



# Uuden menetelmän kehitys halogeenikuivaimella AKD- ja hartsipohjaisille liimoille

Evelina Siekkinen

OPINNÄYTETYÖ  
Huhtikuu 2022

Laboratoriotekniikka

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikka

SIEKKINEN EVELINA:

Uuden menetelmän kehitys halogeenikuivaimella AKD- ja hartsipohjaisille liimoille

Opinnäytetyö 56 sivua, joista liitteitä 5 sivua  
Huhtikuu 2022

---

Opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Tampereella sijaitseva Solenis Finland Oy. Yritys valmistaa erikoiskemikaaleja paperiteollisuuteen. Tehtaalla olevassa laadunvalvontalaboratoriossa tuotteita testataan valmistuksen aikana ja ennen asiakkaalle vientiä varmistaa jokaisen erän laadun, säilyvyyden ja turvallisuuden.

Tehtaalla valmistetaan mm. AKD- ja hartsiliimoja, joita käytetään paperin ja pahvin liimausaineena. Tuotteista analysoidaan monia eri ominaisuuksia, kuiva-ainepitoisuus mukaan lukien.

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää toimivat ja tarkat kuiva-ainemääritysmenettelmät halogeenilaitteella kahdelle AKD-liimalle ja yhdelle hartsiliimalle niin, että tulokset olisivat mahdollisimman lähellä uunikuiva-ainemäärityksen tuloksia. Tehtaan tuotteiden nimet sekä niiden raaka-aineiden nimet ovat luottamuksellista tietoa. Tämän takia tässä opinnäytetyössä näytteet nimetään A, B ja C.

Tarkoituksena oli perehtyä Soleniksen laiteohjeisiin ja muuhun kuiva-aineanalyysiin liittyvään kirjallisuuteen. Lisäksi kehitettiin jokaiselle tuotteelle oma ohjelma ja testattiin sillä riittävästi rinnakkaisnäytteitä. Tulokset analysoitiin, tutkittiin toistettavuus ja pohdittiin mahdolliset virhelähteet.

Työn tuloksena saatiin toimivat kuiva-ainemääritysohjelmat halogeenilaitteella kaikille kolmelle paperikemikaalille, joiden korjauskertoimet ovat huomattavasti pienempiä kuin edellisten käytössä olevien ohjelmien korjauskertoimet. Menettelmät hyväksyttiin ja otettiin käyttöön.

Menetelmiä voitaisiin jatkossa muokata hienosäätämällä lämpötilaa ja aikaa. Seuraavissa menetelmäkehityksissä kannattaa testata lopullinen ohjelma mahdollisimman monella eri erällä. Lisäksi alumiiniastiat ja suodatuspaperit voitaisiin kuivattaa uunissa ja säilyttää eksikaattorissa.

---

Asiasanat: halogeenikuivain, kuiva-ainepitoisuus, paperikemikaalit

## ABSTRACT

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

SIEKKINEN EVELINA:

New Halogen Moisture Analyser Method Development for AKD and Rosin Sizing Agents

Bachelor's thesis 56 pages, appendices 5 pages  
April 2022

---

This thesis was generated for Solenis Finland Oy which manufactures specific chemicals for paper industries. In the quality control laboratory products are tested for many features, inter alia dry content. The testing of samples guarantees the quality, long preservation and effectivity of products.

The purpose of this thesis was to develop new halogen analyser methods for two alkyl ketene dimer sizing agents and one fluid rosin sizing agent. Background data were collected from Solenis technical guides, earlier bachelor's theses, and articles. Halogen results have been compared to oven method results and analyzed.

The aim of developing the halogen moisture analyser methods was reached with the fluid rosin sizing agent method. However, there were some troubles in developing an accurate method for two alkyl ketene dimer sizing agents because of differences in the quality of some batches. However, working and accurate enough methods were found, approved and put into service in the quality control laboratory. The new methods take less than 15 minutes, the averages are -0,22, -0,22, 0,02 and the standard deviations are 0,08, 0,05 and 0,04.

As a suggestion the methods could be tested more with different batches and the temperature, the ramp time and the switch off criteria could be fine-tuned. The aluminium pans and the filter papers could be dried in the oven and stored in the desiccator.

