan havaittiin olevan tarkempi kuin sitä edeltävä.

Uunimenetelmän tulokset

Uunimenetelmällä määritetyt kuiva-ainepitoisuudet ovat hyviä verrattuna työohjeiden menetelmien tarkkuuksiin, jossa prepolymerilla keskihajonta on 0,2456 % ja duplikaatti näytteiden tulee olla maksimissaan 0,68 prosenttiyksikön sisällä toisistaan (Ohje 1 2019, 2) Taulukon 10 mukaan prepolymerin kuiva-ainepitoisuudelle saavutettiin keskimäärin 0,083 % keskihajonta. Suurin ero mitatuissa rinnakkaisnäytteissä oli 0,38 prosenttiyksikköä ja se saatiin laimennoksessa 40 %.

Vastaavasti märkälujaliiman uunimenetelmän keskihajonta todettiin menetelmäohjeessa (Ohje 2, 2019) olevan 0,037 %, jossa duplikaattinäytteiden tulosten ero saa olla maksimissaan 0,1 prosenttiyksikköä. Märkälujaliimanäytteelle 1 saavutettiin keskimääräinen 0,013 % keskihajonta (taulukko 11) ja näytteelle 2 0,023 % (taulukko 12). Näytteellä 1 oli suurimmillaan 0,5 prosenttiyksikön ero rinnakkaisnäytteiden välillä ja vastaavasti näytteellä 2 se oli 0,08 prosenttiyksikköä.

Mitatut arvot olivat kaikki ohjeiden asettamien raja-arvojen sisällä. Prepolymerin kohdalta uunimenetelmässä olivat suurimmat keskihajonnat ja erot rinnakkaisnäytteissä. Työn suorittamista menetelmän mukaisesti oli vaikeaa, koska etenkin suuremman kuiva-ainepitoisuuden laimennokset olivat todella viskooseja, jonka vuoksi näytettä oli hankalaa punnita tarkasti astiaan. Tämän lisäksi näytettä piti punnita paljon pienempi määrä, kuin märkälujaliimamenetelmässä. Lisäksi punnittua näytettä ei pystytty poistamaan näyteastiasta sen levittyessä astiassa olevaan hiekkaan, joten punnitusmäärä ylitti helposti menetelmässä vaaditun määrän. Märkälujaliimanäytteitä voitiin punnita helposti astiaan ja jos punnitusmäärä ylitti halutun, ylimääräinen näyte voitiin imaista takaisin pipettiin.

Joidenkin märkälujaliimanäytteiden laimennosten kohdalla havaittiin, että yksi kolmesta rinnakkaisesta näytteestä oli tummunut enemmän kuin kaksi muuta. Tummuminen voi viitata liialliseen kuivumiseen. Mittaushetkellä uunissa oli yksi ylimääräinen astia lämpötilamittarille, joka aiheutti sen, että rinnakkaisnäytteitä ei saatu laitettua uunin keskelle tasaisesti. On mahdollista, että se näyte, joka laitettiin lähimmäksi uunin seinää, kuivui eniten koska lämpöä on saattanut hohkaa seinästä näytteeseen.

Refraktometrin tuloksien tarkastelu

Keskihajontojen mukaan refraktometrimittaukset olivat onnistuneita. Refraktometrimittauksissa suurin virhelähde oli laimennoksen tasaisuus. Liitteessä 4 on märkälujaliimanäytteen 1 laimennoksen 22,5 % refraktometrin mittaustulokset, josta havaitaan, että tulokset lämpötilassa 38 °C vaihtelevat suuresti ja tulokseksi hyväksyttiin taitekerroin joka oli noin 1,37465 vaikka se ei ollut toistunut kolme kertaa peräkkäin. Ennen taitekertoimen hyväksymistä, laite esitti toista taitekerroin arvoa, noin 1,37446, kaksi kertaa. Jos tämä luku olisi hyväksytty, märkälujaliimanäytteen 1 jäännöskuviossa (kuvio 10) suurin jäännös olisi ollut paljon pienempi. Tämä viittaisi siihen että taitekerroin 1,37446 onkin oikea tulos tälle laimennokselle, lämpötilassa 38 °C.

