



Paperikemikaalien kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen halogeenikosteusanalysaattorilla

Katja Heiskanen

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2020

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikka

HEISKANEN, KATJA:

Paperikemikaalien kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen halogeenikosteusanalysaattorilla

Opinnäytetyö 56 sivua, joista liitteitä 14 sivua
Toukokuu 2020

Solenis Finland Oy on erikoiskemikaaleja teollisuuden käyttöön valmistava yritys Tampereella. Yrityksen laadunvalvontalaboratoriossa jokaisen kemikaalin tuotantoerän laatu varmistetaan valmistusprosessin aikana sekä ennen asiakkaalle lähettämistä. Yksi tutkittavista spesifikaatioista on tuotteiden kuiva-ainepitoisuus.

Kuiva-ainepitoisuus voidaan määrittää standardin SFS-EN ISO 3251:2019 mukaisella uunimenetelmällä, joka perustuu massahäviön mittaamiseen, kun näytteenä on poistettu vesi kuivaamalla sitä uunissa. Laadunvalvonnassa uunimenetelmä on mahdollista korvata nopealla ja automaattisella halogeenikosteusanalysaattorilla. Opinnäytetyön tavoitteena oli saada yhdeksän paperikemikaalin kuiva-ainepitoisuuden määrittämisohjelmat vastaamaan uunimenetelmän tuloksia laadunvalvontalaboratorion kolmella halogeenikosteusanalysaattorilla. Työn tarkoituksena oli vertailla uunimenetelmällä ja halogeenikosteusanalysaattoreiden kuivausohjelmilla saatuja tuloksia ja määrittää korjaustekijät parhaiten uunimenetelmää vastaavalle kuivausohjelmalle sekä tutkia menetelmän toistettavuutta.

Työn tulokseksi saatiin halogeenikosteusanalysaattoreiden kuivausohjelmat ja korjaustekijät kolmelle märkälujaliimalle ja viidelle massaliimalle. Prosessikemikaalille ei onnistuttu määrittämään sopivaa kuivausohjelmaa. Kuivausohjelmat ohjelmoitiin laitteille ja otettiin käyttöön laadunvalvontalaboratoriossa.

Halogeenikosteusanalysaattorilla kuiva-ainepitoisuus määritetään helposti ja nopeasti ja tulokset ovat verrattavissa uunimenetelmän tuloksiin. Laittevalmistajan ilmoittamaa toistettavuutta ei työssä saavutettu, mikä voi johtua siitä, ettei halogeenikosteusanalysaattoreiden punnitustasot ja lasikuitupapereita säilytetä eksikaattorissa. Luotettavampien ja toistettavampien tulosten varmistamiseksi tulisi käyttää eksikaattoria. Eksikaattorin käytön lisäksi parannusehdotuksena on halogeenikosteusanalysaattoreiden lämmitys ja riittävä jäähdytys määritysten välillä. Koska menetelmä on tarkoitettu laadunvalvontaan eikä määrittämiseksi ole tarkoitus saada absoluuttista kuiva-ainepitoisuutta sekä tuotteiden kuiva-ainepitoisuudet annetaan yhden desimaalin tarkkuudella, ovat saadut tulokset tarkoituksen mukaisella tasolla. Työtä voitaisiin jatkaa kehittämällä prosessikemikaalille toimivampi uunimenetelmä ja halogeenikosteusanalysaattorin kuivausohjelma.

Asiasanat: kuiva-ainepitoisuus, halogeenikosteusanalysaattori, märkälujaliima, AKD-liima

ABSTRACT

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

HEISKANEN, KATJA:

Analysis of Total Solids from Paper Chemicals with Halogen Moisture Analyser

Bachelor's thesis 56 pages, appendices 14 pages
April 2020

This bachelor's thesis was made for the quality control laboratory of Solenis in Tampere. The objective was to optimize the drying methods for determination of the total solids for three halogen moisture analysers to match with the results of an oven method. Methods were optimized for the total solids assays of nine paper chemicals. The purpose was to compare the results of the oven and halogen moisture analyser methods with ten batch samples from each product and to select the drying methods that are the most equivalent with the oven method. The correction factors were calculated for the optimized drying methods and the repeatability of the method was tested with ten concurrent analysis.

The results included the drying methods for the halogen moisture analysers and the correction factors for three wet-strength resins and five alkyl ketene dimer sizing agents. The optimization of the drying method for a process chemical was not achieved.

The halogen moisture analyser assays are quick and easy, and the results are compatible with the oven method. The reference values of the repeatability were not achieved. The reason for this is probably because the weighing dishes and fiberglass papers are not restored in a desiccator. Also, results are affected if the halogen moisture analyser is not preheated before or cooled down after the analysis. The results of this work were adequate according to the employer and the drying methods are now used in the quality control laboratory of Solenis.

Key words: total solids, halogen moisture analyser, wet-strength resin, alkyl ketene dimer

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	KUIVA-AINEPITOISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN	7
	2.1 Uunimenetelmä	9
	2.2 Halogeenikosteusanalysointori	10
	2.3 Muita menetelmiä	12
3	PAPERIN VALMISTUKSESSA KÄYTETTÄVÄT KEMIKAALIT	13
	3.1 Funktionaaliset kemikaalit	13
	3.2 Prosessikemikaalit	15
4	KOKEELLINEN OSA	16
	4.1 Näytteet.....	16
	4.2 Kuiva-ainepitoisuus uunimenetelmällä	18
	4.3 Kuiva-ainepitoisuus halogeenikosteusanalysointorilla	20
	4.4 Halogeenikosteusanalysointorimäärityksen toistettavuus	25
	4.5 Kuivausohjelmien päivittäminen	25
5	TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY	26
	5.1 Halogeenikosteusanalysointoreiden kuivausohjelmat.....	26
	5.2 Märkälujaliiimojen kuiva-ainepitoisuudet uunimenetelmällä ja halogeenikosteusanalysointoreilla sekä korjaustekijät	27
	5.3 AKD-liimojen kuiva-ainepitoisuudet uunimenetelmällä ja halogeenikosteusanalysointoreilla sekä korjaustekijät	30
	5.4 Toistettavuuskokeiden tulokset	33
6	POHDINTA	35
	LÄHTEET.....	41
	LIITTEET	43
	Liite 1. Halogeenikosteusanalysointoreiden kuivausohjelmien kokoomataulukko	43
	Liite 2. Halogeenikosteusanalysointoreiden kuivausohjelmien korjaustekijät	44
	Liite 3. AKD-liiman G kuivausohjelman testaus halogeenikosteusanalysointorilla	45
	Liite 4. Märkälujaliiimojen tulokset	46
	Liite 5. AKD-liimojen tulokset	49
	Liite 6. Toistettavuuskokeiden tulosten kuvaajat.....	54

1 JOHDANTO

Sellu- ja paperiteollisuus on yksi suurimmista teollisuuden aloista maailmassa. Alalla painottuvat niin ympäristö-, laatu- kuin kustannuskysymyksetkin. Sellu- ja paperiteollisuudessa käytettävillä kemikaaleilla saadaan merkittäviä hyötyjä niin raaka-aineiden tehokkaamman käytön kuin tuotannon prosessien helpottamisen ja nopeuttamisen myötä. Kemikaalien käytöllä mahdollistetaan myös laadukkaampien ja moninaisempien tuotteiden valmistaminen. (Bajpai 2015, xi-3.) Kemikaaleja sellu- ja paperiteollisuuden käyttöön valmistavilla yrityksillä toimintaa ohjaavat nämä samat vaatimukset, jolloin tuotekehitys ja laadunvalvonta ovat merkittävässä asemassa (Solenis Finland Oy tuotevalikoima 2014, 3). Ennen sellun ja paperin valmistuksessa käytettävän kemikaalituotteen lähettämistä asiakkaalle jokainen valmistettu kemikaalierä analysoidaan. Yksi tutkittavista ominaisuuksista on tuotteen kuiva-ainepitoisuus.

Kuiva-ainepitoisuus voidaan määrittää massahäviön mittaamiseen perustuvalla uunimenetelmällä, jossa näyte kuivataan uunissa. Standardi SFS-EN ISO 3251:2019 on tarkoitettu polymeeridisersioiden kuiva-ainepitoisuuden mittaamiseen uunimenetelmällä (SFS-EN ISO 3251 2019, 6). Laadunvalvonnassa uunimenetelmä voidaan korvata nopealla ja helppokäyttöisellä halogeenikosteusanalysointorilla (Nielsen 2017a, 265–266). Menetelmässä näyte punnitaan ja kuivataan yhtäaikaaisesti.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on luoda uunimenetelmää vastaavat kuivausohjelmat Solenis Finland Oy:n laadunvalvontalaboratorion kolmelle halogeenikosteusanalysointorille yhdeksän paperikemikaalin kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä varten. Solenis Finland Oy on osa erikoiskemikaaleja teollisuuden käyttöön tuottavaa monikansallista Solenis-yhtiötä (Solenis 2020). Opinnäytetyön aihe syntyi tarpeesta saada halogeenikosteusanalysointoreille uunimenetelmää vastaavat kuiva-ainemääritysohjelmat tuotteille, joilta ne puuttuivat.

Työn tarkoituksena on vertailla kolmen märkälujaliiman, viiden AKD-liiman ja yhden prosessikemikaalin uunimenetelmällä ja halogeenikosteusanalysointoreilla saatuja kuiva-ainepitoisuuksia ja selvittää parhaiten uunimenetelmää vastaavat

kuiva-ainemääritysohjelmat halogeenikosteusanalysoitsijoille. Kuivausohjelmille määritetään korjaustekijät, joilla halogeenikosteusanalysoitsijoilla saadut kuiva-ainepitoisuudet saadaan vastaamaan uunimenetelmän tuloksia. Tarkoituksena on myös tutkia halogeenikosteusanalysoitsijomenetelmän toistettavuutta.

2 KUIVA-AINEPITOISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN

Kosteus- tai kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen kuuluu muun muassa elintarvike-, lääke-, sementti-, muovi-, tekstiili- ja paperiteollisuuden vaatimuksiin (Morris 2001, 432). Kuiva-aineella tarkoitetaan osuutta, joka jää jäljelle, kun aineesta poistetaan kosteus. Kuiva-ainepitoisuudella (TS%) tarkoitetaan kuiva-aineen massan prosenttiosuutta näytteen kokonaismassasta. Kosteuspitoisuus on aineen kokonaismassan ja kuiva-ainepitoisuuden erotus. Kosteuspitoisuuteen ei sisälly kidevesi (Analyysimittaukset 1981, 24). Kuiva-aine- tai vastaavasti kosteuspitoisuutta voidaan määrittää monin eri tavoin. Menetelmät voidaan jakaa suoriin ja epäsuoriin menetelmiin. (Nielsen 2017a, 250–264.)

Useimmat suorat määritysmenetelmät perustuvat massahäviöön, joka syntyy, kun näytteestä poistetaan kaikki vesi kuivaamalla, tislamalla tai uuttamalla. Gravimetria on massaan perustuva analytiikka, jossa näyte punnitaan fysikaalista tai kemiallista käsittelyä ennen ja jälkeen (Higson 2003, 93). Termogravimetrisessä analyysissä näytteen massan muutos ilmoitetaan lämpötilan funktiona (Fifield & Kealey 2000, 478). Menetelmässä näytettä punnitaan samanaikaisesti, kun sitä kuumennetaan kontrolloidussa ympäristössä. Kuumennuksen seurauksena näytteestä haihtuu vettä ja sen massa muuttuu. Kun kaikki vesi on haihtunut, näytteen massa pysyy vakiona. Jos lämpötilaa nostetaan tai kuivausaikaa pidennetään merkittävästi alkaa tapahtua lämpöhajoamista, jossa aineen kemiallinen rakenne muuttuu (Pielichowski & Njuguna 2005, 1). (Higson 2003, 104; Nielsen 2017a, 250–264.)

Kosteuspitoisuus voidaan veden poistamisen jälkeen määrittää massaan perustuvien tekniikoiden lisäksi volymetrisesti kuten titraamalla. Epäsuoriin menetelmiin kuuluu näytteen ominaisuuksien määrittäminen, jotka liittyvät veden ominaisuuksiin kuten kapasitanssi, ominaispaino, dielektriivisyysvakio, tiheys, refraktiivinen indeksi, elektromagneettinen absorptio ja jäätymispiste. (Higson 2003, 104; Nielsen 2017a, 250–264.)

Todellisen ja tarkkan kuiva-ainepitoisuuden määrittämisen haasteena on pienimolekyylisen veden pyrkimys päästä tasapainoon ympäristönsä kanssa. Aineen sisältämä kosteus ja ympäröivä ilma pyrkivät asettumaan lämpötilariippuvaiseen tasapainoon, jolloin näytteestä haihtuu vettä ennen analyysia tai huoneilman kosteus pääsee imeytymään kuivattuun näytteeseen hygroskooppisesti. Ainepinnan absorboima vesi siirtyy kapillaarivoimien ja diffuusion vaikutuksesta aineeseen. Näitä tuloksiin vaikuttavia reaktioita pystytään vähentämään huolellisella näytteenkäsittelyllä, käyttämällä suljettavia astioita ja eksikaattoria sekä suorittamalla punnitus mahdollisimman nopeasti. (Analyysimittaukset 1981, 24; Nielsen 2017a, 259–262.)

Kaiken näytteessä olevan veden poistaminen voi olla haastavaa johtuen vesimolekyylien vety-, dipoli-dipoli- ja ionisidosten muodostumisesta näytteen muiden ainesosien kanssa. Määritystä voi häiritä myös veden käyttäytyminen kuiva-aineen kanssa esimerkiksi veden absorboituminen kiintoaineeseen, hydraattien muodostuminen tai veden jämähtäminen näytteen muun matriisin sisään kuten geelin muodostumisessa. Puhdas vesi kiehuu ja muuttuu höyryksi 100 °C:ssa normaalissa ilmanpaineessa, mutta seoksessa olevan veden intermolekulaaristen vuorovaikutusten takia vesimolekyylien irrottamiseen tarvitaan suurempaa energiaa. Tämän lisäksi haihtumisen aikaisen näytteen konsentroitumisen takia veden kiehumispiste nousee, jolloin tarvitaan vielä korkeampaa kuivauslämpötilaa. Kuivauslämpötilan tai -ajan nosto ei kuitenkaan saa aiheuttaa aiemmin mainittua lämpöhajoamista, jotta tuloksia voidaan pitää oikeellisina. (Nielsen 2017a, 259–262.)

Kemikaali- tai elintarviketuotteen kuiva-aine- ja kosteuspitoisuuden tunteminen on tärkeää useasta syystä. Tuotteen kosteuspitoisuudella on merkitystä sen kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien kuten säilyvyyden kannalta. Kuiva-ainepitoisuus kertoo tuotteen laadusta ja siihen voidaan suhteuttaa tuotteen ainesosien pitoisuudet. Kuiva-ainepitoisuudella on taloudellinen merkitys niin tuottajalle kuin asiakkaallekin. Esimerkiksi tuote, jolla on korkea kuiva-ainepitoisuus, on logistisesti edullisempi ja ekologisempi vaihtoehto kun tuotteen sisältämää ylimääräistä vettä ei tarvitse kuljettaa. Tuotteen kuiva-aine- tai kosteuspitoisuudelle on voitu lailla määrätä raja-arvot, tai pitoisuuksista on voitu sopia asiakkaan kanssa. (Morris 2001, 432; Nielsen 2017a, 259; Nielsen 2017b, 107.)

2.1 Uunimenetelmä

Kuiva-ainepitoisuus määritetään useimmiten uunimenetelmällä, joka perustuu näytteen kuivaamiseen uunissa tietyissä olosuhteissa ja tästä seurautuvan massahäviön määrittämiseen (Nielsen 2017b, 107). Kuivaamiseen voidaan käyttää painovoimakonvektio-, vakuumi- tai kiertoilmaunia. Painovoimakonvektiouunissa lämmön jakautuminen kammiossa perustuu lämpimän ilman liikkeeseen ylöspäin. Menetelmä soveltuu herkille näytteille, jotka eivät siedä tuulettimen turbulenssia (Heating and Drying Ovens 2017). Painovoimakonvektiouunia ei kuitenkaan suositella tarkkojen määritysten tekemiseen, sillä uunin sisällä ilma kiertää hitaasti ja voi antaa epätasaisia tuloksia (Nielsen 2017a, 263). Mekaanisen konvektion kiertoilmaunissa sisäinen tuuletin jakaa lämmön tasaisesti tilaan. Uunin oven avaamisen jälkeinen lämmön tasaantuminen ja näytteen kuivaus tapahtuvat painovoimakonvektiouunia nopeammin ja tulokset ovat toistettavampia (Heating and Drying Ovens 2017). Vakuumiuunissa näyte kuivataan alipaineessa ja laite soveltuu lämpöherkkien näytteiden kuivaamiseen (Nielsen 2017a, 265).

Standardin SFS-EN ISO 3251:2019 mukaan määritetään maalien, lakkojen, niiden sideaineiden, kondensaatihartsien ja polymeeridispersioiden kuiva-ainepitoisuus uunimenetelmällä. Menetelmä soveltuu formuloiduille dispersioille, jotka sisältävät pigmenttejä, täyteaineita ja muita apuaineita kuten paksuntimia ja kalvonmuodostajia. Kuiva-aineen tulee olla stabiilia määritysolosuhteissa. Menetelmä on tarkoitettu samantyyppisten tuotteiden eri erien testaukseen ja vertailuun. Uunimenetelmällä ei saada absoluuttista kuiva-ainepitoisuutta koska tulos riippuu lämpötilasta, kuivausajasta sekä siihen vaikuttavat liuottimen retentio, yhdisteiden lämpöhajoaminen ja pienimolekyyllisten yhdisteiden haihtuminen. (SFS-EN ISO 3251 2019, 6.)