---

Key words: halogen analyzer, paper sizing agents, dry matter

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	5
2	PAPERIKEMIKAALIT.....	6
	2.1 AKD.....	6
	2.2 PAC.....	7
	2.3 Hartsit.....	8
3	KUIVA-AINEPITOISUUS JA SEN ANALYSOINTI .....	10
	3.1 Kuiva-ainepitoisuus .....	10
	3.2 Uunimenetelmä.....	11
	3.3 Halogeenikosteusanalysointilaitteet .....	12
	3.4 Muut menetelmät .....	14
4	TYÖN SUORITUS .....	15
	4.1 Näytetiedot.....	16
	4.2 Laitteet ja laiteparametrit.....	18
	4.3 Kuiva-ainemääritys uunissa .....	28
	4.4 Menetelmäkehitys halogeenikuivaimella .....	28
	4.4.1 Tuote A.....	29
	4.4.2 Tuote B.....	30
	4.4.3 Tuote C.....	31
5	TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY .....	33
	5.1 Tuote A .....	33
	5.2 Tuote B .....	38
	5.3 Tuote C .....	42
6	POHDINTA .....	46
	LÄHTEET.....	49
	LIITTEET .....	52
	Liite 1. Tuote A. Menetelmäkehitys, ohjelmat ja tulokset. ....	52
	Liite 2. Tuote B. Menetelmäkehitys, ohjelmat ja tulokset. ....	55
	Liite 3. Tuote C. Menetelmäkehitys, ohjelmat ja tulokset. ....	56

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin yhteistyössä Solenis Finland Oy:n kanssa. Tehdas sijaitsee Tampereella ja valmistaa erikoiskemikaaleja paperiteollisuuteen, mm. AKD- ja hartsiliimoja. Yrityksellä on oma laadunvalvontalaboratorio, jossa testataan raaka-aineiden ja valmiiden tuotteiden ominaisuuksia, mm. kuiva-ainepitoisuutta. Näytteitä otetaan tuotteista sekä valmistusprosessin aikana, että ennen tuotteiden lähtöä asiakkaille. Tehtaan laboratoriossa on jo käyttökelpoisia toimivia uunimenetelmiä muutamalle tuotteelle, mutta halogeenilaitteen menetelmien korjauskertoimet kyseisille tuotteille ovat liian suuret. Lisäksi hajonta on liian iso.

Kuiva-aine on näytteen massa prosentteina, joka jää jäljelle, kun näytteestä poistetaan kaikki vesi/kosteus. Kuiva-aine osoittaa onko tuote valmistettu ohjeiden mukaisesti, onko se laadukas ja pitkään säilyvä, onko tuote laimennettu oikein ja onko se tehokas paperivalmistusprosessissa. Kuiva-ainepitoisuus voidaan mitata monella eri tavalla, mm. uunimenetelmää tai halogeenianalysaattorimenetelmää käyttäen.

Tämän työn tavoitteena on kehittää toimiva, tarkka ja toistettava kuiva-ainepitoisuusmenetelmä halogeenilaitteella kolmelle eri tuotteelle: kahdelle AKD-liimalle ja yhdelle hartsipohjaiselle liimalle. Uuden menetelmän tuloksien täytyy olla verrattavissa uunimenetelmän tuloksiin. Toimeksiantajan toiveena on saada hajonta alle 0,10:n (tai maksimissaan 0,20) ja korjauskerron mahdollisimman lähelle nolaa. Tehtaalla valmistettujen tuotteiden nimet sekä niiden raaka-aineiden nimet ovat salassa pidettävää tietoa. Opinnäytetyössä käytettäviä näytteitä nimetään A, B ja C.

Tarkoituksena on perehtyä kirjallisuuteen ja Soleniksen laitteiden ohjeisiin. Jokaisen tuotetyypin menetelmä kehitetään ja testataan halogeenilaitteella, suoritetaan sopivasti peräkkäisiä analyyseja eri näyte-eriä käyttäen, vertaillaan halogeeni- ja uunianalyyseiden tuloksia ja lasketaan niistä korjauskertoimet. Lopuksi uudet ohjelmat tallennetaan laitteeseen ja otetaan käyttöön.