Laimennoksen mitattu taitekertoimen on havaittu kasvavan ajan kuluessa, kuten liitteestä 4 voi huomata. Tämä saattaa johtua siitä, että laimennokseen lisätty vesi ei ole sekoittunut täysin näytteen kanssa tai vettä haihtuu mittauksen aikana näyteastiasta. Näytettä laitetaan vain noin kolme pisaraa kerralla refraktometriin, joten siihen voi vaikuttaa laimennoksen epätasaisuus enemmän, kuin uunimenetelmään, jossa näytettä punitaan noin gramma tai enemmän.

Veden haihtuminen kasvattaisi kuiva-ainepitoisuutta, koska haihtumattoman kuiva-aineen määrä pysyy vakiona ja veden määrä ei. Esimerkiksi märkälujaliimanäytteen 1 laimennoksen 22,5 % kohdalla noin 0,1 millilitran haihtuminen kasvattaisi kuiva-ainepitoisuutta 0,07 prosenttiyksikköä, mikä vastaisi merkittävää muutosta tuloksessa.

Optimaalisessa tilanteessa, jossa kaikki kolme ensimmäistä mittaustulosta korreloivat toisiaan, näytteen taitekertoimien mittaukseen yhdessä lämpötilassa

menee noin 10 minuuttia ja siihen lisätään lämpötilan tasaantumisaika eli 15 minuuttia. Tällöin toisessa lämpötilassa mitatessa näytteestä on mahdollisesti haihtunut vettä jo noin 30 minuutin ajan.

Jos haihtumista tapahtuu, ainoastaan ensimmäisessä lämpötilassa mitattu refraktometrin taitekerroin on vertailukelpoinen uunilla määritettyyn kuiva-ainepitoisuuteen. Se johtuu siitä, että näytteet punnittiin ja laitettiin uuniin ennen refraktometrimittauksia. Kun refraktometrillä mitataan toisessa lämpötilassa, on kulunut jo pitkä aika, yli 30 minuuttia, uunimenetelmän näytteen punnituksesta ja vettä on mahdollisesti haihtunut tässä ajassa.

Refraktometrimittauksissa tulee tulevaisuudessa huomioida näytteen aika refraktometrin näytekauvossa ja sen tulisi olla mahdollisimman lyhyt. Näytteen haihtumisen vaikutusta voidaan vähentää pitämällä näyteastia suljettuna aina kun on mahdollista ja kääntelemällä astiaa välillä, jotta kanteen tiivistynyt vesi liukenee takaisin laimennokseen. Myös laimennokset tulisi tehdä mahdollisimman suuriksi, jotta veden määrä olisi korkea ja sen haihtuminen ei muuttaisi näytteen kuiva-ainepitoisuutta huomattavasti.

Uuden refraktometriohjelman testaus

Prepolymeerin uusi refraktometriohjelma havaittiin olevan paljon parempi kuin sitä edeltävä. Erot uunimenetelmään verrattuna laskivat noin 0,41 – 1,81 prosenttiyksiköstä 0,01 – 0,18 prosenttiyksikköön (taulukot 15 ja 16). Tähän suurin vaikutus on se, että uusi ohjelma käyttää kalibrointisuorana toisen asteen kuvaajaa, joka ennustaa arvoja paremmin kuin vanhan ohjelman lineaarinen malli.

Uuden ohjelman kalibrointisuorassa on kuitenkin virhettä, kuten sen jäännöskuviosta (kuvio 9) voidaan havaita. Refraktometriohjelmaa voi parantaa poistamalla tai mittaamalla uudestaan ne mittauspisteet, joidenka jäännökset ovat suurimpia. Myös lisäämällä vertailuun käytettyjen laimennoksien mitatut arvot paransivat mallia, kuten kuvioita 7 ja 11 vertaamalla huomataan. Tarkemman refraktometriohjelman valmistaminen vaatii mittausten suorittamisen kokonaan uudestaan, jos eri tuote-erien näytteiden tuloksia ei voida käyttää samassa mallissa.