Standardin SFS-EN ISO 3251:2019 mukaan kuiva-ainepitoisuuden määrittämisessä käytetään tasapohjaisia metalli- tai lasivuokia, jotka ovat uunikuivattuja ja säilytetty eksikaattorissa. Kuiva ja puhdas näytevuoka ja näyte punnitaan 1 mg tarkkuudella analyysivaa'alla, jonka tarkkuus on 0,1 mg. Näyte tulee olla levittyneenä tasaisesti näyteastian pohjalla. Kalvon muodostavaan näytteeseen voidaan lisätä 2 ml sopivaa liuotinta. Määritys suoritetaan kahtena rinnakkaisena

analyysinä. Näytteet kuivataan standardin mukaisessa kiertoilma- tai konvektio-uunissa määrittämiseen sopivassa ja ennalta määritetyssä lämpötilassa ja ajassa. Kuivauksen jälkeen näytteet siirretään jäähtymään eksikaattoriin. Näyteastia ja kuivausjäännös punnitaan 1 mg tarkkuudella. Näytteen alkuperäistä ja kuivapainoa vertaamalla saadaan laskettua näytteen kuiva-ainepitoisuus TS (total solids) kaavan 1 avulla.

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

Kuivatun näytteen ja punnitusastian yhteismassasta m_2 vähennetään punnitusastian paino m_0 . Erotus jaetaan alkuperäisen näytteen ja punnitusastian yhteismassalla m_1 , josta on vähennetty punnitusastian massa. Osamäärä kerrotaan sadalla tuloksen muuttamiseksi prosenteiksi. Massat ilmoitetaan grammoina. Tulosten vertailtavuuden vuoksi tulee kuiva-aineen määrittämisessä käyttää samaa uunia, kuivauslämpötilaa ja -aikaa sekä näytemäärää. Jos rinnakkaismääritysten tulokset heittävät 2 % keskiarvostaan, tulee määrittäminen uusiksi. Tulos eli rinnakkaismääritysten keskiarvo annetaan 0,1 massaprosentin tarkkuudella. Standardin mukaisen kuiva-ainepitoisuuden määrittämisen toistettavuusraja toistettavuusehtojen täytyessä on 2 % maaleilla, lakoilla ja sideaineilla, ja 1,2 % polymeeridispersioilla 95 % todennäköisyydellä. (SFS-EN ISO 3251 2019, 7–9.)

2.2 Halogeenikosteusanalyysiaattori

Kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseen on kehitetty uunimenetelmää huomattavasti nopeampia kosteusanalyysiaattoreita, joiden toiminta perustuu termogravimetriaan, eli näytteen kuivaamiseen ja yhtäaikaiseen punnitukseen. Kosteusanalyysiaattorilla näyte kuivataan kuumentamalla halogeenilampulla, infrapuna- tai mikroaalloilla. Standardin ISO 3251:2019 mukaan maalien, lakkojen ja polymeeridispersioiden kuivaaminen infrapunasäteilyllä tai mikroaalloilla eivät ole standardisoitavissa olevia menetelmiä. Useat polymeerit hajoavat kyseisissä käsitellyissä, jolloin menetelmät antavat vääriä tuloksia. Halogeenikosteusanalyysiaattorin antamia tuloksia voidaan kuitenkin pitää verrannollisina referenssimetodeihin

laaduntarkkailussa. Kosteusanalysointoreita käytetään laajalti elintarviketeollisuudessa niiden nopeuden ja helppouden vuoksi. (Nielsen 2017a, 265–266.)

Halogeenikosteusanalysointorille voidaan luoda kuivausohjelma, joka vastaa mahdollisimman hyvin uunimenetelmällä saatavaa kuiva-aine- tai kosteuspitoisuutta. Laitteen parametreihin kuuluvat lämpötilaohjelma, kuivausaika ja pysäytyskriteeri. Kuivauksessa käytettävä lämpötila ei saa olla liian korkea, jolloin tapahtuisi lämpöhajoamista. Liian alhainen lämpötila puolestaan pidentää kuivausaikaa. Erilaisille näytteille voidaan luoda lämpötilaohjelmia, joilla huomioidaan näytteen koostumus ja käyttäytyminen kuivauksen aikana. Kuivaus pysähtyy pysäytyskriteeriin, joka voi olla aika tai massan muutos aikaa kohden. Kuivumista pystytään seuraamaan näytöltä kuivumiskäyrältä tai laitteen tulostamalta raportilta. (General Method for Halogen Total Solids 2011; Mettler Toledo Excellence Plus... 2019).

Näytekooko vaikuttaa halogeenikosteusanalysointorin tuloksiin. Näytekoon tulee olla mahdollisimman pieni lyhyen kuivausajan saavuttamiseksi, mutta kuitenkin tarpeeksi suuri riittävän mittauksen tarkkuuden takaamiseksi. Mittauksen toistettavuus huononee liian pienellä näytekoolla. Esimerkiksi 0,2 g näytteen määrityksen toistettavuus on noin 1 % kun se on noin 0,02 % 10 g näytteellä. Kosteusanalysointorin käytössä tulee huomioida nopea ja tasainen näytteen lisäys vaa'alle tasan kuivumisen takaamiseksi ja näytteen lisäyksen ja punnituksen aikaisen haihtumisen estämiseksi (Nielsen 2017a, 265). Punnitusastia ja lasikuitupaperi, jonka päälle näyte pipetoidaan, tulisi säilyttää eksikaattorissa. (General Method for Halogen Total Solids 2011.)

Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen uunimenetelmällä voidaan korvata halogeenikosteusanalysointorilla (Nielsen 2017a, 265–266). Jos menetelmien tulosten välillä on ero, voidaan määrittää korjaustekijä (kt), jolla kosteusanalysointorin antama kuiva-ainepitoisuus saadaan vastaamaan uunimenetelmän antamaa tulosta. Näytteen kuiva-ainepitoisuus määritetään molemmilla menetelmillä kymmenen kertaa. Uunimenetelmällä määritykset suoritetaan kahtena rinnakkaisena analyysinä ja vertailussa käytetään näiden tulosten keskiarvoa. Korjaustekijäksi lasketaan uuni- ja halogeenikosteusanalysointorilla saatujen kuiva-ainepitoisuuksien keskiarvo.

sien erotusten keskiarvo. Kuiva-ainepitoisuus (TS) saadaan lisäämällä korjaustekijä halogeenikosteusanalyysaattorilla saatuun kuiva-ainepitoisuuteen (TS_h) kaavan 2 mukaisesti.

$$TS = TS_h \pm kt \quad (2)$$

Halogeenikosteusanalyysaattori sisältää tarkan vaa'an, jonka vuoksi se tulee sijoittaa paikkaan, jossa se ei saa häiriötä värinästä, lämmönlähteistä tai ilmavirrasta. Halogeenin luotettavuutta tulee testata viikoittain kontrollinäytteellä. (General Method for Halogen TS 2011; Mettler Toledo Excellence Plus... 2019, 13.)

2.3 Muita menetelmiä

Uunimenetelmien ja kosteusanalyysaattorien lisäksi kuiva-ainepitoisuus voidaan määrittää monella muullakin näytteen kuivaamiseen perustuvalla suoralla menetelmällä. Näytteen vesipitoisuus pystytään määrittämään tislamalla, refluksomalla tai Karl Fischer -titrauksella, joka perustuu jodin pelkistymiseen rikkidioksidilla veden läsnä ollessa. Epäsuoriin menetelmiin kuuluvalla refraktometrillä suoritettu kuiva-aineen määrittäminen perustuu valonsäteen taittumiseen näytteen pinnasta. Infrapuna-analyysaattorilla pystytään määrittämään näytteen vesipitoisuus mittaamalla infrapunasäteilyn absorptio vesimolekyylin -OH -ryhmän aallonpituusalueella. Hydrometrillä määritetään näytteen kuiva-ainepitoisuus vertaamalla näytteen ominaispainoa puhtaan veden ominaispainoon. (Analyysimittaukset 1981, 27; Morris 2001, 432–433; Nielsen 2017a, 274–276.)

Nopeat kuiva-ainepitoisuuden määrittämenetelmät mahdollistavat prosessin aikaisen määrittäksen, jonka ansiosta tuotteen kosteuspuitoisuutta voidaan muokata valmistusvaiheessa. Parhaan kuiva-ainemäärittämenetelmän valintaan vaikuttavat näytteen kosteuspuitoisuus, veden olomuoto ja sijainti, haihtumisnopeus ja -aste. Määrittämenetelmän valintaan vaikuttavat myös menetelmän kesto, tarvittava näytteen käsittely sekä tarkkuusvaatimus. (Nielsen 2017a, 259–265.)

3 PAPERIN VALMISTUKSESSA KÄYTETTÄVÄT KEMIKAALIT

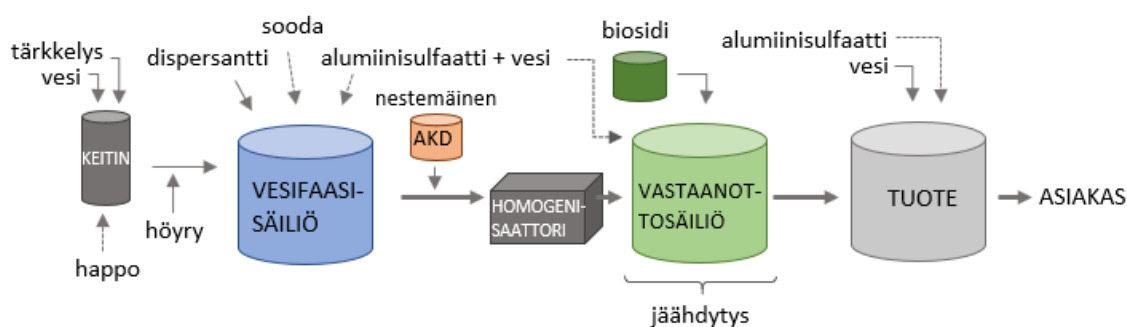
Sellun ja paperin valmistus on yksi maailman merkittävimpiä teollisuuden aloja. Alan tuotannon prosesseissa pyritään kustannustehokkuuteen sekä tuotteiden korkeaan laatuun huomioiden ympäristönäkökulmat. Teollisuusalan tarpeita vastaamaan on vuosikymmenien aikana kehitetty erilaisia kemikaaleja ja kemiallisia lisäaineita. Nykyään keskimäärin 89 % paperista on kuitua, 8 % täyteainetta ja 3 % paperikemikaaleja (Hagiopol & Johnson 2012, 1). (Bajpai 2015, xi-6.)

Paperikemikaaleilla tehostetaan valmistusprosesseja sekä vaikutetaan lopputuotteen laatuun muun muassa pehmeuteen, märkäljuuteen, tulostettavuuteen ja vedenpitävyyteen. Paperi on vetysidosten muodostama selluloosakuituverkko, joka käyttämällä erilaisia kemikaaleja saadaan joko kestävämpiä nesteitä kuten tulouspaperi tai hajoamaan vedessä kuten wc-paperi (Hagiopol & Johnson 2012, 1). Kemikaaleja voidaan käyttää paperin valmistuksen aikana lisäämällä niitä selumassaan (wet end) tai kemikaalilla päällystetään lopputuote (dry end). Paperiteollisuudessa käytettävät kemikaalit voidaan jakaa yleisiin sekä erikoiskemikaaleihin. Jälkimmäiseen kuuluvat funktionaaliset kemikaalit ja prosessikemikaalit. (Bajpai 2015, xi-6.)

3.1 Funktionaaliset kemikaalit

Funktionaalisia kemikaaleja käytetään paperinvalmistusprosessissa parantamaan paperin lujuutta, optisia ominaisuuksia sekä tulostettavuutta (Alén 2007, 23). Märkälujaliimat kuuluvat sellu- ja paperiteollisuuden funktionaalisiin kemikaaleihin kuivalujaliimojen, liima-aineiden, pinnoitteen sideaineiden, väriaineiden, pigmenttien sekä fluoresoivien valkaisuaineiden lisäksi. Märkälujaliimoja käytetään ylläpitämään paperin vetolujuus, sillä paperi menettää normaalisti jopa yli 90 % vetolujuudestaan kostuessaan. Vetolujuus säilyy, kun märkälujaliimoilla lisätään paperinkuitujen välisiä sidoksia (Hagiopol & Johnson 2012, 137). Märkälujaliimaa voidaan käyttää paperinvalmistusprosessin aikana tai lopputuotteen päällysteenä. (Bajpai 2015, 3, 191.)

AKD-liimalla saadaan aikaan myös hyvä paperin säilyvyys. Alkyyliketeenidimeerillä on alhainen sulamispiste (40–50 °C), jolloin se levittyy nopeasti selluloosan pintaan paperin kuivausvaiheessa. Kemikaalin valmistusvaiheessa sulatettu AKD-vaha emulgoidaan vettä sisältävään kationiseen tärkkelykseen pinta-aktiivisten aineiden kanssa, jolloin saadaan huoneenlämmössä stabiili suspensio. AKD-liiman kuiva-ainepitoisuudeksi nykytekniikoilla saadaan 20–25 %, josta 20–40 % on kationista tärkkelystä. Korkeammassa kuiva-ainepitoisuudessa tuotteen levittyvyys on heikompi ja tämän vuoksi usein ennen paperinvalmistusprosessiin lisäämistä AKD-liimat laimennetaan. Säilyvyyden vuoksi ja hydrolyysin estämiseksi AKD-liimat yleensä hapotetaan rikki- tai suolahapolla ennen kuljetusta asiakkaalle. Tuotteen laadusta vastaa AKD-liiman tuottaja. AKD-liimojen tuotantoprosessi on esitetty kuviossa 3. Myös AKD-liimojen kuiva-ainepitoisuus määritetään prosessin eri vaiheissa. (Alén 2007, 150–153; Bajpai 2015, 93, 146–157.)



KUVIO 3. AKD-liimojen tuotantoprosessi (Solenis Finland Oy 2019, muokattu)

3.2 Prosessikemikaalit

Prosessikemikaaleilla pyritään optimoimaan tuotannon prosesseja lisäämällä laitteiston nopeutta ja ajokykyä, vähentämällä saostumien muodostusta sekä höyryn kulutusta. Prosessikemikaaleihin kuuluvat retention ja suotautuvuuden apuaineet, vaahdon- ja saostumienestoaineet, biosidit ja limanestoaineet, pienhallinta-aineet sekä erilaiset sellun ja kuidun käsittelyaineet. Prosessikemikaaleilla voidaan vaikuttaa funktionaalisten kemikaalien toimintaan ja vaikuttaa näin ollen myös tuotettavan paperin ominaisuuksiin (Alén 2007, 23). (Bajpai 2015, 3; Solenis Finland Oy tuotevalikoima 2014.)

4 KOKEELLINEN OSA

Työn kokeellisessa osassa yhdeksälle paperikemikaalille määritettiin uunimenetelmää vastaavat kuivausohjelmat halogeenikosteusanalysaattoreilla, joilta kyseisen tuotteen kuivausohjelma puuttui. Laadunvalvontalaboratoriossa on käytössä kaksi halogeenikosteusanalysaattoria. Kolmas halogeenikosteusanalysaattori sijaitsee tuotannon tiloissa. Halogeenikosteusanalysaattorit antavat toisistaan hieman poikkeavia tuloksia, joten jokaisen laitteen kuivausohjelmien tuloksia vertailtiin uunimenetelmän tuloksiin erikseen (General Method for Halogen Total Solids 2011).

Tutkittavien tuotteiden kuiva-ainepitoisuudet määritettiin standardiin SFS-EN ISO 3251:2019 perustuvalla uunimenetelmällä. Samoilla näytteillä testattiin halogeenikosteusanalysaattoreiden erilaisia kuivausohjelmia ja saatuja tuloksia verrattiin uunimenetelmän tuloksiin. Parhaiten uunimenetelmää vastaavilla halogeenikosteusanalysaattoreiden kuivausohjelmilla suoritettiin kymmenen tuotantoerän erä-
näytteiden kuiva-ainepitoisuusmääritykset, joiden perusteella laskettiin korjaustekijät. Korjaustekijällä kosteusanalysaattorilla saatu kuiva-ainepitoisuus saadaan vastaamaan uunimenetelmän kuiva-ainepitoisuutta (General Method for Halogen Total Solids 2011). Menetelmän toistettavuutta tutkittiin kymmenellä rinnakkaisella analyysillä. Työn lopuksi halogeenikosteusanalysaattoreiden kuivausohjelmat päivitettiin.

4.1 Näytteet

Halogeenikosteusanalysaattoreiden kuivausohjelmat määritettiin kolmelle märkälujaliimalle (tuotteet A–C), viidelle AKD-liimalle (tuotteet D–H) ja yhdelle prosessikemikaalille (tuote K). Tuotteet A ja C ovat kationisia polyaminoamidi-epiklorohydriinejä, jotka lisäävät paperin ja pahvin märkälujuuutta. Molekyylien kvaternaalinen ammoniumryhmä adsorboituu paperin negatiivisesti varautuneisiin kuituihin johtaen ristisilloittumiseen. Tuote B on korkean kuiva-ainepitoisuuden omaava vesiliukoinen kationinen polyaminoamidi-epiklorohydriini, jota käytetään sideaineissa, musteissa ja pinnoitteissa silloittumiseen. Yhdiste on reaktiivinen

amiinien, karboksyylien, hydroksyylien ja tiolien kanssa. Tuote lisää veden resistanssia vesiliukoisissa tai vedelle aroissa polymeereissä antaen lujuuutta formulaatioon sekä lisäämällä adheesiota matalan pintajännityksen aineisiin. (Kymene™ Wet-Strength Resin Innovations 2014; Product Data 2018.)