## 2 PAPERIKEMIKAALIT

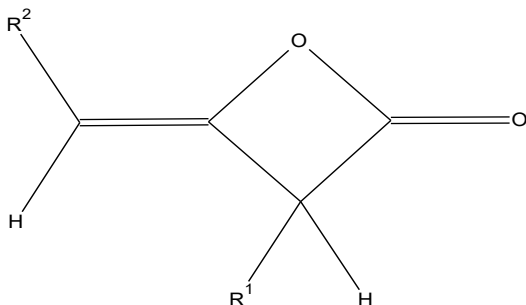
Paperi- ja kartonkiteollisuudessa maailmanlaajuisesti kulutetaan raaka-aineita suhteessa 36 % puuta ja muita kasveja, 53 % kierrätettyä paperia ja mekaanista massaa ja 11 % erilaisia kemikaaleja. (Bajpai 2015, 1.)

Paperiteollisuudessa käytetään useita kemikaaleja tuotteiden säilyvyyden, sileyden, pehmeiden, märkäljuuden ja vedenkestävyyden vuoksi. Lisäksi paperikemikaalit edesauttavat valkoisemman, ohuemman ja vahvemman paperin valmistuksessa samalla kun paperikuitu pysyy samanlaatuisena. Kemikaalit voivat nopeuttaa tai tehostaa paperin tai kartongin valmistusta ja valmistajan kustannukset laskevat. (Bajpai 2015, 2.)

Paperiliiman raaka-aineet on valikoitu juuri niiden ominaisuuksien takia. Paperikemikaalien valmistuksessa käytetään usein alkyyliketeneidimeeriä, joka tekee paperista hydrofobisen, ja polyalumiinikloridia, joka toimii koagulanttina.

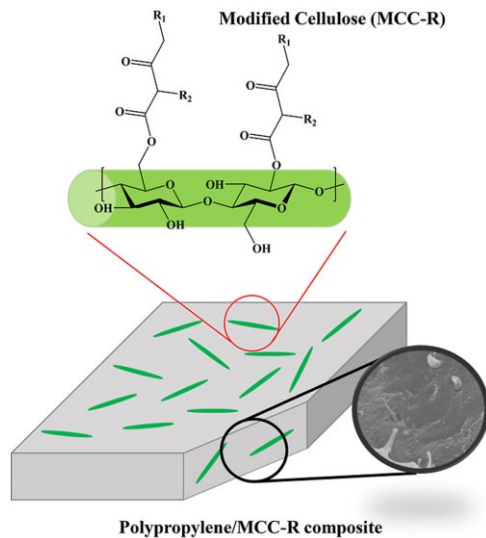
### 2.1 AKD

Useiden paperikemikaalien pääraaka-aineena on AKD eli alkyyliketeneidimeeri. AKD on huoneenlämmössä kiinteä valkoinen, luonnonvalkoinen ja vaaleankeltainen vahamainen aine. AKD-vaha koostuu 14–20 hiiltä sisältävistä rasvahapoista, joilla on hydrofobinen (hiiliketjut) ja hydrofiilinen pää (laktonirengas) (Kuvio 1).



KUVIO 1. Alkyyliketeneidimeerin rakennekaava

Selluloosasta valmistettu paperi tai kartonki on hydrofiilinen, minkä johtuen se saattaa turvota kosteissa olosuhteissa ja muuttaa mittoja niin että valmistusprosessi häiriintyy. AKD:n tehtävänä on saada paperista hydrofobisempi ja kestävämpi. AKD-molekyylit kiinnittyvät selluloosaan muodostaen esterisidoksia näin, että paperille muodostuu hydrofobinen kalvo (Kuvio 2). (Järvi 2019, 11–13.)



KUVIO 2. AKD ja selluloosan sidokset (Ryu, Hyung & Kim 2020)

AKD kontrolloi ja hidastaa veden ja musteen imeytymistä paperiin ja kartonkiin. AKD-molekyylit imeytyvät hyvin tuotteen rakenteiden sisälle häiritsemättä kuitenkaan kuitujen välisiä sidoksia. AKD-liimat luovat pysyvämpiä sidoksia kuitujen sisällä kuin hartsialunaliimat, jotka ainoastaan levittäytyvät kuitujen päälle. AKD pohjainen liima parantaa paperin ja kartongin säilyvyyttä enemmän kuin hartsiliima. AKD-kemikaalia käytetään pH alueella 6,0–9,0. (Bajpai 2015, 154–161.)