LÄHTEET

Anton Paar. 2019. Basics of refractometry. Laitevalmistajan sivut. Luettu 16.4.2019. <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-refractometry/>

Beebe, G. 2014. Solids Analyses for Water- and Solvent-Based Coatings. Paint and Coatings Industry-lehti. Artikkel. Päivitetty 1.2.2014. Luettu 7.5.2019. <https://www.pcimag.com/articles/98702-solids-analyses-for-water--and-solvent-based-coatings>

Bradley, R. 2010. Compositional Analysis of Foods: Kappale 6. Moisture and Total Solids Analysis. Food Analysis-kirjakokoelma. New York: Springer. 4. painos.

Brinson H. & Brinson C. 2008. Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction. New York: Springer. E-kirja

Dean, J. 1999. Lange's Hand Book of Chemistry. New York: McGraw-Hill Inc. 15. painos. Osio 10.1: Polymers. E-kirja

Diack, A. 2015. Wet strength innovations for regulatory compliances. Solenis. Artikkel. Luettu 27.4.2019. https://solenis.com/application/files/5814/3895/9360/Wet_Strength_WorldPP_2015.pdf

Figura L. & Teixeira A. 2007. Food Physics: Physical Properties - Measurement and Applications. New York: Springer Berlin Heidelberg. E-kirja.

Hausalo, T & Söderhjelm L. 1999. Pulp and Paper Testing. Papermaking Science and Technology-kirjakokoelma. Helsinki: Fapet Oy. E-kirja

Hecht, E. 2017. Optics. 5. painos. Essex: Pearson Education Limited. E-kirja.

Horiba. 2019. What is a CCD detector? Laitevalmistajan sivut. Luettu 16.4.2019. <http://www.horiba.com/us/en/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-faqs/what-is-a-ccd-detector/>

Lu W.T., Vodo, P. and Sridhar S. 2007. Negative Refraction in Photonic Crystals. Physics of Negative Refraction and Negative Index materials. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. E-kirja

Meon. 2019. What are the significant advantages with High Solids paints? FAQ. Maalinvalmistajan sivut. Luettu 29.5.2019. <https://www.meonuk.com/faq/high-solid-paints>

Ohje 1. 2019. Prepolymeerin kuiva-ainemääritys uunilla. Solenis. Menetelmäohje. Tulostettu 25.1.2019.

Ohje 2. 2019. Märkälujaliiman kuiva-ainemääritys uunilla. Solenis. Menetelmäohje. Tulostettu 25.1.2019.

Ohje 3. 2019. Kuiva-ainemääritys refraktometrillä. Solenis. Menetelmäohje. Tulostettu 25.1.2019

Oxford, 2019. Definition: Prepolymer. Oxford University Press. Oxford Dictionary-sanakirja. Luettu 29.5.2019. <https://en.oxforddictionaries.com/definition/us/prepolymer>

Pawliszyn J. & Hummel R. E. 2005. O-osa: Optical Spectroscopy: Refractometry and Reflectometry. Encyclopedia of Analytical Science-kirjakokoelma. 2. painos. Amsterdam: Elsevier. E-kirja.

Reichert. 2003. AR7 Series Automatic Refractometer, User's Guide. Laitemanuaali. Luettu 16.4.2019. http://www.reichertai.com/clientuploads/directory/download_pdfs/AR7%20Series%20Instruction%20Manual.pdf

Roberts, J. 1996. The Chemistry of Paper. Cambridge: Royal Society of Chemistry. E-kirja.