Tuotteet D–H ovat paperin valmistuksessa käytettäviä alkalisia massaliimoja, alkyyniketeenidimeerejä, joilla estetään erilaisten nesteiden läpäisy paperissa ja pahveissa. Kemikaaleissa on korkea AKD-pitoisuus ja ne reagoivat suoraan selluloosan hydroksyyliyhmiin kanssa. Tuote H on matalaviskositeettinen pinta-liima paperin pintakäsittelyyn. Kemikaalilla estetään useiden aineiden paperin läpäisyä. Kyseiset paperinvalmistuskemikaalit suositellaan laimennettavan juuri ennen lisäystä paremman levittyvyyden vuoksi. Kemikaalit soveltuvat käytettäviksi elintarvikkeiden kanssa kosketuksissa olevien paperien ja pahvien valmistuksessa FDA:n (U.S. Food and Drug Administration) vaatimusten mukaisesti tiettyin ehdoin. (Product Data 2018.)

Prosessikemikaali K on pinta-aktiivinen aine, jolla estetään orgaanisten saostumien muodostumista. Yhdisteessä on hydrofobinen ja hydrofiilinen pää, jotka muuttavat kontaminantin pintaa vähentäen sen adheesiota ja aineen tahmaisuutta. (Product Data 2018.)

Tutkittaville paperinvalmistuskemikaaleille on Soleniksella määritelty kuiva-ainepitoisuusrajat, jotka ovat taulukossa 1. Laadunvalvonnassa tuotteiden kuiva-ainepitoisuus ilmoitetaan massaprosenttina kokonaispainosta yhden desimaalin tarkkuudella. Eränäytteet, joista laadunvalvonta määrittää kuiva-ainepitoisuuden ja joita käytettiin työssä, ovat kannellisissa puolen litran näyteastioissa ja määrittäytshetkellä huoneenlämpöisiä. Näytteet tutkitaan huolellisesti sekoitettuna ilman muita esikäsittelyjä.

TAULUKKO 1. Paperinvalmistuskemikaalien kuiva-ainepitoisuuksien (TS) rajat (Tuotetiedot 2019)

Tuote		TS min (%)	TS max (%)
Märkälujaliima	A	20,7	21,3
	B	37,0	39,0
	C	19,0	21,0
AKD-liima	D	18,2	19,2
	E	21,2	22,2
	F	21,7	22,7
	G	26,4	27,4
	H	25,5	26,5
Prosessikemikaali	K	19,5	26,5

4.2 Kuiva-ainepitoisuus uunimenetelmällä

Märkäluja- ja AKD-liimojen sekä prosessikemikaalin kuiva-ainepitoisuudet määritettiin uunimenetelmällä laboratorion työohjeiden mukaisesti. Märkäluja- ja AKD-liimojen työohjeet perustuvat standardiin SFS-EN ISO 3251:2019. Prosessikemikaalin uunimenetelmä on kehitetty Soleniksella.

Liimojen määrittämisessä käytettiin Mettler Toledo Excellence XS205 analyysivaakaa (kuva 1), jonka tarkkuus 0,1 mg. Prosessikemikaalin määrittämisessä käytettiin Mettler Toledo yläkuppivaakaa, jonka tarkkuus on 10 mg. Määrittämisessä käytettiin kertakäyttöpipettejä, lämpökaapissa kuivattuja alumiinisia punnitusvuokia, joiden pohjan halkaisija on 4,3 cm sekä eksikaattoria. Prosessikemikaalin uunikuiva-aine määritettiin 250 ml keitinlaseissa. Uunimenetelmällä suoritettujen kuiva-ainemääritysten tehtiin kahtena rinnakkaisena määrittämisinä kunkin tuotteen kymmenen tuotantoerän eränäytteillä.



KUVA 1. Analysivaaka, AKD-liimanäyte ja alumiininen punnitusvuoka

Märkälujaliimojen kuiva-ainepitoisuus uunimenetelmällä

Märkälujaliimojen kuiva-ainepitoisuudet määritettiin uunimenetelmällä käyttäen Memmert U merkkistä painovoimakonvektioon perustuvaa lämpökaappia, jonka lämpötilantasausaika on 10 minuuttia. Sekoitettua näytettä punnittiin noin 1,4 g 0,0001 g tarkkuudella kahteen merkittyyyn alumiiniseen punnitusvuokaan. Näytteisiin lisättiin 5 ml ionivaihdettua vettä estämään haihtumista heikentävän kalvon muodostuminen. Näytteitä kuivattiin 150 ± 2 °C:ssa 55 minuuttia sisältäen lämmön tasaantumisajan. Näytteet siirrettiin jäähtymään eksikaattoriin viideksi minuutiksi, jonka jälkeen vuoat punnittiin ja tuloksista laskettiin kuiva-aineen osuus. (Työohje 1 2019.)

AKD-liimojen kuiva-ainepitoisuus uunimenetelmällä

AKD-liimojen kuiva-ainepitoisuudet määritettiin uunimenetelmällä käyttäen Memmert U merkkistä painovoimakonvektioon perustuvaa lämpökaappia, jonka lämpötilantasausaika on 11 minuuttia. Sekoitettua näytettä punnittiin noin 1 g 0,0001 g:n tarkkuudella kahteen merkittyyyn alumiiniseen punnitusvuokaan. Näytteitä kuivattiin 150 ± 2 °C:ssa 26 minuuttia sisältäen lämmön tasaantumisajan. Kuivattujen näytteiden annettiin jäähtyä eksikaattorissa 5 minuuttia ennen punnitusta ja kuiva-ainepitoisuuden laskemista. (Työohje 2 2019.)

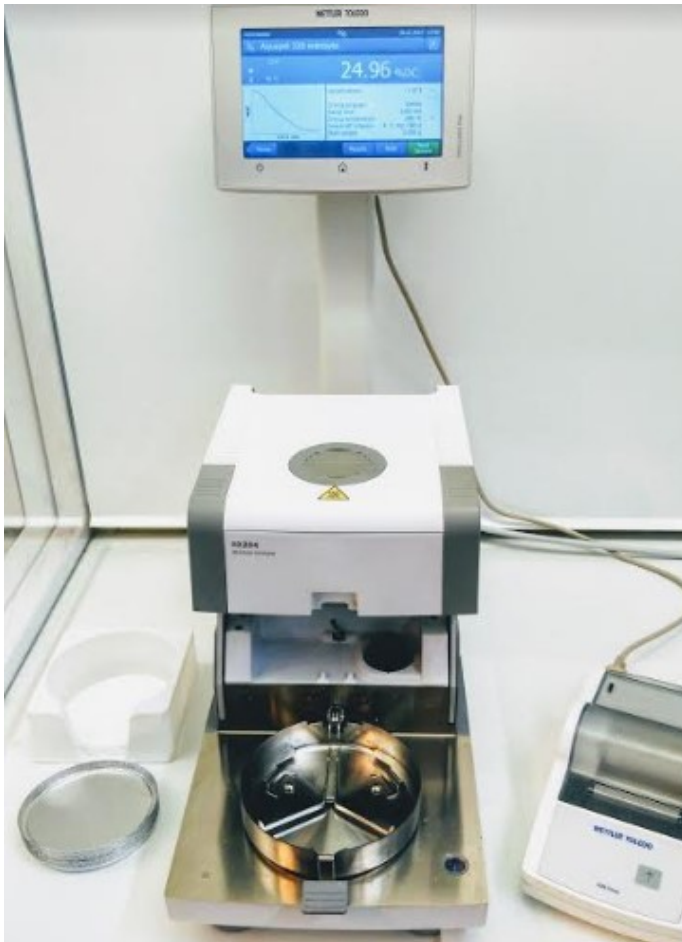
Prosessikemikaalin kuiva-ainepitoisuus uunimenetelmällä

Prosessikemikaalin kuiva-ainepitoisuus määritettiin uunimenetelmällä käyttäen Binder ED 23 merkkistä painovoimakonvektioon perustuvaa lämpökaappia. Sekoitettua näytettä punnittiin 0,01 g tarkkuudella noin 4 g kahteen uunikuivattuun, kuumana punnittuun ja jäähdytettyyn 250 ml keitinlasiin. Näyte pyöriteltiin keitinlasin reunoille ja sitä kuivattiin 105 ± 2 °C:ssa 5 minuuttia, jonka jälkeen näyte pyöriteltiin uudelleen keitinlasin seinille. Työvaihe toistettiin, kunnes näyte ei enää liikkunut ja kuivausta jatkettiin 1 h 5 min. Keitinlasit punnittiin kuumana ja tuloksista laskettiin näytteen kuiva-ainepitoisuus. (Työohje 3 2018.)

4.3 Kuiva-ainepitoisuus halogeenikosteusanalysaattorilla

Tuotteiden kuiva-ainepitoisuuden määrytykset tehtiin yhdellä Mettler Toledo HR73-P (laite I) sekä kahdella Mettler Toledo Moisture Analyzer Excellence Plus HX204 (laitteet II ja III) halogeenikosteusanalysaattorilla. Laitteiden kuivausmenetelmä perustuu näytteen kuumentamiseen halogeenilampulla (Mettler Toledo Excellence Plus... 2019, 9). Laitteiden spesifikaatiot ovat taulukossa 2. Kuivausmenetelmässä muuttujina ovat näytepaino, lämpötilaohjelma, johon kuuluu mahdollinen lämpötilan nostoaika (ramp), lämpötila sekä kuivausaika tai pysäytyskriteeri. Määrytyksiä varten halogeenikosteusanalysaattoreihin ohjelmoitiin testausohjelma, jonka spesifikaatioita muutettiin tarpeen mukaan.

Excellence Plus HX204 kosteusanalysaattori koostuu vaa'an sisältävästä kuumennusyksiköstä, graafisesta käyttöliittymästä sekä tulostimesta (kuva 2). Laitteesta valitaan käytettävä kuivausohjelma ja nimetään näyte. Vaakaan asetetaan alumiininen punnitusastia ja lasikuitupaperi, joiden paino taarataan ennen näytteen punnitsemista. Näyte lisätään lasikuitupaperille pipetoimalla mahdollisimman tasaisesti ja nopeasti, jonka jälkeen kuivausohjelma käynnistetään kosketusnäytön painikkeesta.



KUVA 2. Excellence Plus HX204 kosteusanalysaattori, vasemmalla alumiiniset punnitusastiat ja lasikuitupaperit

HR73-P kosteusanalysaattorissa käyttöpainikkeet ja tulostin ovat integroituna laitteeseen (kuva 3). Laitetta käytetään samoin kuin HX204 mallia, mutta näyttöä ei pysty nimeämään erikseen.



KUVA 3. Mettler Toledo HR73-P -kosteusanalysaattori

Excellence Plus HX204 kosteusanalysaattorin kuivaimen lämpötila-alue on 40–230 °C, vaa’an tarkkuus 0,1 mg ja kosteuspitoisuus ilmoitetaan 0,01 % tarkkuudella. Laitteella saatavien tulosten toistettavuuden keskihajonnan ilmoitetaan olevan suurimmillaan 0,05 % 2 g:n näytteellä. HR73-P kosteusanalysaattorin kuivaimen lämpötila-alue on 50–200 °C, vaa’an tarkkuus 1 mg ja kosteuspitoisuus ilmoitetaan 0,01 % tarkkuudella. Toistettavuudeksi 1 g:n näytteellä ilmoitetaan 0,2 %. Molemmissa laitteissa on neljä lämpötilaohjelmaa – standard, rapid, gentle ja steps sekä viisi pysäytyskriteeriä, jos kuivausaikaa ei aseteta. Ohjelmien ja kriteerien selitykset löytyvät taulukosta 2. Pysäytyskriteereissä 1–5 kuivausohjelma pysähtyy, kun näytteen massa muuttuu määrätyn verran tietyssä ajanjakossa. (Mettler Toledo HR73-P... 2001, 95; Mettler Toledo Excellence Plus... 2019, 133.)

TAULUKKO 2. Halogeenikosteusanalysaattoreiden spesifikaatiot. (Mettler Toledo HR73-P... 2001, 95; Mettler Toledo Excellence Plus... 2019, 133.)

Spesifikaatio	Excellence Plus HX204 (II ja III)	HR73-P (I)
Lämpötila-alue	40–230 °C	50–200 °C
Vaa’an tarkkuus	0,1 mg	1 mg
Toistettavuus	2 g näytteellä 0,05 % 10 g näytteellä 0,01 %	1 g näytteellä 0,2 % 10 g näytteellä 0,02 %
Lämpötilaohjelma	Standard	Lämpötila nousee suoraan asetettuun korkeuteen
	Gentle	Lämpötila nousee määrättyssä ajassa (ramp) asetettuun korkeuteen
	Rapid	Lämpötila nousee suoraan yli asetetun korkeuden, jonka jälkeen laskee asetettuun korkeuteen
	Steps	Lämpötilan muutos ja aika määritellään portaittain
Pysäytyskriteeri	Timed	Kuivausohjelmalla on määrätty kesto
	1	1 mg / 10 s
	2	1 mg / 20 s
	3	1 mg / 50 s
	4	1 mg / 90 s
	5	1 mg / 140 s

Excellence Plus HX204 halogeenikosteusanalysointilaitteeseen on mahdollista ohjelmoida näytteen tavoitepaino, jolloin näytettä lisättäessä laite ilmoittaa painon ylityksestä tai alituksesta estäen kuivausohjelman käynnistymisen. Molempien laitemallien raportin tulostustiheyttä voidaan säätää. Optimointivaiheessa suurempi tulostustiheys helpottaa kuivumisen seuraamista. Mallin HX204 näyttöön piirretty kuvaaja, josta voi seurata näytteen kuivumista. Kosteusanalysointilaitteet antavat tulokset painona (g), kosteus- (MC) tai kuiva-ainepitoisuutena (DC). (Mettler Toledo HR73-P... 2001, 39; Mettler Toledo Excellence Plus... 2019, 40.)

Kuvassa 4 nähdään HX204 mallisen halogeenikosteusanalysointilaitteen antama tulos kuiva-ainepitoisuusmäärityksen jälkeen. Näytössä on tulos %DC (dry content), käytetyt parametrit sekä kuivauskäyrä.



KUVA 4. Näkymä Excellence Plus HX204 halogeenikosteusanalysointilaitteen näytöstä kuiva-ainepitoisuusmäärityksen jälkeen

Uunimenetelmää vastaavien kuivausohjelmien määrittämiseksi tutkittaville tuotteille käytettiin vastaavien tuoteperheiden valmiita kosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmia. Kuivausohjelmaa testattiin tutkittavalla tuotteella ja tulosta verrattiin uunimenetelmällä saatuun kuiva-ainepitoisuuteen. Kuivausohjelmilla, jotka antoivat uunimenetelmää vastaavia toistettavissa olevia tuloksia, tehtiin määrittäykset kymmenen tuotantoerän eränäytteillä. Kuivausmenetelmiä, joiden tulokset antoivat uunimenetelmästä merkittävästi poikkeavia tuloksia, muokattiin ja testattiin muuttamalla yhtä laitteen parametria kerrallaan.

Märkälujaliimojen kuiva-ainepitoisuus halogeenikosteusanalysointilaitteilla

Märkälujaliimat sisältävät terveydelle haitallisia kemikaaleja, minkä vuoksi määrittelyissä käytettiin vetokaapeissa olevia halogeenikosteusanalysointilaitteita II ja III (Käyttöturvallisuustiedotteet 2018). Testauksessa käytettiin vastaavien tuotteiden valmiita kuivausohjelmia ja näytepainoja. Tuotteille A, B ja C testattiin myös standard-ohjelmaa korkeammalla lämpötilalla, pienemmällä näytepainolla sekä eri pysäytyskriteerillä, mutta valmiit ohjelmat osoittautuivat parhaiksi. Halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmien korjaustekijöiden määrittämiseksi suoritettiin kymmenen tuotantoerän eränäytteiden kuiva-ainepitoisuusmäärittelyt. Jokaisen määrittelyn välissä laitteen annettiin jäähtyä suositusarvoon.

AKD-liimojen kuiva-ainepitoisuus halogeenikosteusanalysointilaitteilla

Tuotteen D kuiva-ainepitoisuus määritettiin laitteella I ja tuotteiden E, F ja H laitteella III. Kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä testattiin vastaavien tuotteiden valmiilla kuivausohjelmilla. Valmiit ohjelmat todettiin sopiviksi korjaustekijöiden määrittämiseen ja niillä suoritettiin kymmenen tuotantoerän eränäytteiden kuiva-ainepitoisuusmäärittelyt.

Tuotteelle G on määritetty korjaustekijät halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmille, mutta korjaustekijöitä haluttiin parantaa, eli saada kuivausohjelma paremmin vastaamaan uunimenetelmää. Kaikilla laitteilla testattiin erilaisia pysäytyskriteerejä ja halogeenikosteusanalysointilaitteilla I ja II testattiin eri lämpötilaohjelmia, lämpötiloja, gentle -lämpötilaohjelman eripituisia ramp -aikoja sekä erilaisia näytemassoja. Laitteelle III ei saatu luotua menetelmää, jolla olisi parannettu korjaustekijää. Halogeeneille I ja II parhaiksi menetelmiksi osoittautuivat alkuperäiset kuivausohjelmat muuttaen pysäytyskriteeriä. Parhaiten uunimenetelmää vastaavilla kuivausohjelmilla suoritettiin kymmenen tuotantoerän eränäytteiden kuiva-ainepitoisuusmäärittelyt. Jokaisen määrittelyn välissä laitteen annettiin jäähtyä suositusarvoon.

Prosessikemikaalin kuiva-ainepitoisuus halogeenikosteusanalysointilaitteilla

Prosessikemikaalin K kuiva-ainepitoisuuden määrittelyohjelma oli tarkoitus luoda kaikille kolmelle halogeenikosteusanalysointilaitteelle. Halogeenikosteusanalysointilaitteilla testattiin erilaisia lämpötilaohjelmia, ramp -aikoja, lämpötiloja ja pysäytys-

kriteerejä, mutta uunikuiva-ainemääritysten tulosten epätasaisuuden takia määrittäykset keskeytettiin. Halogeenikosteusanalysointilaitteen kuivausohjelman korjaustekijän määrittämistä varten tarvitaan luotettavia vertailutuloksia uunimenetelmällä.