## 2.2 PAC

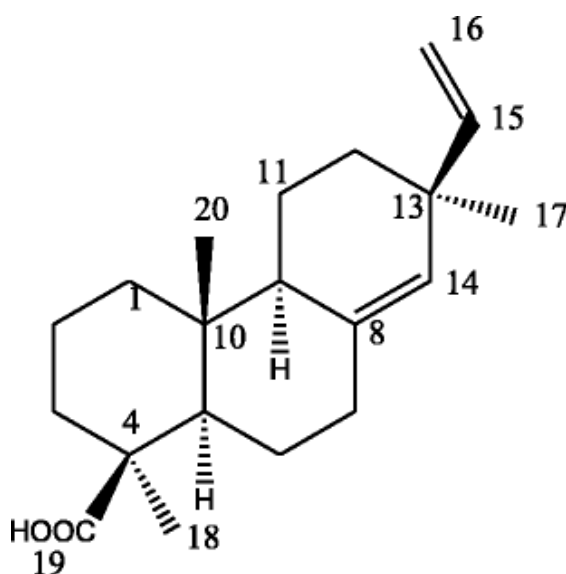
Polyalumiinikloridi (PAC) on vesiliukoinen epäorgaaninen suurimolekyylit, joka yhdistää pienet partikkelit toisiinsa koagulaation avulla (Craddock 2018, 248). PAC on polymeeri, jonka ketjun pituus, molekyyli paino ja varaus riippuvat polymerisaatioasteesta. Yhdisteen kemiallinen kaava on  $(Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)})_x$  jossa  $n \leq 3m$ . (Zakaria & Ahmad 2020.) Aine esiintyy keltaisena hajuttomana jauheena, joka liukenee helposti veteen (Solenis 2020).

PAC on paperiteollisuudessa eniten käytetty kemikaali. Sitä käytetään hartsiliimausaineena, hyytymisaineena, erilaisten epäpuhtauksien (kuidut, orgaaniset yhdisteet, hajotettu tärkkelys) kiinnitysaineena, viemäroinnissa ja pidätysapuvälineenä, jätevesien käsittelyssä jne. Alumiiniyhdisteillä on hyvä hinta-laatusuhde ja lisäksi niitä pidetään paperiteollisuudessa ympäristöystävällisinä. Paperivalmistuksessa yhdisteiden kloridi-ioneja ei vapaudu ilmakehään, vaan ionit poistuvat kokonaan jäteveden kanssa. (Bajpai 2015, 89.)

### 2.3 Hartsi

Hartsi esiintyy luonnossa havupuussa hartsimaisten komponenttien seoksena. Tärkein hartsin lähde on mänty. Hartsia käytetään paperi- ja kartonkiteollisuudessa liimausaineen yhtenä komponenttina. (Fink 2018, 404, 414)

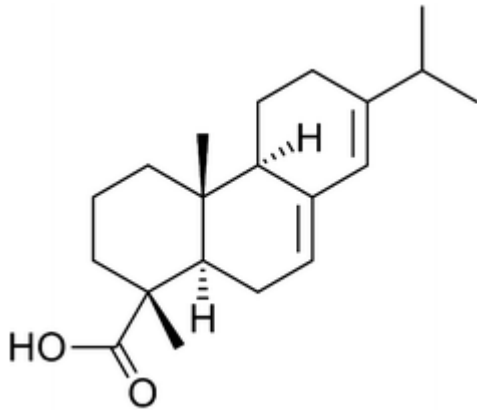
Hartsi on hauras, läpinäkyvä, veteen liukenematon lasimainen kiinteä aine. Hartsi liukenee kuitenkin moneen orgaaniseen liuottimeen. Yleensä hartsia muokataan kemiallisesti ennen, kun se päätyy teollisuuteen. (Fink 2018, 404.) Hartsi koostuu suurimmaksi osaksi abietiinihappojen (Kuvio 3) ja pimaarihappojen seoksesta. Hartsin koostumus vaihtelee riippuen sen lähteestä tai muokausmenetelmästä. (Bajpai 2015, 148.)