Schmidt + Haensch. 2015. Technical basics refractometry. Laitevalmistajan sivut. Luettu 16.4.2019. <https://schmidt-haensch.com/wp-content/uploads/2015/04/Technical-basics-refractometry.pdf>

SFS-EN ISO 3251. 2008. Maalit, lakat ja muovit. Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS. Luettu 14.4.2019. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

SFS-EN ISO 4618. 2014. Maalit ja lakat. Termit ja määritelmät. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS. Luettu 14.4.2019. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

Sharma, K. 2006. Optics: Principles and Applications. Amsterdam: Elsevier. E-kirja.

Taanila, R. 2010. Lineaariset regressiomallit. Haaga-Helia AMK. Oppimateriaali. Luettu 27.4.2019. <http://myy.haaga-helia.fi/~taaak/m/regressio.pdf>

Yang D., Sotra A. & Pelton R. 2019. Switching off PAE wet strength. Nordic Pulp & Paper Research Journal. Luettu 15.5.2019 <https://www.degruyter.com/view/j/npprj.ahead-of-print/npprj-2018-0074/npprj-2018-0074.xml>

LIITTEET

Liite 1. Uunimenetelmän punnitukset ja tulokset

1 (4)

Prepolymeerin punnitut määrät ja kuiva-ainepitoisuus

Laimennos	m_0 (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	TS %
	5,2990	0,3960	5,5718	68,89
65 %	5,3075	0,4340	5,6038	68,27
	5,3203	0,4434	5,6245	68,61
	5,2824	0,5277	5,5540	51,47
50 %	5,3252	0,5404	5,6032	51,44
	5,2887	0,5024	5,5474	51,49
	5,2972	0,5303	5,5557	48,75
47,5 %	5,3041	0,5210	5,5585	48,83
	5,2783	0,5228	5,5336	48,83
	5,3068	0,5597	5,5660	46,31
45 %	5,2909	0,5387	5,5410	46,43
	5,3001	0,5627	5,5607	46,31
	5,2915	0,5900	5,5504	43,88
42,5 %	5,3066	0,6139	5,5745	43,64
	5,3327	0,6047	5,5970	43,71
	5,3138	0,6195	5,5691	41,21
40 %	5,3333	0,6669	5,6087	41,30
	5,3049	0,6446	5,5730	41,59
	5,3007	0,6924	5,5687	38,71
37,5 %	5,2993	0,6513	5,5514	38,71
	5,3381	0,6703	5,5982	38,80
	5,3120	0,7076	5,5710	36,60
35 %	5,3207	0,7329	5,5895	36,68
	5,3185	0,7404	5,5901	36,68
	5,3000	0,7720	5,5605	33,74
32,5 %	5,3190	0,7746	5,5821	33,97
	5,3115	0,7760	5,5745	33,89
	5,3352	0,8366	5,5957	31,14
30 %	5,2938	0,8333	5,5516	30,94
	5,2932	0,8473	5,5561	31,03
	5,3078	1,6050	5,5584	15,61
15%	5,3320	1,6261	5,5855	15,59
	5,3032	1,6093	5,5530	15,52

(jatkuu)

Märkälujaliiman 1 punnitut määrät ja kuiva-ainepitoisuudet

Laimennos	m_0 (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	TS %
	0,8932	1,4237	1,2917	27,99
27,77 %	0,8913	1,4015	1,2834	27,98
	0,8853	1,4041	1,2784	28,00
	0,8943	1,4091	1,2496	25,21
25 %	0,8908	1,4102	1,2457	25,17
	0,8916	1,4067	1,2461	25,20
	0,8819	1,4008	1,1996	22,68
22,5 %	0,8849	1,4064	1,2043	22,71
	0,8863	1,4147	1,2077	22,72
	0,8880	1,3931	1,1694	20,20
20 %	0,8892	1,4129	1,1747	20,21
	0,8883	1,4080	1,1729	20,21
	0,9088	1,4179	1,1590	17,65
17,5 %	0,9047	1,3992	1,1516	17,65
	0,9087	1,3972	1,1549	17,62
	0,9020	1,4194	1,1166	15,12
15 %	0,9097	1,4002	1,1212	15,10
	0,9115	1,4083	1,1237	15,07
	0,9088	3,0289	1,2911	12,62
12,5 %	0,9137	2,9992	1,2919	12,61
	0,9117	3,0366	1,2945	12,61
	0,9149	3,0019	1,2171	10,07
10 %	0,9074	3,0276	1,2120	10,06
	0,9094	3,0147	1,2132	10,08
	0,9041	2,9946	1,1310	7,58
7,5 %	0,9042	3,0315	1,1334	7,56
	0,9037	3,0304	1,1332	7,57
	0,9128	3,0061	1,0635	5,01
5 %	0,9099	3,0138	1,0614	5,03
	0,9089	3,0199	1,0606	5,02