4.4 Halogeenikosteusanalysointilaittemäärittämisjärjestelmän toistettavuus

Halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmien tulosten toistettavuutta testattiin tuotteilla, joita valmistetaan eniten tai joiden kuiva-ainepitoisuuden määrittämisessä esiintyi haasteita. Toistettavuutta testattiin märkälujaliimalla B sekä AKD-liimoilla D, G ja H.

Toistettavuuden määrittämistä varten kunkin tuotteen yhdellä eränäytteellä suoritettiin kymmenen peräkkäistä kuiva-ainepitoisuusmäärittäystä halogeenikosteusanalysointilaitteilla. Määrittäykset suoritettiin saman päivän aikana samoissa olosuhteissa. Näytettä pyrittiin pipetoimaan jokaisessa määrittäyksessä mahdollisimman sama määrä. Määrittäysten välissä halogeenikosteusanalysointilaitteen annettiin jäähtyä suositusarvoon.

4.5 Kuivausohjelmien päivittäminen

Halogeenikosteusanalysointilaitteille ohjelmoitiin uudet kuivausohjelmat, valmiiden ohjelmien tiedot päivitettiin sekä turhat ohjelmat poistettiin laitteista. Osana työtä laadittiin tiedosto kaikista laadunvalvontalaboratoriossa käytetyistä halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmista tietojen saatavuuden ja ylläpitämisen helpottamiseksi (liite 1). Kuivausohjelmien korjaustekijöistä laadittiin uudistetut listat (liite 2), jotka asetettiin halogeenikosteusanalysointilaitteiden läheisyyteen. Halogeenikosteusanalysointilaitteelle HR73-P (I) laadittiin uudistettu punnitustaulukko, jossa on kuivausohjelmien mukaiset näytteiden punnitusmäärät. HX204 -malliset halogeenikosteusanalysointilaitteet ilmoittavat itse kuivausohjelman mukaisen punnitettavan näytemäärän.

5 TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY

Työn tulokseksi saatiin uunimenetelmällä ja parhaiten uunimenetelmää vastaavilla halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmilla määritetyt kuiva-ainepitoisuudet kolmen märkälujaliiman ja viiden AKD-liiman kymmenen tuotantoerän eränäytteille. Uunimenetelmän ja halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuiva-ainepitoisuusmääritysten tuloksista laskettiin korjaustekijät, joilla halogeenikosteusanalysointilaitteella saadut kuiva-ainepitoisuudet saadaan vastaamaan uunimenetelmän tuloksia. Työn tulokseksi saatiin yhden märkälujaliiman sekä kolmen AKD-liiman kuiva-ainepitoisuuden määrittämisen toistettavuus halogeenikosteusanalysointilaitteilla.

5.1 Halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmat

Parhaiten uunimenetelmää vastaavien halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmien selvittämiseksi tuotteiden kuiva-ainepitoisuus määritettiin erilaisilla halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmilla. Saatuja tuloksia verrattiin uunimenetelmän tuloksiin. Halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmiksi valittiin ohjelmat, joiden kuiva-ainepitoisuustulokset olivat lähimpänä uunimenetelmän tuloksia. Esimerkkinä testauksesta on AKD-liiman G kuivausohjelmien testaustulokset, jotka ovat liitteessä 3. Parhaiten uunimenetelmää vastaavaksi kuivausmenetelmäksi halogeenianalysointilaitteilla I ja II valikoitui gentle-kuivausohjelma 150 °C:ssa 3 minuutin ramp-ajalla pysäytyskriteerillä 5 näytepainon ollessa 2,5 g.

Parhaiten uunimenetelmällä saatua kuiva-ainepitoisuutta vastaavat halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmat tuotteille A–H ovat taulukossa 3. Kuivausohjelmassa ovat tiedot tuotteesta, jolle se on tehty, lämpötilaohjelma, kuivauslämpötila, pysäytyskriteeri, punnittava näytteen massa sekä mille halogeenikosteusanalysointilaitteelle ohjelma on tehty. Gentle -lämpötilaohjelmassa sulkeissa oleva aika tarkoittaa aikaa, jossa lämpötila nostetaan määrättyyn korkeuteen.

TAULUKKO 3. Tuotteiden A–H kuiva-ainepitoisuusmäärittysten kuivausohjelmat halogeenikosteusanalysaattoreille I, II ja III

Tuote	Halogeeni	Lämpötilaohjelma	Lämpötila (°C)	Pysäytyskriteeri	Näyte (g)	
Märkälujaliima	A	II	standard	130	2 (1 mg / 20 s)	3,0
	A	III	standard	130	2 (1 mg / 20 s)	3,0
	B	II	standard	150	3 (1 mg / 50 s)	2,0
	B	III	standard	150	3 (1 mg / 50 s)	2,0
	C	II	standard	130	2 (1 mg / 20 s)	3,0
	C	III	standard	130	2 (1 mg / 20 s)	3,0
AKD-liima	D	I	gentle (3 min)	150	3 (1 mg / 50 s)	2,5
	E	III	gentle (3 min)	150	4 (1 mg / 90 s)	2,5
	F	III	gentle (3 min)	150	4 (1 mg / 90 s)	2,5
	G	I	gentle (3 min)	150	5 (1 mg / 140 s)	2,5
	G	II	gentle (3 min)	150	5 (1 mg / 140 s)	2,5
	G	III	gentle (3 min)	150	4 (1 mg / 90 s)	2,5
	H	III	rapid	150	3 (1 mg / 50 s)	2,0

Parhaiten uunimenetelmää vastaavat kuivausohjelmat ohjelmoitiin halogeenikosteusanalysaattoreihin. Uusien ohjelmien lisäksi kaikki laboratorioissa käytetyt halogeenikuivausohjelmat kirjattiin yhdeksi tiedostoksi.

5.2 Märkälujaliimojen kuiva-ainepitoisuudet uunimenetelmällä ja halogeenikosteusanalysaattoreilla sekä korjaustekijät

Uunimenetelmällä määritetyn kuiva-ainepitoisuuden (TS) laskemiseen käytettiin laskukaavaa 1. Laskuissa jakajana käytettiin suoraan näytteen alkuperäistä tunnettua massaa, joka oli saatu näytteen punnitusvaiheessa vaa'an taarauksella. Tulokset pyöristettiin kahden desimaalin tarkkuuteen. Esimerkki märkälujaliiman A kuiva-ainepitoisuuden laskemisesta:

$$\begin{aligned}
 TS &= \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \cdot 100 \% \\
 &= \frac{(1,2083 \text{ g} - 0,9057 \text{ g})}{1,4400 \text{ g}} \cdot 100 \% \\
 &= 21,0138 \dots \% \\
 &\approx 21,01 \%
 \end{aligned}$$

Märkälujaliiman A uunimenetelmän kymmenen eränäytteen punnitustulokset ja niistä lasketut kuiva-ainepitoisuudet ovat taulukossa 4. Analyysit suoritettiin kahdena rinnakkaisena määrittämisinä. Taulukossa m_0 on punnitusastian massa, ($m_1 - m_0$) on näytteen alkuperäinen massa ja m_2 on kuivatun näytteen ja punnitusastian yhteismassa. Taulukossa on rinnakkaismäärittämisistä lasketut kuiva-ainepitoisuuksien keskiarvot (TS ka.), keskihajonnat (STD) sekä suhteelliset keskihajonnat (RSD). Märkälujaliimojen uunimenetelmällä saatujen rinnakkaisten näytteiden kuiva-ainepitoisuuksien ero täytyy olla 0,1 %-yksikön sisällä (Työohje 1 2019). Muiden märkälujaliimojen uunimenetelmän punnitustulokset ja lasketut arvot ovat liitteessä 3.

TAULUKKO 4. Märkälujaliiman A eränäytteiden uunimenetelmän punnitustulokset, kuiva-ainepitoisuudet, keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat

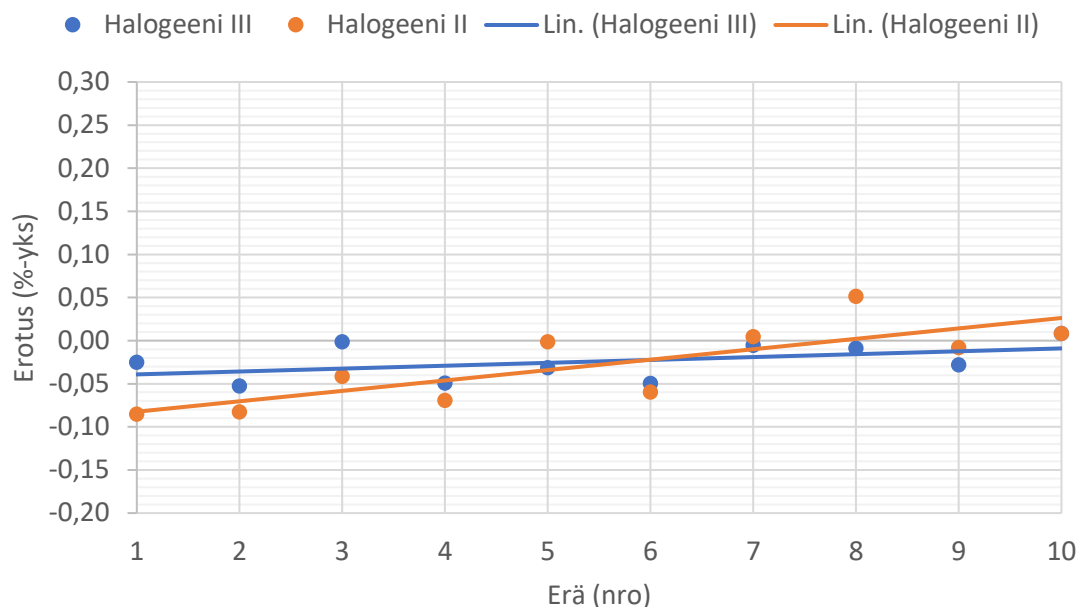
Tuote A erä(näyte)	m_0 (g)	$m_1 - m_0$ (g)	m_2 (g)	TS (%)	TS ka. (%)	STD (%)	RSD (%)
1(1)	0,9057	1,4400	1,2083	21,01			
1(2)	0,9039	1,4171	1,2020	21,04	21,02	0,02	0,07
2(1)	0,9124	1,4265	1,2154	21,24			
2(2)	0,9030	1,4241	1,2054	21,23	21,24	0,00	0,02
3(1)	0,8996	1,3987	1,1936	21,02			
3(2)	0,8960	1,4278	1,1961	21,02	21,02	0,00	0,00
4(1)	0,9071	1,4267	1,2079	21,08			
4(2)	0,9044	1,4061	1,2005	21,06	21,07	0,02	0,09
5(1)	0,9065	1,4260	1,2082	21,16			
5(2)	0,9142	1,4204	1,2142	21,12	21,14	0,03	0,12
6(1)	0,8986	1,4283	1,1986	21,00			
6(2)	0,8854	1,4236	1,1846	21,02	21,01	0,01	0,04
7(1)	0,9065	1,4240	1,2042	20,91			
7(2)	0,8974	1,4299	1,1963	20,90	20,90	0,00	0,01
8(1)	0,8868	1,4422	1,1922	21,18			
8(2)	0,8844	1,4084	1,1828	21,19	21,18	0,01	0,04
9(1)	0,8834	1,4123	1,1829	21,21			
9(2)	0,9071	1,4190	1,2079	21,20	21,20	0,01	0,03
10(1)	0,8982	1,4183	1,1991	21,22			
10(2)	0,9008	1,4296	1,2039	21,20	21,21	0,01	0,05

Taulukkoon 5 on merkitty märkälujaliiman A eränäytteiden uunimenetelmällä saatujen rinnakkaisten analyysien kuiva-ainepitoisuuksien keskiarvot ja halogeenikosteusanalysointoreiden II ja III kuivausohjelmilla yksittäisinä määrityksinä saadut kuiva-ainepitoisuudet. Taulukossa on halogeenikosteusanalysointoreihin punnittujen näytteiden massat sekä uunimenetelmällä ja halogeenikosteusanalysointoreilla saatujen kuiva-ainepitoisuuksien erotukset. Korjaustekijä saatiin laskemalla menetelmien kuiva-ainepitoisuuksien erotusten keskiarvo. Erotuksista laskettiin keskihajonta sekä suhteellinen keskihajonta. Muiden märkälujaliimojen vastaavat tulokset ovat liitteessä 4.

TAULUKKO 5. Tuotteen A kuiva-ainepitoisuudet uunilla ja halogeenikosteusanalysointoreilla II ja III, tulosten erotukset, korjaustekijä, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta

Tuote A erä	Uuni TS ka. (%)	Halogeeni III			Halogeeni II		
		näyte (g)	TS (%)	erotus (%-yks)	näyte (g)	TS (%)	erotus (%-yks)
1	21,02	2,997	21,05	-0,03	2,999	21,11	-0,09
2	21,24	3,002	21,29	-0,05	3,133	21,32	-0,08
3	21,02	2,987	21,02	0,00	2,991	21,06	-0,04
4	21,07	2,997	21,12	-0,05	3,094	21,14	-0,07
5	21,14	2,980	21,17	-0,03	2,999	21,14	0,00
6	21,01	2,996	21,06	-0,05	3,037	21,07	-0,06
7	20,90	3,023	20,91	-0,01	3,005	20,90	0,00
8	21,18	3,048	21,19	-0,01	3,010	21,13	0,05
9	21,20	3,010	21,23	-0,03	2,999	21,21	-0,01
10	21,21	3,089	21,20	0,01	3,019	21,20	0,01
Korjaustekijä (%-yks)				-0,02			
STD (%-yks)				0,02			
RSD (%)				100,0			

Kuviossa 4 on esitetty märkälujaliiman A uunimenetelmällä ja halogeenikosteusanalysointoreilla II ja III saatujen kuiva-ainepitoisuuksien erotuksen vaihtelu kymmenellä eränäytteellä. Muiden märkälujaliimojen määritysten kuvaajat ovat liitteessä 4.



KUVIO 4. Tuotteen A uunimenetelmän ja halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuiva-ainepitoisuuksien erotukset kymmenellä eränäytteellä laitteilla II ja III

5.3 AKD-liimojen kuiva-ainepitoisuudet uunimenetelmällä ja halogeenikosteusanalysointilaitteilla sekä korjaustekijät

AKD-liimojen uunimenetelmällä saadut kuiva-ainepitoisuudet laskettiin kappaaleen 5.2 mukaisesti. AKD-liimojen rinnakkaisnäytysten tulosten ero täytyy olla 0,1 %-yksikön sisällä (Työohje 2 2019). AKD-liiman D uunimenetelmän kymmenen tuotantoerän näytteiden punnitustulokset ja niistä lasketut kuiva-ainepitoisuudet, rinnakkaisnäytteiden kuiva-ainepitoisuuksien keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat ovat taulukossa 6. Muiden AKD-liimojen uunimenetelmän punnitustulokset ja kuiva-ainepitoisuudet ovat liitteessä 5.

TAULUKKO 6. AKD-liiman D eränäytteiden uunimenetelmän punnitustulokset, kuiva-ainepitoisuudet, keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat

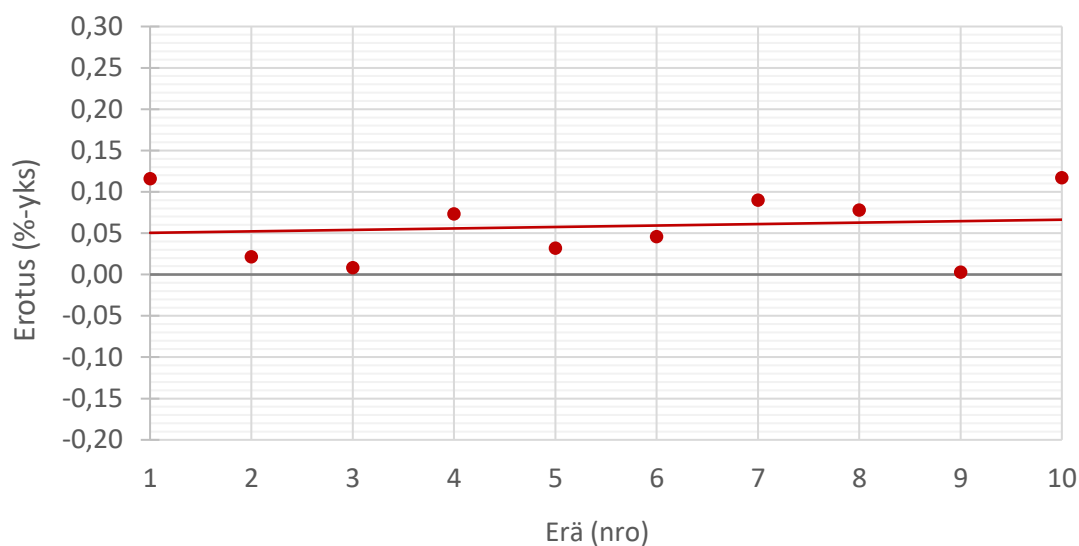
Tuote D erä(näyte)	m_0 (g)	$m_1 - m_0$ (g)	m_2 (g)	TS (%)	TS ka. (%)	STD (%)	RSD (%)
1(1)	0,8864	1,0327	1,0804	18,79			
1(2)	0,8850	1,0455	1,0812	18,77	18,78	0,01	0,07
2(1)	0,8814	1,0374	1,0765	18,81			
2(2)	0,8875	1,0448	1,0843	18,84	18,82	0,02	0,11
3(1)	0,8885	1,0200	1,0813	18,90			
3(2)	0,9028	1,0040	1,0925	18,89	18,90	0,01	0,03
4(1)	0,8893	1,0866	1,0941	18,85			
4(2)	0,8902	1,0494	1,0881	18,86	18,85	0,01	0,04
5(1)	0,8831	1,0280	1,0772	18,88			
5(2)	0,8842	1,0110	1,0751	18,88	18,88	0,00	0,00
6(1)	0,8815	1,0162	1,0729	18,83			
6(2)	0,8809	1,0293	1,0754	18,90	18,87	0,04	0,23
7(1)	0,8795	1,0048	1,0689	18,85			
7(2)	0,8778	1,0345	1,0726	18,83	18,84	0,01	0,07
8(1)	0,8859	1,0391	1,0821	18,88			
8(2)	0,8860	1,0352	1,0818	18,91	18,90	0,02	0,12
9(1)	0,8867	1,0309	1,0804	18,79			
9(2)	0,8872	1,0204	1,0792	18,82	18,80	0,02	0,10
10(1)	0,8830	1,0168	1,0747	18,85			
10(2)	0,8808	1,0302	1,0751	18,86	18,86	0,01	0,03

Taulukkoon 7 on merkitty AKD-liiman D eränäytteiden rinnakkaismäärittysten uunimenetelmän kuiva-ainepitoisuuksien keskiarvot ja halogeenikosteusanalysaattorin I kuivausohjelmalla saadut kuiva-ainepitoisuudet sekä menetelmien kuiva-ainepitoisuuksien erotukset. Taulukkoon on merkitty tuloksista laskettu korjaustekijä, sen keskihajonta, suhteellinen keskihajonta sekä halogeenianalysaattoriin punnitut näytemäärät. Muiden AKD-liimojen vastaavat tulokset ovat liitteessä 5.