KUVIO 3. Pimaarihappo (Ali, Sangwan & Koul 2012)



Pimaarihappo kuten myös abietiinihappo (Kuvio 4) sisältää 20 hiiliatomia, joista 19 muodostaa hydrofobisen osan molekyylistä ja kahdeskymmenes on hydrofiilinen. Happojen kemiallinen kaava on  $C_{20}H_{30}O_2$ . (Bajpai 2015, 148.)



KUVIO 4. Abietiinihappo (Bernas, Salmi & Murzin 2012)

Hartsi ei ole itsessään reaktiivinen aine vaan vaatii yleensä alumiiniyhdisteitä muodostaakseen varsinaisen hartsipohjaisen liimausaineen. Hartsia käytetään usein happamissa paperinvalmistusjärjestelmissä. (Bajpai 2015, 148.)

Hartsiliima levittäytyy paperin ja pahvin kuitujen päälle, muodostaen ionisidoksia liimausaineen ja selluloosan, tai muiden kuitujen välille. Vahvistetut hartsiliimat ovat vahvempia ja tehokkaampia kuin pelkkää hartsia sisältävät liimat. Yleensä hartsista ja muista liima-aineista valmistetaan dispersio, jota voidaan laimentaa vedellä. (Juppo & Paren 2000.)

### 3 KUIVA-AINEPITOISUUS JA SEN ANALYSOINTI

Kuiva-ainepitoisuus on se näytteen massa, josta on poistettu kaikki neste ja kosteus. Kuiva-ainepitoisuuden määrä on erinomainen mittari laaduntarkkailussa. Kuiva-ainepitoisuutta analysoidaan uunimenetelmällä, halogeenianalysaattorin avulla, sekä muilla gravimetrisilla, kemiallisilla, tai spektroskooppisilla menetelmillä. Uunimääritys on tarkka ja luotettava analyysimenetelmä, jota käytetään monessa eri teollisuuslaboratoriossa. (Nielsen 2017, 259, 262.) Halogeenimääritys on nopea, kustannustehokas ja helppo käyttää. Oikeilla laiteparametreilla saadaan luotettavia ja vertailukelpoisia tuloksia. (Dazon, Witschger & Llewellyn 2019.)

#### 3.1 Kuiva-ainepitoisuus

Kuiva-ainepitoisuus on kuiva-ainemäärityksen jälkeen jäljelle jäävä näytteen massa prosentteina, eli se massa prosentteina, joka jää, kun näytteestä poistetaan kaikki kosteus. Kuiva-ainemääritys voidaan suorittaa monella eri tavalla: suoraan haihduttamalla vesi näytteestä tai laskemalla kuiva-ainepitoisuus muita näytteen ominaisuuksia hyödyntäen. Kuiva-ainepitoisuus  $w_{DM}$  prosentteina lasketaan kaavalla

$$w_{DM} = 100 - w_w, \quad (1)$$

jossa  $w_w$  on vesipitoisuus näytteessä prosentteina. (SFS-EN ISO 15934: en. 2012.)

Suorassa kuiva-ainemäärityksessä näytteestä haihdutetaan kaikki kosteus/vesi pois niin että paino pysyy määrityksen lopussa vakiona. Epäsuora menetelmä perustuu siihen, että näytteessä analysoidaan joku muu ominaisuus kuin vesipitoisuus ja sen perusteella lasketaan kuiva-ainepitoisuus. Tällaiset ominaisuudet voivat olla kapasitanssi, ominaispaino, tiheys, taitekerroin, jäätymispiste ja sähkömagneettisen säteilyn absorptio. Lisäksi kuiva-ainepitoisuuden määrittymenetelmät jaetaan termogravimetrisiin, kemiallisiin, spektroskooppisiin ja muihin menetelmiin. (Nielsen 2017, 261–262.)

Kuiva-ainepitoisuus on keskeinen parametri eri tutkimuslaitoksilla ja teollisuuslaboratorioissa, sillä se kertoo tuotteen laadusta, tehokkuudesta ja säilyvyydestä. Kuiva-ainepitoisuus vaikuttaa siihen, kuinka tuote pakataan ja toimitetaan asiakkaalle. Kuiva-ainepitoisuuden pitää usein olla standardien, valmistusohjeiden ja raja-arvojen mukainen. Esimerkiksi ruoan kuiva-ainepitoisuuden avulla voidaan laskea oikeat ravintoarvot. Lisäksi tuotteiden laimennoksia voidaan suorittaa oikein ilman että tuotteen laatu kärsi. (Nielsen 2017, 259.)