Märkälujaliiman 2 punnitut määrät ja kuiva-ainepitoisuudet

Laimennos	m_0 (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	TS %
	0,9082	1,4115	1,5701	46,89
47 %	0,9104	1,4138	1,5734	46,89
	0,9170	1,4352	1,5890	46,82
	0,9040	1,4008	1,5192	43,92
44 %	0,9127	1,3923	1,5238	43,89
	0,9084	1,4132	1,5280	43,84
	0,9067	1,4318	1,5073	41,95
42 %	0,9062	1,4239	1,5028	41,90
	0,9044	1,4115	1,4954	41,87
	0,9139	1,4145	1,4793	39,97
40 %	0,9072	1,3965	1,4646	39,91
	0,9057	1,4034	1,4666	39,97
	0,9092	1,4224	1,4503	38,04
38 %	0,9110	1,3939	1,4407	38,00
	0,9068	1,4202	1,4475	38,07
	0,9034	1,4086	1,4103	35,99
36 %	0,9064	1,3928	1,4074	35,97
	0,9072	1,4173	1,4167	35,95
	0,9088	1,4115	1,3873	33,90
34 %	0,9068	1,4045	1,3833	33,93
	0,9096	1,4104	1,3872	33,86
	0,9071	1,4150	1,3584	31,89
32 %	0,9064	1,4119	1,3556	31,82
	0,9053	1,4016	1,3522	31,88
	0,8889	1,3983	1,2784	27,86
28 %	0,8937	1,3997	1,2836	27,86
	0,8922	1,4155	1,2863	27,84
	0,8949	1,3936	1,2274	23,86
24 %	0,8829	1,4003	1,2174	23,89
	0,9049	1,4134	1,2427	23,90
	0,8965	1,4140	1,2060	21,89
22 %	0,8995	1,4061	1,2071	21,88
	0,8953	1,3970	1,2009	21,88
	0,9041	1,3962	1,1815	19,87
20 %	0,8846	1,3965	1,1626	19,91
	0,8872	1,4076	1,1673	19,90
	0,8813	1,3990	1,1321	17,93
18 %	0,8940	1,4017	1,1450	17,91
	0,8894	1,3963	1,1394	17,90

(jatkuu)

Märkälujaliiman 2 punnitut määrät ja kuiva-ainepitoisuudet (jatkuu)

Laimennos	m_0 (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	TS %
16 %	0,9084	1,4073	1,1330	15,96
	0,9104	1,4128	1,1356	15,94
	0,8954	1,4230	1,1224	15,95
12 %	0,8992	3,0062	1,2582	11,94
	0,8941	2,9980	1,2527	11,96
	0,8990	2,9945	1,2567	11,95
8 %	0,8872	3,0087	1,1272	7,98
	0,8856	2,9928	1,1244	7,98
	0,8815	3,0412	1,1241	7,98

Liite 2. Refraktometrin tulokset

1 (4)