TAULUKKO 7. Tuotteen D kuiva-ainepitoisuudet uunilla ja halogeenikosteusanalyysaattorilla I, tulosten erotukset, korjaustekijä, keskihajonta, suhteellinen keskihajonta sekä näytemäärät

Tuote D erä	Uuni TS ka. (%)	näyte (g)	Halogeeni I TS (%)	erotus (%-yks)
1	18,78	2,519	18,66	0,12
2	18,82	2,542	18,80	0,02
3	18,90	2,515	18,89	0,01
4	18,85	2,631	18,78	0,07
5	18,88	2,547	18,85	0,03
6	18,87	2,534	18,82	0,05
7	18,84	2,640	18,75	0,09
8	18,90	2,598	18,82	0,08
9	18,80	2,532	18,80	0,00
10	18,86	2,513	18,74	0,12
Korjaustekijä (%-yks)				0,06
STD (%-yks)				0,04
RSD (%)				66,7

Kuviossa 5 on esitetty AKD-liiman D uunimenetelmällä ja halogeenikosteusanalyysaattorilla I saatujen kuiva-ainepitoisuuksien erotusten vaihtelu kymmenellä eränäytteellä. Loput AKD-liimojen määritysten kuvaajat ovat liitteessä 5.



KUVIO 5. Tuotteen D uunimenetelmän ja halogeenikosteusanalyysaattorin kuiva-ainepitoisuuksien erotukset kymmenellä eränäytteellä laitteella I.

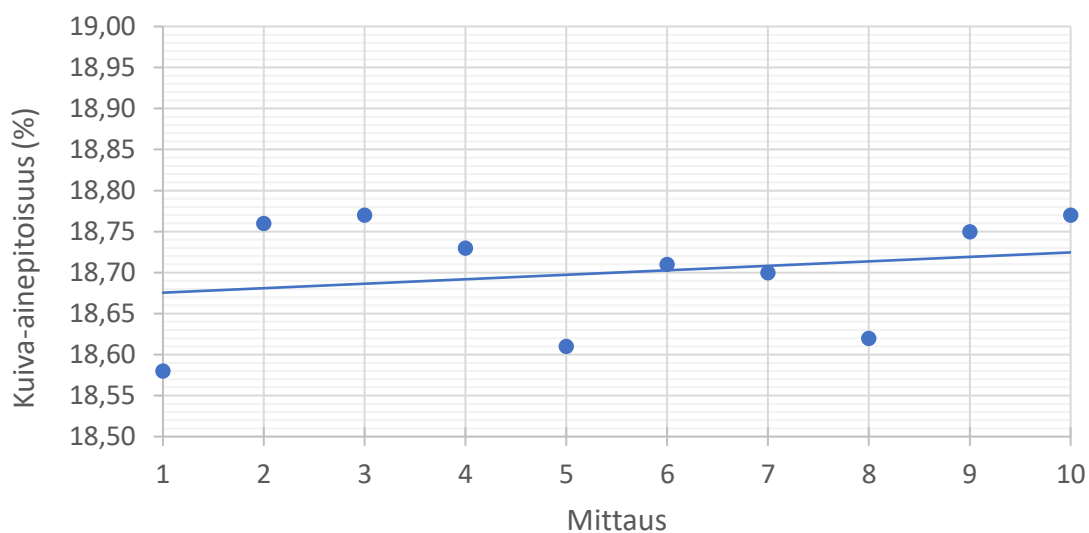
5.4 Toistettavuuskokeiden tulokset

Tuotteiden B, D, G ja H toistettavuuskokeiden tulokset halogeenikosteusanalysointoreilla I, II ja III ovat taulukossa 8. Tulokset on saatu suorittamalla kymmenen peräkkäistä kuiva-ainepitoisuusmäärittystä kunkin tuotteen yhdellä eränäytteellä. Taulukkoon on laskettu saaduista kuiva-ainepitoisuuksista keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat. Halogeenilla 2 g:n näytepainolla tulisi olla noin 0,1 % toistettavuus (General Method for Halogen Total Solids 2011). Toistettavuuskokeissa käytettävien tuotteiden näytepainot ovat 2,5 g lukuun ottamatta tuotetta H, jonka näytepaino halogeenikosteusanalysointoreilla on 2,0 g.

TAULUKKO 8. Toistettavuuskokeiden tulokset tuotteille B, D, G ja H halogeenikosteusanalysointoreilla I, II ja III kymmenenä rinnakkaismäärittämisinä

Tuote Mittaus	Halogeeni I		Halogeeni II		Halogeeni III	
	D TS (%)	G TS (%)	B TS (%)	G TS (%)	B TS (%)	H TS (%)
1	18,58	26,88	37,04	27,17	37,04	25,80
2	18,76	26,90	37,09	27,21	37,13	25,89
3	18,77	26,91	37,10	27,18	37,20	26,00
4	18,73	26,89	37,11	27,22	37,00	25,93
5	18,61	26,91	37,06	27,14	37,13	26,02
6	18,71	26,88	37,13	27,15	37,12	26,02
7	18,70	26,97	37,14	27,17	37,03	25,97
8	18,62	26,90	37,06	27,31	37,12	26,01
9	18,75	27,00	37,11	27,26	37,10	25,95
10	18,77	27,02	37,09	27,36	37,13	26,09
TS ka. (%)	18,70	26,93	37,09	27,22	37,10	25,97
STD (%)	0,07	0,05	0,03	0,07	0,06	0,08
RSD (%)	0,38	0,19	0,09	0,27	0,16	0,31

Kuviossa 6 on esitetty AKD-liiman D toistomittauksissa saadut tulokset halogeenikosteusanalysointoreilla I.



KUVIO 6. Halogeenikosteusanalyssaattorilla I tehty kuiva-ainepitoisuuden toistomittaus tuotteella D

Kuviosta nähdään kymmenen toistomittauksen tuloksena saatuun kuiva-ainepitoisuuksien vaihtelu. Loput toistomittausten tuloksista muodostetut kuviot ovat liitteessä 6.

6 POHDINTA

Työn tavoitteena oli selvittää mahdollisimman hyvin uunimenetelmää vastaavat kuivausohjelmat sekä määrittää niiden korjaustekijät kolmelle halogeenikosteusanalysointorille kolmen märkälujaliiman ja viiden AKD-liiman kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä varten. Työn tavoite saavutettiin. Työn tuloksena saadut halogeenikosteusanalysointoreiden kuivausohjelmat tuotteille A–H ja niiden korjaustekijät on otettu käyttöön Solenis Finland Oy:n laadunvalvontalaboratoriossa. Tavoitteena oli myös päivittää halogeenikosteusanalysointoreiden kuivausohjelmat, koota taulukko kaikista käytetyistä kuivausohjelmista sekä laatia kuivausohjelmien korjaustekijälistat. Myös nämä tavoitteet saavutettiin.

Prosessikemikaalin kuiva-ainepitoisuuden määrittämisessä uunimenetelmällä ilmenneiden ongelmien vuoksi sille ei saatu työn aikataulun puitteissa määritettyä sopivaa halogeenikosteusanalysointorin kuivausohjelmaa. Uunimenetelmän rinnakkaisnäytteiden tulokset poikkesivat toisistaan eivätkä tulokset olleet toistettavia. Eroa rinnakkaisten näytteiden tulosten välillä oli keskimäärin 0,25 %-yksikköä, mikä ylittää sallitun vaihtelun rajan 0,1 %-yksikköä. Koska uunimenetelmällä ei saatu tarpeeksi luotettavia tuloksia, ei halogeenimenetelmälle ollut vertailukohtaa. Ongelmien takia prosessikemikaalin kuiva-ainepitoisuuden määrittämisohjelma halogeenikosteusanalysointorille jäi työssä tekemättä.

Työn tuloksena saadut halogeenikosteusanalysointoreiden kuivausohjelmat ovat pääosin samanlaisia jo käytössä olevien vastaavanlaisten tuotteiden kuivausohjelmien kanssa. Työn tulokset vahvistavat, että jo käytössä olevat ohjelmat toimivat. Samat kuiva-ainepitoisuuden määrittämisohjelmat toimivat pääosin kaikilla kolmella halogeenikosteusanalysointorilla antaen kuitenkin toisistaan poikkeavat korjaustekijät. Näytemäärällä, lämpötilaohjelmalla, kuivausajalla ja pysäytyskriteerillä oletetustikin havaittiin olevan suuri merkitys halogeenikosteusanalysointorimäärittäysten tuloksiin.

Työn tuloksena saadut halogeenikosteusanalysointoreiden kuivausohjelmat ovat kestoltaan uunimenetelmää merkittävästi nopeampia kestäen noin 4–10 minuuttia uunimenetelmän kestäessä märkälujaliimoilla 55 minuuttia ja AKD-liimoilla 26

minuuttia. Uunimenetelmän korvaaminen halogeenikosteusanalysaattorilla kuiva-ainepitoisuusmäärityksissä helpottaa ja nopeuttaa laadunvalvontalaboratorion työtehtäviä jättäen erilliset punnitukset ja uunien käytön pois. Halogeenikosteusanalysaattori laskee kuiva-ainepitoisuuden valmiiksi sekä tallentaa tulokset automaattisesti tai tulostaa raportin.

Uunimenetelmällä kahtena rinnakkaismäärityksenä suoritettujen kuiva-ainepitoisuusmääritysten tulokset märkäluja- ja AKD-liimoilla olivat sallitun vaihtelun sisällä. Rinnakkaismääritykset eivät poikenneet standardin SFS-EN ISO 3251:2019 mukaista 2 %:a keskiarvostaan. Rinnakkaismääritysten suhteellinen keskihajonta oli selkeästi alle 1,2 %. Tuotteen F kahdeksannen eränäytteen tulos hylättiin poikkeavana, eikä sitä huomioitu korjaustekijän määrityksessä. Uunimenetelmän toistettavuutta ei työssä testattu, mikä olisi ollut hyödyllistä menetelmien vertailun vuoksi. Kuten oletuksena oli, saman tuotteen eri tuotantoerien kuiva-ainepitoisuudet vaihtelevat hieman. Tästä syystä määritykset tehtiin tuotteen kymmenen tuotantoerän eränäytteillä, jolloin saadaan keskivertotulos kyseiselle tuotteelle. Kaikki uunimenetelmällä saadut kuiva-ainepitoisuudet pysyivät tuotteille annettujen taulukossa 1 olevien minimi- ja maksimiarvojen sisällä.

Uunimenetelmällä saatuihin kuiva-ainepitoisuuksiin on voinut tulla heittoa näytteen punnitusvaiheissa. Virhe on voinut tulla ennen kuivausta pipetoinnin aikaisen haihtumisen takia tai kuivauksen jälkeen kuivausjäännöksen imiessä kosteutta huoneilmasta itseensä. Punnitukset pyrittiin suorittamaan huolellisesti, mutta nopeasti. Uunimenetelmässä käytetty konvektiolämpökaappi ei ole tarkin vaihtoehto tehokkaan ilmankierron puuttuessa ja hitaan lämmöntasauksen vuoksi, mutta oli tulosten perusteella käyttötarkoitukseen sopiva (Nielsen 2017a, 263). Prosessikemikaalin uunimenetelmän ongelmat saattoivat johtua kalvon muodostumisesta tai tuntemattomista reaktioista kuivauksen aikana, kuten mahdollisesta lämpöhajoamisesta tai kuivauksen aikaisesta konsentroitumisesta (Pielichowski & Njugna 2005, 1; Nielsen 2017a, 259–262).

Eri halogeenikosteusanalysaattoreiden antamien kuiva-ainepitoisuusmääritysten tulosten välillä oli eroja. Parhaiten uunimenetelmää vastaavat kuivausohjelmat olivat pääosin samat kaikilla analysaattoreilla, mutta korjaustekijöissä oli pientä

vaihtelua kuten nähdään tuloskoontitaulukosta (taulukko 9). Esimerkiksi AKD-liimalle G korjaustekijäksi halogeenikosteusanalyssaattorille I saatiin -0,06 %-yks, kun puolestaan halogeenikosteusanalyssaattorille II korjaustekijäksi samalle tuotteelle saatiin -0,37 %-yks. Korjaustekijän muodostavan uuni- ja kosteusanalyssaattorimenetelmien tulosten erotusten keskihajonnat olivat välillä 0,02–0,10 %-yks. Tämän takia korjaustekijöiden suhteelliset keskihajonnat olivat erittäin suuria. Tuloksia voidaan kuitenkin pitää kohtuullisina koska kuiva-ainepitoisuudet ilmoitetaan vain yhden desimaalin tarkkuudella (General Method for Halogen Total Solids 2011).

TAULUKKO 9. Kokoomataulukko halogeenikosteusanalyssaattoreiden kuivausohjelmien korjaustekijöistä ja toistettavuuskokeiden tuloksista

Tuote	Halog.	Korjaustekijä			Toistettavuus	
		kt (%-yks)	STD (%-yks)	RSD (%)	STD (%)	RSD (%)
A	II	-0,03	0,05	166,7	-	-
	III	-0,02	0,02	100,0	-	-
B	II	0,03	0,08	266,7	0,03	0,09
	III	0,03	0,08	266,7	0,06	0,16
C	II	0,02	0,05	250,0	-	-
	III	0,03	0,07	233,3	-	-
D	I	0,06	0,04	66,7	0,07	0,38
E	III	-0,21	0,04	19,0	-	-
F	III	-0,06	0,03	50,0	-	-
G	I	-0,06	0,10	166,7	0,05	0,19
	II	-0,37	0,08	21,6	0,07	0,27
H	III	-0,14	0,10	71,4	0,08	0,31

Toistettavuuskokeet suoritettiin tuotteille B, D, G ja H, jotka ovat yleisimmin halogeenikosteusanalyssaattoreilla testattavia tuotteita laadunvalvontalaboratoriossa. Toistettavuuskokeilla saadut suhteelliset keskihajonnat poikkeavat laitevalmistajan ilmoittamista toistettavuuksista, jotka ovat Excellence Plus HX204:llä (II ja III) 0,05 % 2 g:n näytteellä ja HR73-P:llä (I) 0,2 % 1 g:n näytteellä. Näytteen G toistettavuus halogeenilla I oli 0,19 %, kuten nähdään taulukosta 9. Näytekoon ollessa testissä suurempi kuin laitevalmistajan vertailukohta, jää saatu tulos näin ollen laitevalmistajan ilmoittamaa toistettavuutta huonommaksi, koska näytekoon kasvaessa toistettavuuden tulisi parantua (Nielsen 2017a, 265).

Korjaustekijöiden keskihajontojen sekä toistettavuuden heikkojen tulosten takana voi olla useampi syy. Halogeenikosteusanalysointilaitteissa käytettyjä punnitusastioita sekä lasikuitupapereita ei laboratorioissa kuivata eikä säilytetä eksikaattorissa. Tämä on todennäköisesti suurin syy vaihteleviin tuloksiin. Halogeenikosteusanalysointilaitteilla tehdyissä mittauksissa heittoa on voinut tulla myös epätaisisesta pipetoinnista näytemäärän hieman vaihdellessa. Parannusehdotuksena halogeenikosteusanalysointilaitteilla suoritettavissa kuiva-ainemäärityksissä tulisi käyttää kuivattuja ja eksikaattorissa säilytettyjä punnitusastioita sekä lasikuitupapereita (Nielsen 2017a, 263; General Method for Halogen Total Solids 2011.)

Tuotteiden A–H uuni- ja halogeenikosteusanalysointilaitteiden avulla saatujen kuiva-ainepitoisuuksien erotuksista muodostetuista kuvioista 4 ja 5 sekä liitteiden 4 ja 5 kuvioista 7–12 nähdään erotuksen hieman kasvavan ja kuvaajan nousevan ensimmäisen ja viimeisen määrittämisen välillä keskimäärin. Tällöin halogeenikosteusanalysointilaitteen antama kuiva-ainepitoisuus on pienentynyt. Ilmiö voi johtua laitteen kuumenemisesta, jonka takia näytteestä on haihtunut enemmän kosteutta. Halogeenikosteusanalysointilaitteita suositellaan lämmitettävän ennen määrittämistä, jos se on ollut pitkään käyttämättömänä sekä laitteen tulee jäähtyä tarpeeksi määrittämisen välillä (Mettler Toledo Excellence Plus... 2019, 59). Laskevissa kuvaajissa määrittämiset on suoritettu aloittaen erästä 10 edeten erään 1. Sama kehitys on nähtävissä toistettavuuskokeiden tuloksista muodostetuissa kuvioissa 13–17 liitteessä 6.