### 3.2 Uunimenetelmä

Uunikuiva-ainepitoisuuden määrittäminen on suora, eli näytteen kuiva-ainepitoisuus lasketaan haihdutetun kosteuden ja jäljelle jääneen massan perusteella. Uunimäärittäminen käytetään monissa eri tutkimus- ja teollisuuslaboratorioissa ja sillä on luotu useita uunimäärittäykseen perustuvia standardeja, esim. standardit ISO 638-1:2021 ja SFS-EN ISO 18134-3.

Uunissa tai lämpökaapissa ilma kiertää lämmityselementtien kautta ja kuumentaa näytettä. Kosteus haihtuu näytteestä korkeissa lämpötiloissa. Lämpökaappi on varustettu termostaatilla, joka säätää ja ylläpitää haluttua lämpötilaa. (Froilabo 2013.) Haihtunut vesi poistuu lämpökaapista kuivauksen aikana. Näytteen kosteuden haihtuminen riippuu aineen partikkelikoosta, partikkelikokojakaumasta, näytemäärästä ja -pinta-alasta. Haihduttamiseen on kehitetty painovoimakonvektio-, vakuumi- ja kiertoilmauunit. (Nielsen 2017, 262.)

**Painovoimakonvektiouunissa** tapahtuu luonnollinen ilmankierto eli painavampi tai tiheämpi kylmä ilma laskee alas ja kuumetessa se nousee ylös. Lämpötila tasaantuu hitaasti ja uunissa voi olla jopa 10 °C lämpötilaeroja. Tämän takia tätä menetelmää ei suositella tarkkojen ja luotettavien mittaustulosten saavuttamiseksi. (Memmert 2002.)

**Kiertoilmauunissa** lämmitetty ilma jakautuu tasaisesti puhaltimen avulla. Lämpötilaero on yleensä korkeintaan 1°C. Mittaustulokset ovat tarkkoja riippumatta siitä paljonko näytteitä uuniin ladataan. (Bajpai 2015, 263.)

**Vakuumiuunimenetelmässä** kosteus ja helposti haihtuvat liuottimet poistuvat näytteestä alipaineessa ja alhaisessa lämpötilassa. Menetelmää suositellaan helposti palaville aineille tai hienojakoisille jauhoille, jotka eivät kestä nopeaa ilmanvirtausta. Vakuumi syntyy tyhjiöpumpun avulla. Uunikammiossa voidaan käyttää typpikaasua hapettumisen estämiseksi. (Binder 2022; Espec 2020.)

Uunimäärityksessä tyhjä astia punnitaan, astialle pipetoidaan näyte ja se punnitaan toisen kerran. Näyteastia asetetaan keskelle uunia ja se kuumennetaan tietyssä lämpötilassa määrättyssä ajassa. Tämän jälkeen näyte punnitaan ja lasketaan prosentuaalinen kuiva-ainepitoisuus  $w_{DM}$  kaavalla

$$w_{DM} = \frac{m_1 - m_2}{m_3}, \quad (2)$$

jossa  $m_1$  on kuivatun näytteen ja astian massa grammoina,  $m_2$  on tyhjän astian massa grammoina ja  $m_3$  on näytteen ja astian massa grammoina ennen määrittystä. (Nielsen 2017, 264.)

Uunissa voidaan analysoida samalla monta näytettä. Määrittäminen kuitenkin kestää pitkään ja näyte pitää joskus esikäsitellä ennen uunia. Analyysin virhelähteet ovat liian korkea lämpötila tai liian pitkä analyysiaika, minkä takia tutkittavan näytteen komponentit hajoavat ja analyysitulokset ei ole luotettava. Epätarkkuutta vältetään säätämällä aika ja lämpötila sopiviksi. Lisäksi helposti haihtuvat yhdisteet aiheuttavat tulosten epäluotettavuutta. Näyte voi imeä kosteutta ilmasta ennen analyysia tai sen jälkeen, joten punnitukset tulee tehdä nopeasti. (Nielsen 2017, 262–263.)