MERKINTÖJEN SELITYKSET

TS (%), x = refraktometrin kuiva-ainepitoisuus kohdelämpötilassa x

t (°C) x = todellinen lämpötila, jossa x on kohdelämpötila

RI, x = taitekerroin kohdelämpötilassa x

Prepolymeerin refraktometrin tulokset

Laimennos	t (°C), 38 °C	TS (%), 38 °C	RI, 38 °C	t (°C), 40 °C	TS (%), 40 °C	RI, 40 °C
65 %	37,99	68,33	1,47854	40,01	67,89	1,47748
	38,00	68,34	1,47854	40,01	67,89	1,47748
	38,01	68,34	1,47855	40,02	67,90	1,47748
50 %	38,02	52,37	1,44060	40,02	52,12	1,44001
	38,02	52,35	1,44056	40,02	52,13	1,44004
	38,02	52,33	1,44051	40,00	52,15	1,44009
47,5 %	38,00	49,86	1,43476	40,01	49,56	1,43406
	37,99	49,84	1,43471	40,00	49,54	1,43400
	38,01	49,86	1,43476	40,01	49,53	1,43398
45 %	38,00	47,29	1,42880	40,02	47,02	1,42818
	38,01	47,31	1,42883	40,02	47,05	1,42824
	38,02	47,31	1,42884	40,02	47,04	1,42822
42,5 %	38,00	44,63	1,42266	40,01	44,35	1,42202
	38,01	44,63	1,42268	40,02	44,36	1,42204
	38,00	44,63	1,42268	40,02	44,35	1,42203
40 %	38,01	42,02	1,41668	40,02	41,86	1,41633
	38,01	42,00	1,41664	40,01	41,87	1,41634
	38,00	41,98	1,41660	40,01	41,87	1,41633
37,5 %	38,01	39,55	1,41105	40,01	39,32	1,41053
	38,01	39,55	1,41106	40,02	39,33	1,41055
	38,02	39,54	1,41102	40,02	39,32	1,41052
35 %	38,03	37,48	1,40635	40,03	37,36	1,40608
	38,03	37,51	1,40642	40,03	37,37	1,40609
	38,03	37,49	1,40638	40,03	37,39	1,40615
32,5 %	38,02	34,67	1,40000	40,01	34,30	1,39916
	38,02	34,70	1,40008	40,02	34,33	1,39924
	38,02	34,68	1,40001	40,03	34,31	1,39920

(jatkuu)

Prepolymeerin refraktometrin tulokset (jatkuu)

Laimennos	t (°C), 38 °C	TS (%), 38 °C	RI, 38 °C	t (°C), 40 °C	TS (%), 40 °C	RI, 40 °C
30 %	38,02	31,86	1,39369	40,04	31,67	1,39326
	38,02	31,89	1,39378	40,04	31,68	1,39328
	38,02	31,89	1,39376	40,03	31,67	1,39326
15%	38,01	17,22	1,36133	40,02	17,04	1,36095
	38,01	17,19	1,36128	40,03	17,06	1,36098
	38,00	17,19	1,36126	40,01	17,06	1,36098
0 %	38,01	3,08	1,33090	40,02	2,93	1,33058
	38,01	3,07	1,33088	40,01	2,93	1,33059
	38,02	3,08	1,33090	40,01	2,93	1,33058

Märkälujaliiman 1 refraktometrin tulokset

Laimennos	t (°C), 38 °C	TS (%), 38 °C	RI, 38 °C	t (°C), 40 °C	TS (%), 40 °C	RI, 40 °C
27,77 %	38,00	28,53	1,38530	40,02	28,53	1,38498
	38,02	28,54	1,38533	40,01	28,54	1,38492
	38,02	28,54	1,38533	40,02	28,54	1,38496
25 %	38,01	25,63	1,37924	40,01	25,53	1,37905
	38,01	25,66	1,37930	40,03	25,52	1,37902
	38,01	25,66	1,37931	40,01	25,52	1,37903
22,5 %	38,02	23,40	1,37468	40,03	22,98	1,37382
	38,02	23,37	1,37462	40,01	22,99	1,37384
	38,02	23,37	1,37461	40,02	23,01	1,37388
20 %	37,99	20,63	1,36909	40,02	20,47	1,36879
	38,01	20,63	1,36909	40,03	20,48	1,36881
	38,01	20,64	1,36912	40,03	20,48	1,36879
17,5 %	38,01	18,10	1,36410	40,03	17,88	1,36367
	38,01	18,13	1,36416	40,01	17,88	1,36368
	38,00	18,13	1,36416	40,03	17,90	1,36371
15 %	38,00	15,51	1,35908	40,02	15,39	1,35884
	38,02	15,53	1,35911	40,03	15,37	1,35880
	38,01	15,51	1,35907	40,02	15,35	1,35877
12,5 %	38,00	12,94	1,35416	40,01	12,74	1,35379
	38,02	12,94	1,35418	40,03	12,73	1,35377
	38,01	12,95	1,35419	40,02	12,75	1,35381
10 %	38,02	10,37	1,34934	40,02	10,20	1,34902
	38,02	10,40	1,34939	40,02	10,21	1,34903
	38,02	10,38	1,34935	40,03	10,22	1,34906