Tulosten luotettavuus ja tarkkuus ovat toimeksiantajan mukaan tarkoituksenmukaisella tasolla (Eloniemi 2020). Menetelmä on tarkoitettu laadunvalvontaan ja kuiva-ainepitoisuudet ilmoitetaan yhden desimaalin tarkkuudella. Analyysin nopeuden ja tarkkuuden välillä joudutaan usein tekemään kompromissi (General Method for Halogen Total Solids 2011). Laadunvalvonnassa kuiva-ainepitoisuusmäärittämisellä testataan sekä vertaillaan eri tuotantoerien näytteitä, eikä mittauksilla ole tarkoitus saada absoluuttisia kuiva-ainepitoisuuksia (SFS-EN ISO 3251 2091). Määrittämiset suoritettiin Soleniksen työohjeiden mukaisesti ja määrittämisolosuhteet sekä työskentely pyrittiin pitämään mahdollisimman tasalaatuisena. Halogeenikosteusanalysointilaitteiden ja uunimenetelmän luotettavuus testataan laa-

dunvalvontalaboratoriossa viikoittain suorittamalla kuiva-ainepitoisuusmääritykset kontrollinäytteillä (General Method for Halogen Total Solids 2011). Työn aikana ei havaittu poikkeamia kontrollinäytteiden tuloksissa.

Kuten märkälujja- ja AKD-liimojen prosessikaavioista (kuviot 1 ja 3) nähdään, paperikemikaaleihin lisätään vettä valmistusprosessin eri vaiheissa. Vettä lisätään myös lopputuotteeseen paperivalmistusprosessiin parhaiten sopivan kuiva-ainepitoisuuden saavuttamiseksi (Bajpai 2015, 93). Sopivan laimennoksen valmistamiseksi tuotteen kuiva-ainepitoisuus tulee tietää. Halogeenikosteusanalysaattori soveltuu hyvin paperikemikaalien laadun tarkkailuun koska kuiva-ainepitoisuus saadaan määritettyä laitteella nopeasti, helposti ja tarkoitukseen sopivalla tarkkuudella. Nopeat kuiva-ainepitoisuuden määritysmenetelmät mahdollistavat prosessinaikaisen määrittämisen, jonka ansiosta tuotteen kosteuspitoisuutta voidaan muokata valmistusvaiheessa. Kemikaalin tuotantoprosessin eri vaiheiden välituotteille tulee erikseen määrittää sopiva halogeenikosteusanalysaattorin kuivausohjelma. Kuiva-ainemäärityksillä taataan tuotteiden tasalaatuisuus. (Nielsen 2017a, 265.)

Työtä on tulevaisuudessa mahdollista jatkaa määrittämällä prosessikemikaalille K uunimenetelmää vastaavat kuiva-ainepitoisuuden määrittämisohjelmat halogeenikosteusanalysaattoreille. Tätä varten prosessikemikaalin uunimenetelmää tulisi kehittää. Kehittämisessä voitaisiin testata standardin SFS-EN ISO 3251:2019 mukaista kuivausmenetelmää. Standardin mukaan erittäin viskooseja näytteitä voi metallilangalla levittää näyteastian pohjalle tai se voidaan laimentaa sopivalla liuottimella, jolloin ehkäistään haihtumista estävän kalvon muodostumista näytteen pintaan. Kalvon muodostumista voidaan ehkäistä myös hiekkamenetelmällä, jossa näyte sekoitetaan puhtaaseen ja kuivattuun hiekkaan ennen kuivaamista (Nielsen 2017a, 90). Myös hiekkamenetelmää voitaisiin testata sopivan uunimenetelmän löytämiseksi prosessikemikaalin kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä varten.

Koska työn tuloksena saadut kuivausohjelmat ovat tehty tuotantoprosessin lopputuotteille, olisi työtä on mahdollista jatkaa kehittämällä kuiva-ainepitoisuuden määrittämisohjelmat paperinkemikaalien tuotantoprosessien eri vaiheisiin. Solenis

Finland Oy:llä valmistuu myös uusia tuotteita, joille tarvitaan halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuiva-ainepitoisuuden määrittäsohjelmat. Tulevissa töissä pystytään hyödyntämään tässä työssä tehtyjä havaintoja esimerkiksi säilyttämällä näytteiden punnitusastiat ja lasikuitupaperit eksikaattorissa sekä lämmittämällä ja jäähdyttämällä halogeenikosteusanalysointilaitteiden määrittäsohjelmien välillä.

LÄHTEET

Alén R. 2007. Papermaking Science and Technology. 2nd Edition. Jyväskylä: Gummerus Oy.

Analyysimittaukset. 1981. Suomen Sääätöteknillinen Seura Ry. Helsinki: Insinöörityö Oy.

Bajpai, P. 2015. Pulp and paper industry: Chemicals. Amsterdam, Netherlands: Elsevier.

Drying Oven Method vs. Halogen Moisture Analyzer. 2015. Mettler Toledo. [pdf-tiedosto]. Luettu 20.8.2019. https://www.mt.com/us/en/home/library/white-papers/laboratory-weighing/Drying_Oven_vs_Halogen_Moisture_Analyzer.html

Ek, M., Gellestedt G., & Henriksson G. 2009. Paper chemistry and technology. Göttingen, Germany: Walter de Gruyter GmbH and Co.

Eloniemi R. Quality Control Supervisor. 2020. Haastattelu 8.2.2020. Haastattelija Heiskanen K. Tampere. Solenis Finland Oy.

Fifield F.W. & Kealey D. 2000. Principles and Practice of Analytical Chemistry. 5th Edition. Oxford: Blackwell Science Ltd.

General Method for Halogen Total Solids. 2011. Solenis. SAP-tiedosto. Julkaisematon. Tulostettu 20.8.2019.

Hagiopol, C. & Johnson, J. W. 2012. Chemistry of modern papermaking. Boca Raton, FL: CRC.

Heating and Drying Ovens. 2017. ThermoFischer Scientific. [pdf-tiedosto]. Luettu 20.12.2019. https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LED/brochures/BRCTHTOVN_NA1217%20final.pdf

Higson, S. 2003. Analytical chemistry. Oxford: New York: Oxford University Press.

Kymene™ Wet-Strength Resin Innovations. 2014. Solenis. [pdf-tiedosto]. Luettu 10.8.2019. <https://solenis.com/application/files/2615/2425/5610/sol3366-01KymeneBro-SpreadsD13c.pdf>

Käyttöturvallisuustiedotteet tuotteet A-K. 2018. Solenis. [pdf-tiedosto]. Luettu 12.11.2019.

Mettler Toledo Moisture Analyzer Excellence Plus HX204. 2019. Käyttöohje. [pdf-tiedosto]. Luettu 19.11.2019. https://www.mt.com/dam/non-indexed/po/labtec/05_Moisture_Analyzer/01_Operating_Instructions/HX204/RM_HX204_EN.pdf

Mettler Toledo Moisture Analyzer HR73-P. 2001. Käyttöohje. [pdf-tiedosto]. Luettu 19.11.2019. https://www.msschippers.com/INTER-SHOP/rest/WFS/Schippers-EX-Site/-;loc=en_US/content?inter-nalurl=Schippers%3A%2Fproducts%2F43%2F4309772%2Fmanuals%2F4309772_EN_manual_706011.pdf

Morris A. 2001. Measurement & Instrumentation Principles. Bodmin, Cornwall: MPG Books Ltd.

Nielsen S. 2017a. Food Analysis. 5. painos. Springer International Publishing.

Nielsen S. 2017b. Food Analysis Laboratory Manual. 3. painos. Springer International Publishing.

Pielichowski, K. & Njuguna, J. 2005. Thermal degradation of polymeric materials. Shawbury: Rapra Technology.

Product Data. 2018. Tuoteselosteet A–K. Solenis. [pdf-tiedosto]. Luettu 2.12.2019.

SFS-EN ISO 3251. 2019. Paints, varnishes and plastics. Determination of non-volatile-matter content. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. [pdf-tiedosto]. Luettu 13.6.2019. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online-sfs-fi.libproxy.tuni.fi/fi/index/hakutulos.html.stx>

Sizing Agents. 2019. Solenis. [www-sivu]. Luettu 24.11.2019. <https://solenis.com/en/solutions/pulp-paper-solutions/sizing-agents/>

Sizing and printability technology. 2015. Solenis. [pdf-tiedosto]. Julkaistu 06.01.2015. [esite]. Luettu 24.11.2019. <https://solenis.com/application/files/7414/7448/5132/SizingPrintabilitySolutions.pdf>

Solenis Finland Oy tuotevalikoima. 2014. Luotettavat ratkaisut mittavat tulokset. [pdf-tiedosto]. Luettu 8.8.2019. <https://solenis.com/application/files/6014/6852/0428/Product-Portfolio-Finnish.pdf>

Solenis. 2020. Industries. [www-sivu]. Luettu 10.4.2020. <https://solenis.com/en/>

Solenis Finland Oy. Tuotannon prosessikaavio. 2019. Yritysesittelymateriaali

Tuotetiedot. 2019. Solenis. [excel-tiedosto]. Julkaisematon. Luettu 20.8.2019.

Työohje 1. 2019. Märkälujaliiman kuiva-ainemääritys uunimenetelmällä. Solenis. Tulostettu 13.6.2019.

Työohje 2. 2019. AKD-liiman kuiva-ainemääritys uunimenetelmällä. Solenis. Tulostettu 13.6.2019.

Työohje 3. 2018. Prosessikemikaalin kuiva-ainemääritys uunimenetelmällä. Solenis. Luettu 13.6.2019.

LIITTEET

Liite 1. Halogeenikosteusanalysointilaitteiden kuivausohjelmien kokoomataulukko

HALOGEENIN METODIT*				päivitetty 11/2019 KH
XXX		Q116	Q072	Q115
xxx	erä	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 4	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 3	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 4
	vesikorjaus	3,0 g, standard, 150 °C, 15 min		3,0 g, standard, 150 °C, 15 min
	vesifaasi	1,0 g, standard, 140 °C, 10 min		1,0 g, standard, 140 °C, 10 min
xxx	erä	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 4	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 3	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 4
xxx	erä	2,5 g, gentle, 140 °C, ramp 3 min, 2		2,5 g, gentle, 140 °C, ramp 3 min, 2
xxx	erä	2,5 g, gentle, 140 °C, ramp 3 min, 2	2,5 g, gentle, 140 °C, ramp 3 min, 2	2,5 g, gentle, 140 °C, ramp 3 min, 2
	vesikorjaus	3,0 g, standard, 140 °C, 10 min		3,0 g, standard, 140 °C, 10 min
xxx	erä	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 3	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 3	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 3
	vesikorjaus	3,0 g, standard, 150 °C, 15 min		3,0 g, standard, 150 °C, 15 min
	vesifaasi	1,0 g, standard, 140 °C, 10 min		1,0 g, standard, 140 °C, 10 min
xxx	erä	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 3	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 3	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 4
xxx	erä	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 4	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 3	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 4
xxx	erä	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 5	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 5	2,5 g, gentle, 150 °C, ramp 3 min, 4
	vesikorjaus	3,0 g, standard, 150 °C, 15 min		3,0 g, standard, 150 °C, 15 min
	vesifaasi	1,0 g, standard, 140 °C, 10 min		1,0 g, standard, 140 °C, 10 min
xxx	erä	2,5 g, gentle, 140 °C, ramp 3 min, 4	2,5 g, gentle, 140 °C, ramp 3 min, 2	2,5 g, gentle, 140 °C, ramp 3 min, 4
	vesikorjaus	3,0 g, standard, 140 °C, 10 min		3,0 g, standard, 140 °C, 10 min
	välinäyte	1,5 g, gentle, 140 °C, ramp 3 min, 2		1,5 g, gentle, 140 °C, ramp 3 min, 2
xxx	erä	2,0 g, rapid, 150 °C, 3	2,0 g, rapid, 150 °C, 3	2,0 g, rapid, 150 °C, 3
	vesikorjaus	3,0 g, standard, 150 °C, 12 min		3,0 g, standard, 150 °C, 12 min
	välinäyte	2,0 g, standard, 140 °C, 8 min		2,0 g, standard, 140 °C, 8 min
xxx	erä			2,0 g, gentle, 150 °C, ramp 5 min, 5
xxx	erä			
XXX		Q116	Q072	Q115
xxx	erä	3,0 g, standard, 150 °C, 10 min	3,0 g, standard, 150 °C, 10 min	3,0 g, standard, 150 °C, 10 min
	vesikorjaus	3,0 g, standard, 150 °C, 15 min	3,0 g, standard, 140 °C, 13 min	3,0 g, standard, 150 °C, 15 min
xxx	erä	2,0 g, gentle, 130 °C, ramp 3 min, 4	2,0 g, gentle, ramp 3 min, 100 °C, 4	2,0 g, gentle, 130 °C, ramp 3 min, 4
	vesikorjaus	2,0 g, gentle, 130 °C, ramp 3 min, 4	2,0 g, gentle, ramp 3 min, 100 °C, 4	2,0 g, gentle, 130 °C, ramp 3 min, 4
xxx	erä	2,0 g, gentle, 130 °C, ramp 3 min, 4	2,0 g, gentle, ramp 3 min, 100 °C, 4	2,0 g, gentle, 130 °C, ramp 3 min, 4
	vesikorjaus	2,0 g, gentle, 130 °C, ramp 3 min, 4	2,0 g, gentle, ramp 3 min, 100 °C, 4	2,0 g, gentle, 130 °C, ramp 3 min, 4
XXX		Q116	Q072	Q115
xxx		3,0 g, standard, 130 °C, 2		3,0 g, standard, 130 °C, 2
xxx		2,0 g, standard, 150 °C, 3		2,0 g, standard, 150 °C, 3
xxx		2,0 g, standard, 150 °C, 3		2,0 g, standard, 150 °C, 3
xxx		3,0 g, standard, 130 °C, 2		3,0 g, standard, 130 °C, 2
xxx		3,0 g, standard, 130 °C, 2		3,0 g, standard, 130 °C, 2
XXX		Q116	Q072	Q115
xxx		1,0 g, standard, 135 °C, 10 min	1,0 g, standard, 105 °C, 14 min	1,0 g, standard, 135 °C, 14 min
xxx		1,0 g, standard, 155 °C, 5	1,0 g, standard, 135 °C, 3	1,0 g, standard, 155 °C, 5
xxx		1,0 g, standard, 155 °C, 5	1,0 g, standard, 135 °C, 3	1,0 g, standard, 155 °C, 5
xxx		3,0 g, standard, 130 °C, 2	3,0 g, standard, 130 °C, 2	3,0 g, standard, 130 °C, 2
xxx		3,0 g, gentle, ramp 3 min, 75 °C, 5	3,0 g, gentle, ramp 3 min, 75 °C, 5	3,0 g, gentle, ramp 3 min, 75 °C, 2
xxx		2,0 g, rapid, 150 °C, 3	2,0 g, rapid, 150 °C, 3	2,0 g, rapid, 150 °C, 3

Metodi*: näytemäärä, ohjelma, lämpötila, ramp, lopetuskriteeri/kesto

uusimetodi

xxx = tuote, muokattu alkuperäisestä

Liite 2. Halogeenikosteusanalyysaattoreiden kuivausohjelmien korjaustekijät

HALOGEENIEN KORJAUSTEKIJÄT		päivitetty 10/2019 KH		
XXX		Q116	Q072	Q115
xxx	erä	-0,21	0,10	-0,20
	vesikorjaus	-0,21		-0,15
	vesifaasi	0,18		0,17
xxx	erä	-0,15	0,11	-0,21
xxx	erä	-0,19		-0,18
xxx	erä	-0,11	0,06	
xxx	erä	-0,18	0,00	-0,19
	vesikorjaus	-0,13		-0,09
	vesifaasi	0,05		0,14
xxx	erä	-0,15	0,06	-0,06
xxx	erä	0,04	0,06	0,11
xxx	erä	-0,37	-0,06	-0,40
	vesikorjaus	-0,36		-0,35
	vesifaasi	0,15		0,29
xxx	erä	-0,16	0,15	-0,16
xxx	erä	-0,12	0,01	-0,14
xxx	erä			
xxx	erä			
XXX		Q116	Q072	Q115
xxx	erä	-0,06	0,10	-0,01
	vesikorjaus	-0,10		-0,03
xxx	erä	-0,04	0,21	-0,10
	vesikorjaus	0,00		
xxx	erä	-0,09	-0,14	-0,19
	vesikorjaus			
XXX		Q116	Q072	Q115
xxx		-0,03		-0,02
xxx		0,03		0,03
xxx		0,06		0,22
xxx		0,02		0,03
xxx		-0,03		-0,01
XXX		Q116	Q072	Q115
xxx		0,03	0,00	0,10
xxx		-0,36	0,00	-0,29
xxx		-0,38	0,00	-0,27
xxx		-0,10	0,18	-0,26