### 3.3 Halogeenikosteusanalysointori

Halogeenikosteusanalysointorin tai halogeenikuivaimen toiminta perustuu termogravimetriaan, joka on painon muutos suhteessa lämpötilan muutokseen. Halogeenilaitte koostuu halogeenilampusta ja punnitusyksiköstä. Halogeenilamppu on halogeenikaasulla täytetty putki, jossa on sisällä volframilanka. Halogeenilampun toiminta perustuu infrapunasäteilyyn, joka aiheuttaa molekyylivärähtelyä ja

lämpöä osuessaan ja absorboituessaan näytteeseen. Kun näyte lämmitetään ja kuivataan, laite mittaa koko ajan sen painoa. Näytteen kuivuminen riippuu sen materiaalista ja infrapunasäteilyn absorptiokyvystä (Nielsen 2017, 274; Ratha, Rao & Govindaswamy 2016.)

Halogeenikuivain toimii niin, että laitteelle syötetään näytekohtaiset parametrit mm. menetelmä, lämpötila, aika ja switch off - toiminta eli lopetuskriteeri. Lisäksi syötetään haluttu punnitusmassa. Alumiiniastialle ja mahdollisesti suodatinpaperille asetetaan tietty määrä näytettä ja laite alkaa lämpenemään haluttuun lämpötilaan halogeenilampun vaikutuksesta. Laite mittaa koko ajan näytteen massaa ja kosteus- tai kuiva-ainepitoisuutta. Riippuen lopetusohjelmasta, kuivaus loppuu massan pysyessä samanlaisena tietyn ajan tai asetetun ajan kuluessa. Tulokset näkyvät sekä näytöllä että tulosteella. (Rasti, Pineda & Razavi 2020.)

Halogeenilaitteella voidaan analysoida vain yksi näyte kerrallaan. Tarkkuusvirheitä muodostuu, jos näyte on hygroskooppinen eli kerää ympäristöstä kosteutta itseensä. Halogeenilaitteessa on samat virhelähteet kuin uunimenetelmässä, joita ovat helposti haihtuvat yhdisteet, väärät laiteparametrit, eli liian korkea lämpötila tai liian pitkä kuivausaika, jolloin näytekomponentit saattavat hajota analyysin aikana. (Vogl & Ostermann 2006.)

Halogeenilaitte voi mitata kuiva-aineen, vesipitoisuuden ja näytteen painon. Tulokset voidaan saada eri yksiköissä riippuen laitteen ohjelmasta. Kuiva-ainepitoisuus voidaan laskea kaavalla

$$w_{DM} = \frac{w_D}{w_W} \cdot 100\%, \quad (3)$$

jossa  $w_D$  on kuivatun näytteen massa ja  $w_W$  on kostean näytteen massa.

Laitteen näytöllä näkyy tämänhetkinen kuiva-ainepitoisuus ja lisäksi joidenkin valmistajien halogeenilaitteiden näytölle ohjelma piirtää kuiva-ainepitoisuuden käyrän ajan funktiona (Mettler Toledo 2012).

Menetelmää käytetään laajalti elintarvike-, lääke-, kemia-, muovi- ja muiden alojen teollisuuden laadunvalvonnassa (Dazon ym. 2019). Halogeenimenetelmiä ei

voida standardisoida sen takia, että jotkut polymeerit hajoavat helposti halogeenilaitteessa tai mikroaaltouunissa eivätkä menetelmät näin ollen ole tarpeeksi luotettavia (SFS-EN ISO 3251:2019:en).

Halogeenimenetelmä on huomattavasti nopeampi ja helpompi kuin uunimenetelmä. Menetelmän kehityksessä on otettava huomioon, että halogeenimenetelmän tulosten tulee olla vertailukelpoisia uunimenetelmätulosten kanssa. (Dazon ym. 2019.)