(jatkuu)

Märkälujaliimanäytteen 2 refraktometrin tulokset (jatkuu)

Laimennos	t (°C), 38 °C	TS (%), 38 °C	RI, 38 °C	t (°C), 40 °C	TS (%), 40 °C	RI, 40 °C
7,5 %	38,02	8,01	1,34496	40,01	7,81	1,34461
	38,02	8,03	1,34501	40,01	7,81	1,34460
	38,01	8,02	1,34499	40,02	7,83	1,34464
5 %	38,01	5,44	1,34029	40,02	5,24	1,33992
	38,02	5,43	1,34027	40,02	5,25	1,33993
	38,01	5,43	1,34027	40,02	5,24	1,33993
0 %	38,00	0,18	1,33090	40,02	-0,01	1,33058
	38,02	0,17	1,33090	40,02	0,00	1,33059
	38,01	0,17	1,33090	40,02	-0,01	1,33058

Märkälujaliimanäytteen 3 refraktometrin tulokset

Laimennos	t (°C), 38 °C	TS (%), 38 °C	RI, 38 °C	t (°C), 40 °C	TS (%), 40 °C	RI, 40 °C
47 %	38,02	47,55	1,42660	40,03	47,32	1,42608
	38,02	47,55	1,42661	40,03	47,33	1,42611
	38,02	47,54	1,42659	40,02	47,33	1,42611
44 %	38,02	44,67	1,41996	40,03	44,54	1,41965
	38,02	44,68	1,41997	40,02	44,54	1,41965
	38,00	44,70	1,42001	40,02	44,55	1,41968
42 %	38,02	42,61	1,41528	40,03	42,43	1,41487
	38,02	42,63	1,41531	40,02	42,42	1,41483
	38,00	42,62	1,41530	40,01	42,42	1,41484
40 %	38,01	40,60	1,41076	40,02	40,41	1,41033
	38,00	40,63	1,41082	40,02	40,40	1,41031
	38,00	40,62	1,41081	40,03	40,41	1,41034
38 %	38,00	38,72	1,40661	40,03	38,47	1,40606
	38,01	38,72	1,40661	40,01	38,48	1,40609
	38,02	38,71	1,40659	40,01	38,49	1,40610
36 %	38,00	36,64	1,40207	40,03	36,50	1,40176
	38,01	36,63	1,40205	40,02	36,50	1,40177
	38,02	36,64	1,40208	40,03	36,49	1,40174
34 %	38,01	34,61	1,39770	40,03	34,37	1,39719
	38,01	34,63	1,39774	40,02	34,38	1,39722
	38,02	34,61	1,39770	40,02	34,37	1,39720
32 %	38,02	32,65	1,39353	40,01	32,45	1,39311
	38,02	32,65	1,39353	40,02	32,44	1,39309
	38,02	32,67	1,39357	40,03	32,45	1,39312

(jatkuu)

Märkälujaliimanäytteen 3 refraktometrin tulokset (jatkuu)