XXX = tuote, muokattu alkuperäisestä taulukosta

Liite 3. AKD-liiman G kuivausohjelman testaus halogeenikosteusanalysaattorilla

Laite	Kuivausohjelma	Ramp (min)	Lämpötila (°C)	Pys.krit.	Aika (min)	Massa (g)	TS (%)	Uuni TS (%)	Erotus (%-yks)
I	Step	-	150	3	-	2,501	27,03	26,81	-0,22
I	Timer	-	150	-	15	2,532	26,78	26,81	0,03
I	Rapid	-	150	4	-	2,485	27,08	26,81	-0,27
I	Gentle	3	150	3	-	2,610	27,01	26,81	-0,20
I	Gentle	3	150	4	-	2,504	26,92	26,81	-0,11
I	Gentle	3	150	5	-	2,557	26,79	26,81	0,02
I	Gentle	3	150	5	-	2,533	26,89	26,88	-0,01
II	Rapid	-	150	5	-	2,493	27,16	26,71	-0,45
II	Standard	-	150	-	16	2,527	27,07	26,71	-0,36
II	Standard	-	135	3	-	1,032	27,33	26,88	-0,45
II	Standard	-	135	5	-	0,992	27,22	26,76	-0,46
II	Standard	-	135	5	-	1,038	27,17	26,70	-0,47
II	Gentle	5	150	5	-	2,501	27,19	26,88	-0,31
II	Gentle	5	150	5	-	2,511	27,16	26,74	-0,42
II	Gentle	5	150	5	-	1,531	27,11	26,71	-0,40
II	Gentle	5	150	5	-	2,490	27,11	26,70	-0,41
II	Gentle	5	150	5	-	2,543	27,05	26,71	-0,34
II	Gentle	5	160	5	-	2,517	27,10	26,71	-0,39
II	Gentle	3	150	5	-	2,602	27,06	26,71	-0,35
II	Gentle	5	150	5	-	2,498	27,22	26,88	-0,34
II	Gentle	3	150	4	-	2,499	27,13	26,71	-0,42
II	Gentle	7	150	5	-	2,537	27,24	26,71	-0,53
II	Gentle	3	150	5	-	2,507	27,20	26,97	-0,23
II	Gentle	3	150	5	-	2,527	27,11	26,81	-0,30
III	Gentle	3	150	5	-	2,510	27,13	26,71	-0,42
III	Gentle	3	150	5	-	2,513	27,22	26,71	-0,51

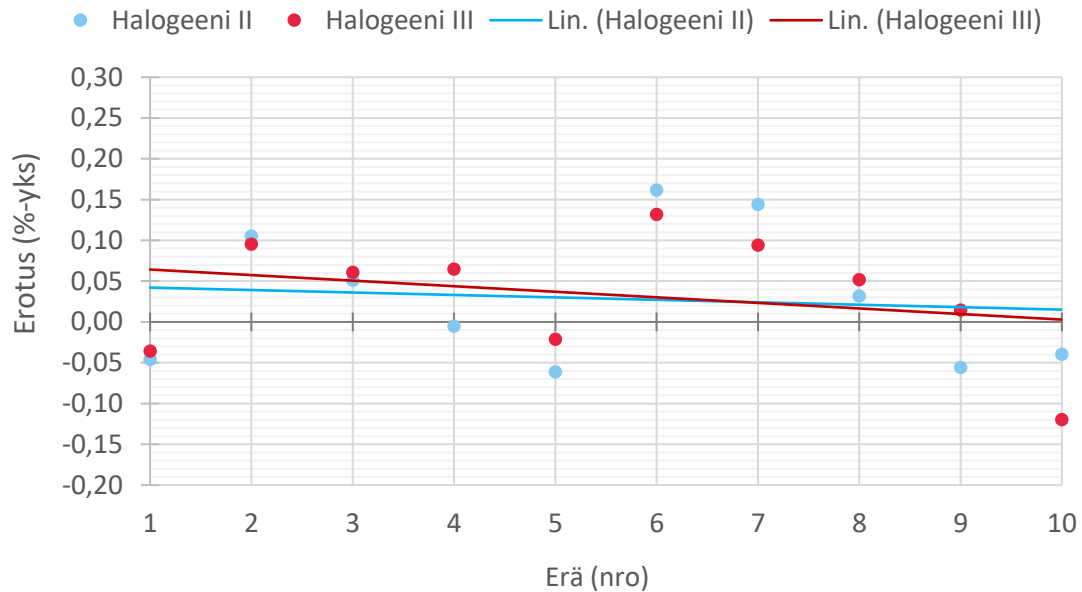
Liite 4. Märkälujaliimojen tulokset

1 (3)

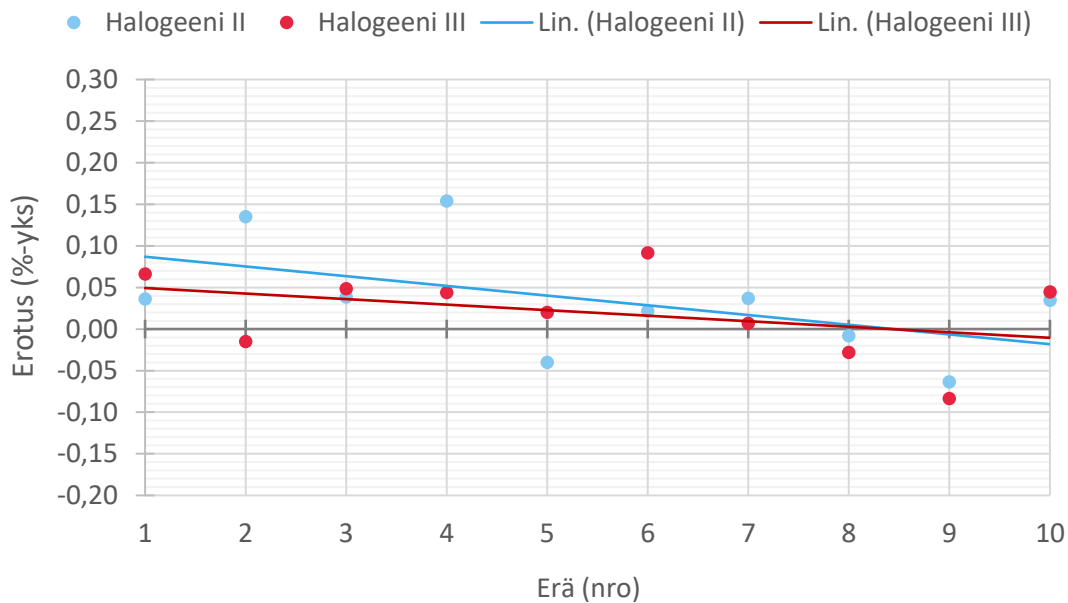
TAULUKKO 10. Tuotteen B kuiva-ainepitoisuuden tulokset uunilla ja halogeeni-kosteusanalysaattoreilla II ja III

Tuote B	Uuni							Halogeeni III			Halogeeni II			
	Erä (näyte)	astia (g)	näyte (g)	kuivattu (g)	TS (%)	TS ka. (%)	STD (%-yks)	RSD (%)	näyte (g)	TS (%)	kt (%-yks)	näyte (g)	TS (%)	kt (%-yks)
1(1)	0,9036	1,0340	1,2968	1,2968	38,03	37,99	0,05	0,12	2,003	38,04	-0,05	2,009	38,03	-0,04
1(2)	0,9052	1,0329	1,2973	1,2973	37,96									
2(1)	0,9034	1,4245	1,4417	1,4417	37,79	37,81	0,02	0,06	2,122	37,70	0,11	2,034	37,71	0,10
2(2)	0,9019	1,4304	1,4429	1,4429	37,82									
3(1)	0,9072	1,4082	1,4337	1,4337	37,39	37,41	0,03	0,09	2,018	37,36	0,05	2,032	37,35	0,06
3(2)	0,9066	1,4153	1,4364	1,4364	37,43									
4(1)	0,9161	1,4420	1,4570	1,4570	37,51	37,53	0,03	0,09	1,998	37,54	-0,01	2,007	37,47	0,06
4(2)	0,9154	1,4127	1,4460	1,4460	37,56									
5(1)	0,8942	1,4381	1,4255	1,4255	36,94	36,96	0,02	0,05	2,126	37,02	-0,06	2,020	36,98	-0,02
5(2)	0,9118	1,4132	1,4343	1,4343	36,97									
6(1)	0,8951	1,4265	1,4396	1,4396	38,17	38,18	0,02	0,04	2,007	38,02	0,16	2,034	38,05	0,13
6(2)	0,9178	1,4411	1,4682	1,4682	38,19									
7(1)	0,9164	1,4328	1,4605	1,4605	37,97	37,97	0,00	0,00	2,170	37,83	0,14	2,120	37,88	0,09
7(2)	0,9097	1,4073	1,4441	1,4441	37,97									
8(1)	0,9127	1,4129	1,4422	1,4422	37,48	37,49	0,02	0,06	2,085	37,46	0,03	2,019	37,44	0,05
8(2)	0,9125	1,4240	1,4466	1,4466	37,51									
9(1)	0,9046	1,4379	1,4500	1,4500	37,93	37,94	0,02	0,05	2,458	38,00	-0,06	2,362	37,93	0,01
9(2)	0,9104	1,4479	1,4600	1,4600	37,96									
10(1)	0,9031	1,4028	1,4219	1,4219	36,98	36,98	0,00	0,01	2,026	37,02	-0,04	2,078	37,10	-0,12
10(2)	0,9091	1,4360	1,4401	1,4401	36,98									
korjaustekijä ka. (%-yks)											0,03			0,03
STD (%-yks)											0,08			0,08
RSD (%)											266,70			266,70

2 (3)



KUVIO 7. Tuotteen B uunimenetelmän ja halogeenikosteusanalysointilaitteen kuiva-ainepitoisuuden erotus kymmenellä eränäytteellä laitteilla II ja III



KUVIO 8. Tuotteen C uunimenetelmän ja halogeenikosteusanalysointilaitteen kuiva-ainepitoisuuden erotus kymmenellä eränäytteellä laitteilla II ja III

TAULUKKO 11. Tuotteen C kuiva-ainepitoisuuden tulokset uunilla ja halogeeni-kosteusanalysaattoreilla II ja III

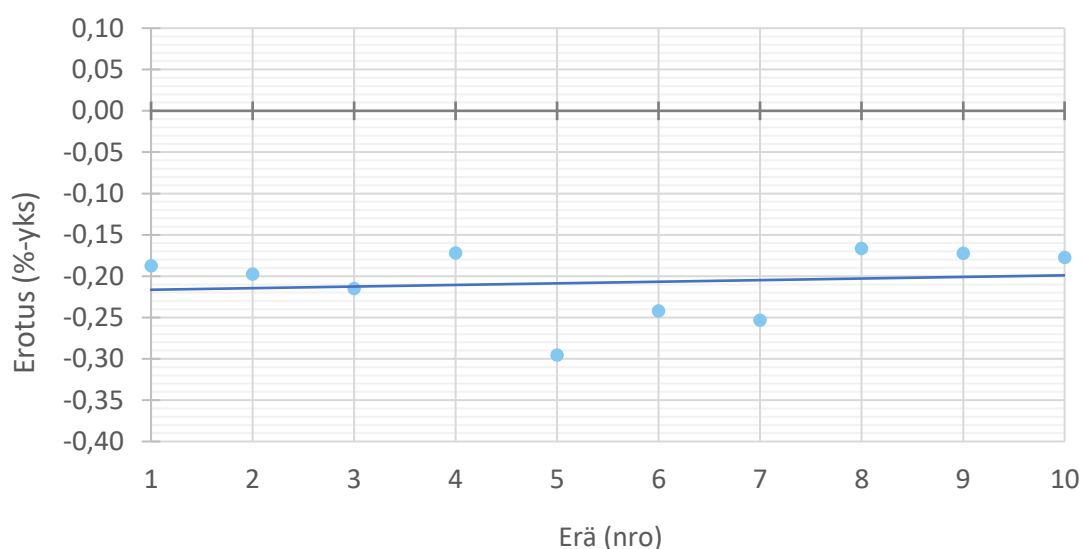
Tuote C	Uuni						Halogeeni III			Halogeeni II				
	Erä (näyte)	astia (g)	näyte (g)	kuivattu (g)	TS (%)	TS ka. (%)	STD (%-yks)	RSD (%)	näyte (g)	TS (%)	kt (%-yks)	näyte (g)	TS (%)	kt (%-yks)
	1(1)	0,9088	1,4168	1,1958	20,26	20,24	0,03	0,15	3,044	20,20	0,04	3,025	20,17	0,07
	1(2)	0,9008	1,4237	1,1886	20,21									
	2(1)	0,9050	1,4055	1,1896	20,25	20,24	0,01	0,03	3,118	20,11	0,13	3,016	20,26	-0,02
	2(2)	0,9056	1,4372	1,1965	20,24									
	3(1)	0,9051	1,4200	1,1927	20,25	20,26	0,01	0,03	3,062	20,22	0,04	2,999	20,21	0,05
	3(2)	0,8977	1,4060	1,1826	20,26									
	4(1)	0,9047	1,4262	1,1958	20,41	20,41	0,00	0,02	3,119	20,26	0,15	3,053	20,37	0,04
	4(2)	0,9026	1,4204	1,1926	20,42									
	5(1)	0,8993	1,4336	1,1904	20,31	20,33	0,03	0,17	2,989	20,37	-0,04	3,092	20,31	0,02
	5(2)	0,9059	1,4331	1,1976	20,35									
	6(1)	0,9142	1,4304	1,2048	20,32	20,30	0,02	0,10	3,096	20,28	0,02	3,008	20,21	0,09
	6(2)	0,9158	1,4221	1,2043	20,29									
	7(1)	0,9148	1,4261	1,2058	20,41	20,40	0,01	0,06	3,069	20,36	0,04	3,061	20,39	0,01
	7(2)	0,9149	1,4518	1,2109	20,39									
	8(1)	0,9141	1,4158	1,2016	20,31	20,31	0,01	0,04	3,086	20,32	-0,01	3,112	20,34	-0,03
	8(2)	0,9090	1,4323	1,2000	20,32									
	9(1)	0,9071	1,4164	1,1972	20,48	20,47	0,02	0,11	3,069	20,53	-0,06	2,997	20,55	-0,08
	9(2)	0,9080	1,4102	1,1964	20,45									
	10(1)	0,9096	1,4213	1,2030	20,64	20,64	0,00	0,01	3,004	20,61	0,03	3,068	20,60	0,04
	10(2)	0,9009	1,4313	1,1964	20,65									
	korjaustekijä ka. (%-yks)										0,03			0,02
	STD (%-yks)										0,07			0,05
	RSD (%)										233,3			250,0

Liite 5. AKD-liimojen tulokset

1 (5)

TAULUKKO 12. Tuotteen E kuiva-ainepitoisuuden tulokset uunilla ja halogeenikosteusanalysaattorilla III

Tuote E		Uuni						Halogeeni III		
Erä (näyte)	astia (g)	näyte (g)	kuivattu (g)	TS (%)	TS ka. (%)	STD (%-yks)	RSD (%)	näyte (g)	TS (%)	kt (%-yks)
1(1)	0,8834	1,0034	1,0996	21,55	21,55	0,01	0,04	2,530	21,74	-0,19
1(2)	0,8825	1,0627	1,1116	21,56						
2(1)	0,9049	1,0091	1,1208	21,40	21,44	0,07	0,31	2,528	21,64	-0,20
2(2)	0,9095	1,0065	1,1258	21,49						
3(1)	0,8968	1,0255	1,1178	21,55	21,56	0,01	0,03	2,517	21,77	-0,21
3(2)	0,9172	1,0413	1,1417	21,56						
4(1)	0,8992	1,0142	1,1181	21,58	21,60	0,02	0,10	2,536	21,77	-0,17
4(2)	0,8974	1,0216	1,1182	21,61						
5(1)	0,9012	1,0258	1,1266	21,97	22,01	0,06	0,27	2,528	22,31	-0,30
5(2)	0,8962	1,0038	1,1176	22,06						
6(1)	0,9072	1,0355	1,1322	21,73	21,77	0,06	0,26	2,513	22,01	-0,24
6(2)	0,9011	1,0345	1,1267	21,81						
7(1)	0,9000	1,0336	1,1232	21,59	21,61	0,02	0,08	2,516	21,86	-0,25
7(2)	0,8984	1,0213	1,1192	21,62						
8(1)	0,8967	1,0225	1,1186	21,70	21,71	0,02	0,08	2,504	21,88	-0,17
8(2)	0,9028	1,0163	1,1236	21,73						
9(1)	0,9008	1,0216	1,1222	21,67	21,68	0,01	0,04	2,517	21,85	-0,17
9(2)	0,8945	1,0109	1,1137	21,68						
10(1)	0,8963	1,0133	1,1160	21,68	21,67	0,01	0,06	2,526	21,85	-0,18
10(2)	0,9032	1,0109	1,1222	21,66						
korjaustekijä ka. (%-yks)										-0,21
STD (%-yks)										0,04
RSD (%)										19,0

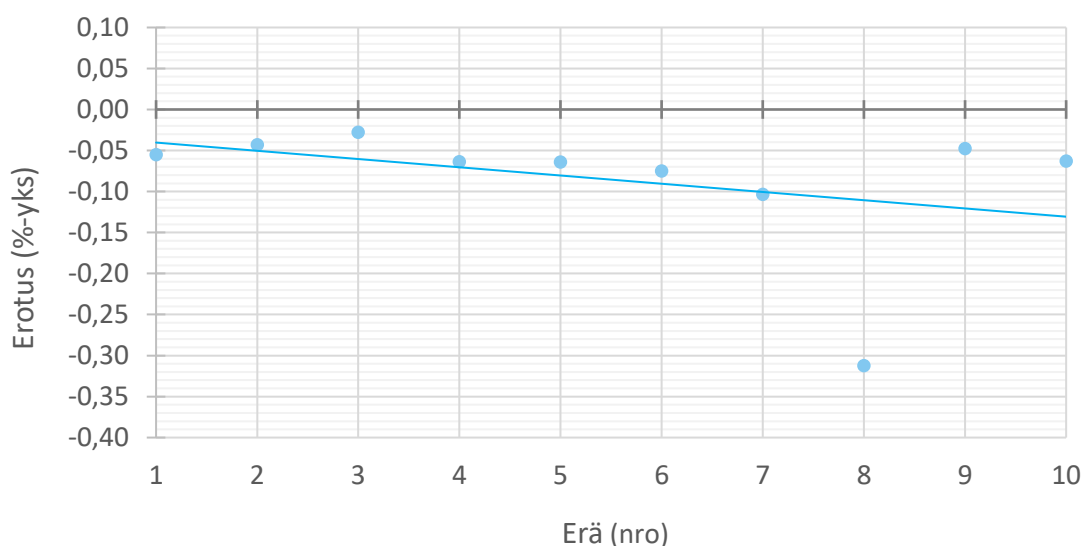


KUVIO 9. Tuotteen E uunimenetelmän ja halogeenikosteusanalysaattorin kuiva-ainepitoisuuden erotus kymmenellä eränäytteellä laitteella III