Laimennos	t (°C), 38 °C	TS (%), 38 °C	RI, 38 °C	t (°C), 40 °C	TS (%), 40 °C	RI, 40 °C
28 %	38,02	28,62	1,38512	40,03	28,41	1,38469
	38,02	28,61	1,38510	40,02	28,44	1,38476
	38,01	28,61	1,38510	40,03	28,43	1,38473
24 %	38,02	24,55	1,37683	40,02	24,37	1,37646
	38,02	24,54	1,37682	40,02	24,38	1,37649
	38,02	24,56	1,37684	40,01	24,37	1,37647
22 %	38,01	22,51	1,37275	40,02	22,31	1,37235
	38,01	22,53	1,37279	40,03	22,30	1,37234
	38,02	22,53	1,37280	40,02	22,32	1,37238
20 %	38,02	20,53	1,36882	40,01	20,34	1,36845
	38,02	20,51	1,36878	40,03	20,35	1,36846
	38,02	20,52	1,36880	40,02	20,34	1,36845
18 %	38,03	18,50	1,36492	40,02	18,35	1,36455
	38,02	18,52	1,36491	40,02	18,35	1,36456
	38,03	18,51	1,36494	40,03	18,36	1,36458
16 %	38,02	16,50	1,36098	40,03	16,32	1,36061
	38,03	16,52	1,36101	40,03	16,32	1,36063
	38,03	16,51	1,36099	40,03	16,32	1,36064
12 %	38,00	12,46	1,35325	40,02	12,27	1,35289
	38,01	12,46	1,35326	40,03	12,26	1,35288
	38,02	12,45	1,35324	40,03	12,28	1,35291
8 %	38,02	8,40	1,34565	40,02	8,24	1,34537
	38,02	8,40	1,34566	40,02	8,25	1,34538
	38,02	8,40	1,34567	40,02	8,24	1,34537
0 %	38,02	0,28	1,33089	40,02	0,10	1,33057
	38,01	0,28	1,33089	40,03	0,10	1,33057
	38,02	0,28	1,33089	40,02	0,10	1,33057

Liite 3. Vertailuun käytettyjen laimennoksien tulokset

Uunimenetelmän kuiva-ainepitoisuudet

Laimennos	Uuni TS	TS ka.
55 %	56,36	
	56,75	56,61
	56,73	
25 %	25,88	
	25,84	25,80
	25,68	
20 %	20,77	
	20,60	20,69
	20,71	
10 %	10,40	
	10,32	10,35
	10,34	

Refraktometrin tulokset

Laimennos	Temp	RI	RI ka.	Uusi TS	Uusi TS ka.	Vanha TS	Vanha TS ka.
55 %	40,01	1,45325		56,69		57,76	
	40,03	1,45322	1,45322	56,67	56,67	57,74	57,74
	40,01	1,45318		56,66		57,73	
25 %	40,02	1,38209		25,80		26,66	
	40,02	1,38216	1,38213	25,83	25,82	26,69	26,68
	40,02	1,38215		25,83		26,69	
20 %	40,02	1,37133		20,68		21,79	
	40,03	1,37133	1,37133	20,68	20,68	21,79	21,79
	40,03	1,37133		20,68		21,79	
10 %	40,02	1,35052		10,43		12,23	
	40,03	1,35054	1,35054	10,44	10,44	12,25	12,25
	40,02	1,35056		10,45		12,26	

Liite 4. Näytteen 1 22,5 % laimennoksen refraktometritulokset

Arvot mitattu ylhäältä alaspäin ajan suhteen.

Vihreällä merkityt arvot hyväksyttiin tuloksiksi

Punaisella merkityt arvot korreloivat toisiaan

Taitekerroin	TS (%)	<i>t</i> (°C)
1,37375	22,94	40,03
1,37379	22,96	40,02
1,37382	22,98	40,03
1,37384	22,99	40,01
1,37388	23,01	40,02
1,37429	23,21	38,01
1,37438	23,26	38,01
1,37468	23,40	38,02
1,37473	23,43	38,02
1,37446	23,30	38,02
1,37445	23,29	38,01
1,37462	23,37	38,02
1,37461	23,37	38,02