2 (5)

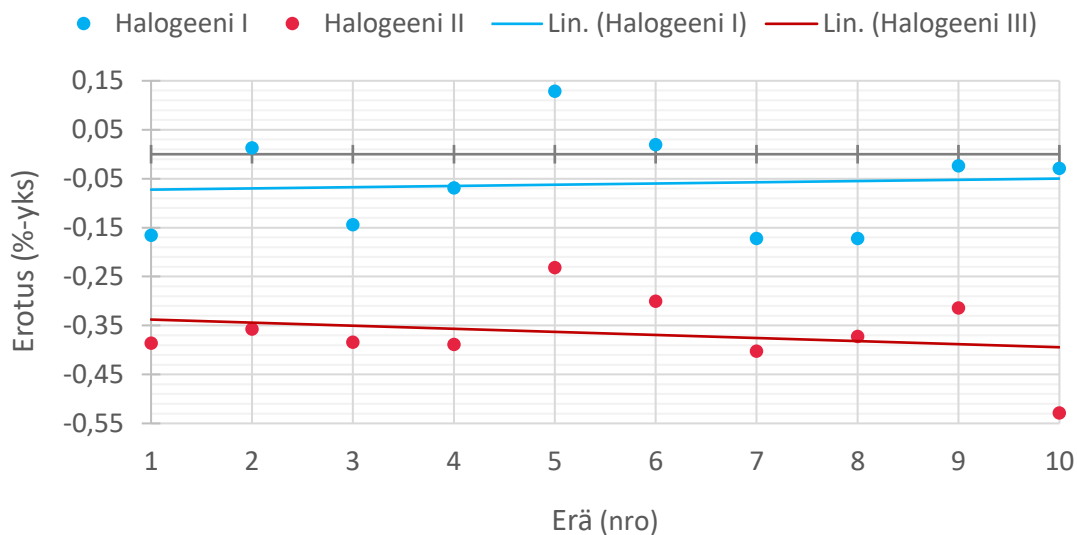
TAULUKKO 13. Tuotteen F kuiva-ainepitoisuudet uunilla ja halogeenikosteus-analyssaattorilla III, tulosten erotukset, keskihajonta ja korjaustekijä

Tuote F Erä (näyte)	Uuni							Halogeeni III		
	astia (g)	näyte (g)	kuivattu (g)	TS (%)	TS ka. (%)	STD (%-yks)	RSD (%)	näyte (g)	TS (%)	kt (%-yks)
1(1)	0,9173	1,0283	1,1486	22,49	22,49	0,00	0,01	2,506	22,55	-0,06
1(2)	0,8986	1,0255	1,1293	22,50						
2(1)	0,9042	1,0099	1,1308	22,44	22,44	0,00	0,00	2,509	22,48	-0,04
2(2)	0,9044	1,0318	1,1359	22,44						
3(1)	0,9000	1,0044	1,1262	22,52	22,52	0,00	0,01	2,510	22,55	-0,03
3(2)	0,8946	1,0922	1,1406	22,52						
4(1)	0,9049	1,0064	1,1301	22,38	22,38	0,00	0,00	2,500	22,44	-0,06
4(2)	0,8969	1,0471	1,1312	22,38						
5(1)	0,9033	1,0391	1,1385	22,63	22,66	0,03	0,13	2,535	22,72	-0,06
5(2)	0,9030	1,0147	1,1331	22,68						
6(1)	0,8995	1,0330	1,1301	22,32	22,34	0,03	0,14	2,534	22,42	-0,08
6(2)	0,8785	1,0252	1,1078	22,37						
7(1)	0,8827	1,0321	1,1118	22,20	22,20	0,00	0,01	2,493	22,30	-0,10
7(2)	0,8852	1,0349	1,1149	22,20						
8(1)	0,8895	1,0016	1,1112	22,13	22,07	0,09	0,43	2,507	22,38	-0,31
8(2)	0,8838	1,0436	1,1134	22,00						
9(1)	0,8851	1,0318	1,1142	22,20	22,17	0,04	0,20	2,493	22,22	-0,05
9(2)	0,8834	1,0194	1,1091	22,14						
10(1)	0,8813	1,0039	1,1041	22,19	22,21	0,02	0,09	2,506	22,27	-0,06
10(2)	0,8907	1,0229	1,1180	22,22						
korjaustekijä ka. (%-yks)										-0,06
STD (%-yks)										0,03
RSD (%)										50,0

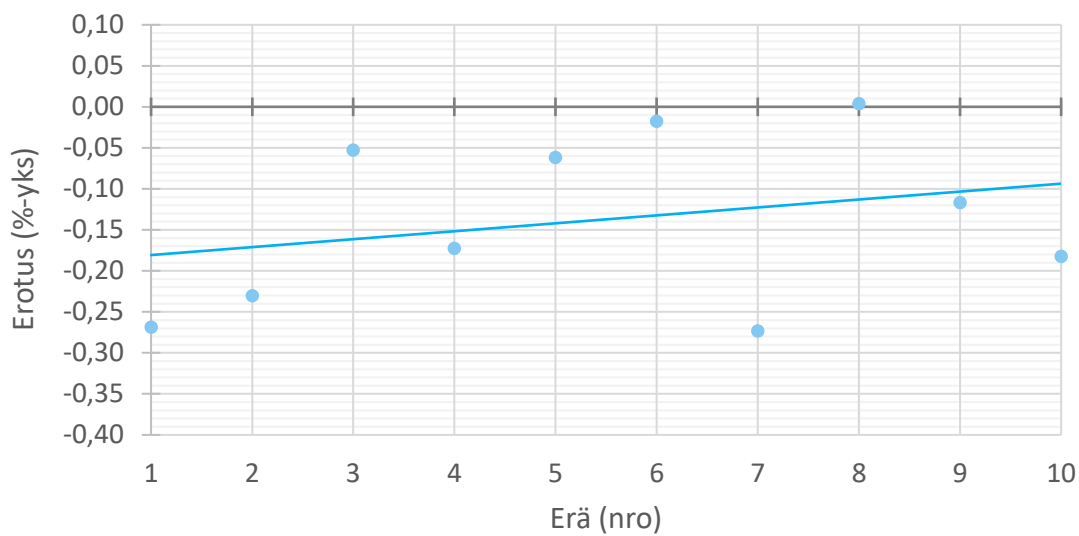


KUVIO 10. Tuotteen F uunimenetelmän ja halogeenikosteusanalyssaattorin kuiva-ainepitoisuuden erotus kymmenellä eränäytteellä laitteella III

4 (5)



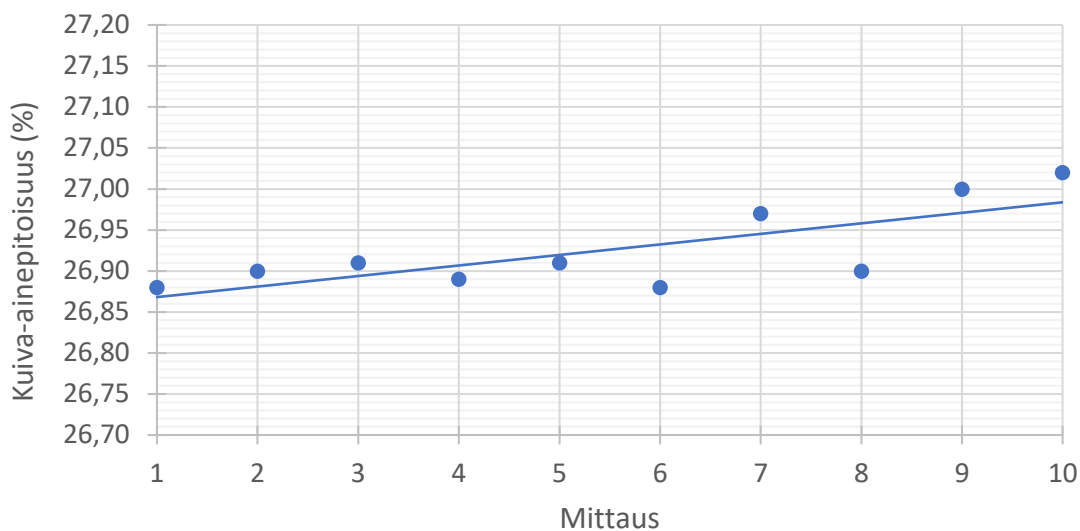
KUVIO 11. Tuotteen G uunimenetelmän ja halogeenikosteusanalysointilaitteiden I ja II kuiva-ainepitoisuuden erotus kymmenellä eränäytteellä



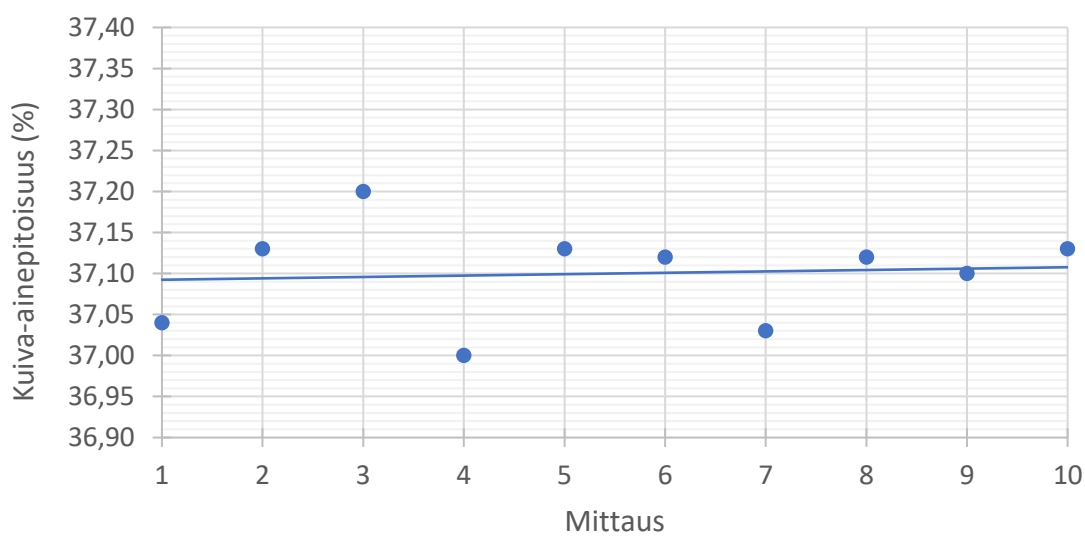
KUVIO 12. Tuotteen H uunimenetelmän ja halogeenikosteusanalysointilaitteen III kuiva-ainepitoisuuden erotus kymmenellä eränäytteellä

Liite 6. Toistettavuuskokeiden tulosten kuvaajat

1 (3)

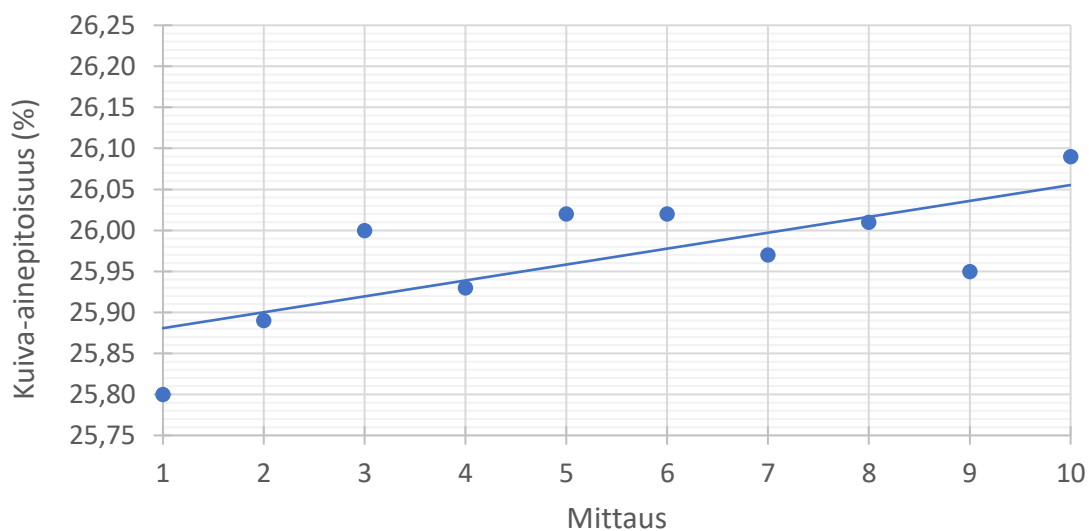


KUVIO 13. Halogeenikosteusanalysaattorilla I tehty kuiva-ainepitoisuuden toistomittaus tuotteella G

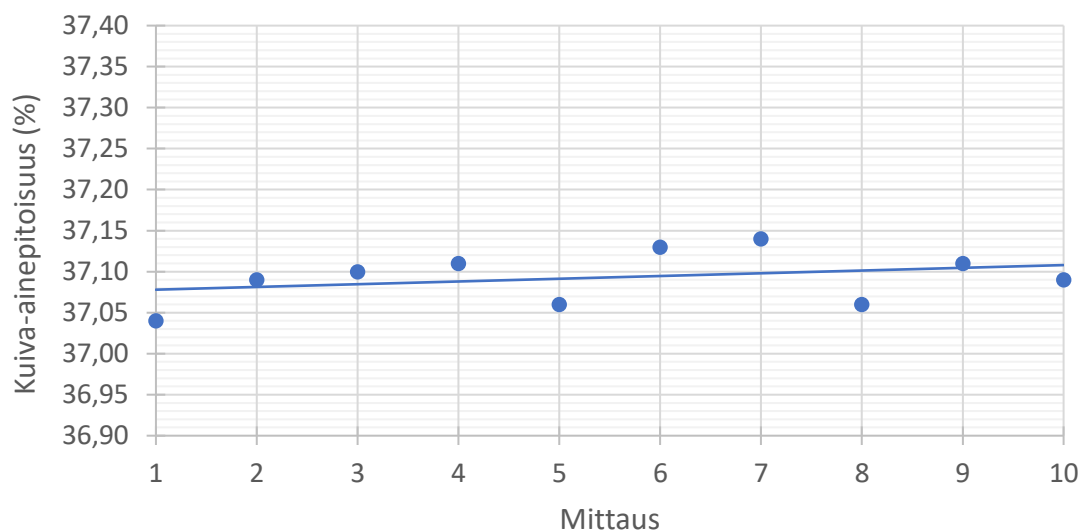


KUVIO 14. Halogeenikosteusanalysaattorilla III tehty kuiva-ainepitoisuuden toistomittaus tuotteella B

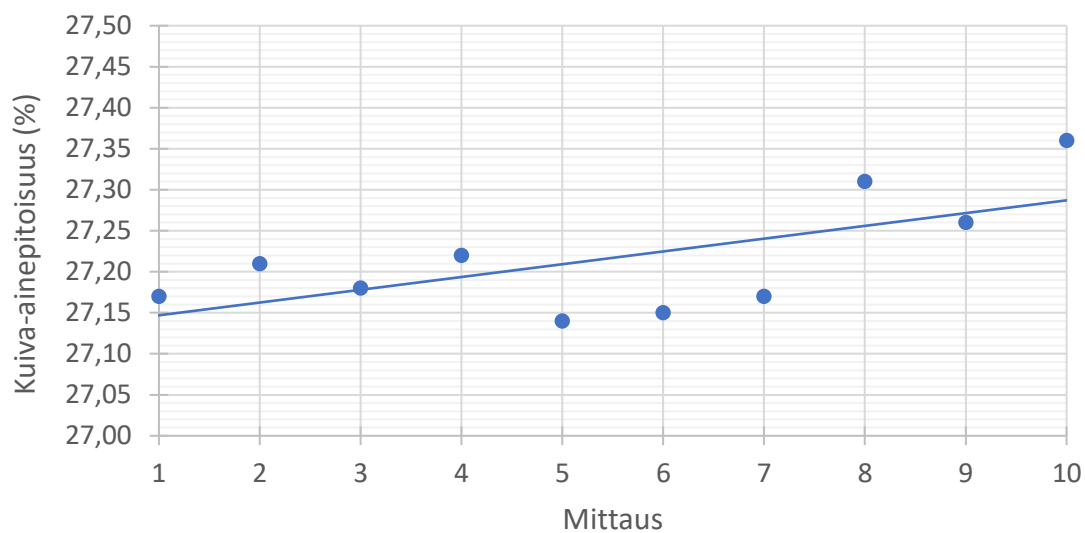
2 (3)



KUVIO 15. Halogeenikosteusanalysointilla III tehty kuiva-ainepitoisuuden toistomittaus tuotteella H



KUVIO 16. Halogeenikosteusanalysointilla II tehty kuiva-ainepitoisuuden toistomittaus tuotteella B



KUVIO 17. Halogeenikosteusanalyysaattorilla II tehty kuiva-ainepitoisuuden toistomittaus tuotteella G