### **3.4 Muut menetelmät**

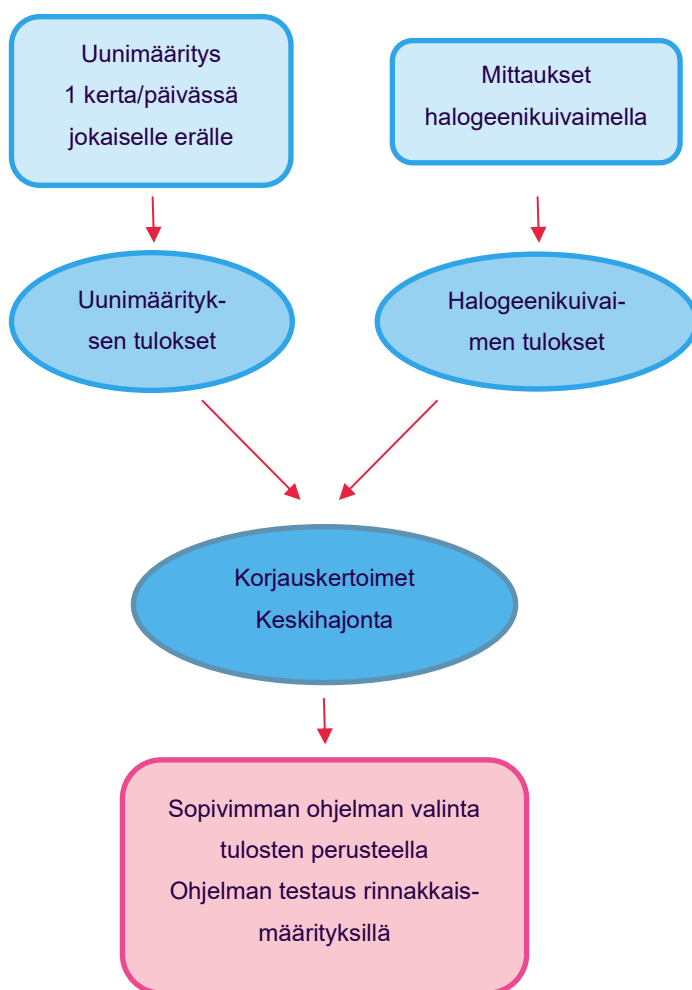
Suoriin termogravimetrisiin menetelmiin kuuluvat yllä mainittujen lisäksi mikroaaltouunimenetelmä, refluksitilaus tolueenilla ja infrapunakuivain. Lisäksi kuiva-ainemääritys voidaan suorittaa Karl Fischer-titrauksen avulla, joka on suora kemiallinen menetelmä. Menetelmä perustuu siihen, että näytteessä oleva vesi reagoi Karl Fisher-reagenssin (jodin ja rikkidioksidin pyridiinimetanoliseoksen) kanssa. (SFS 3774.)

Epäsuorat menetelmät ovat refraktometri, infrapuna-analysointilaite ja hydrometri tai aerometri. Refraktometrin toiminta perustuu valon taipumiseen tai heijastumiseen näytteessä ja näytteen pinnalla. Infrapunaspektroskopiolla mitataan absorptiota, joka tapahtuu vedelle ominaisella aallonpituudella. Hydrometrimäärityksessä verrataan näytteen ominaispainoa samassa lämpötilassa olevan veden ominaispainoon. Lisäksi on olemassa mikroaaltospektroskopia- ja NMR- eli ydinmagneettisen resonanssispektroskopiamenetelmiä kuiva-aineen määrittämiseksi. (Nielsen 2017, 275–277.)

## 4 TYÖN SUORITUS

Opinnäytetyön kokeellisessa osassa kolmelle eri tuotteelle luotiin halogeenianalyysaattorimenetelmiä kokeillen eri laiteasetuksia ja näytemääriä. Jokainen mittauspäivä aloitettiin tekemällä uunimääritys tutkittavalle tuotteelle. Tämän jälkeen suoritettiin peräkkäisiä mittauksia halogeenikuivaimella ja tarvittaessa muutettiin laiteasetuksia tarkempien tulosten saamiseksi. Kaikki tulokset kirjattiin ylös ja laskettiin niiden avulla korjauskertoimet jokaiselle mittaukselle.

Kun toimiva ohjelma oli löydetty, tarkoituksena oli suorittaa sen parametreilla 10 rinnakkaista mittausta kolmelle eri erälle. Rinnakkaisista mittaustuloksista laskettiin korjauskertoimet, korjauskertoimien keskiarvo ja hajonta. Alla on esitetty kaavio menetelmäkehityksen prosessista (Kuvio 5).



KUVIO 5. Menetelmäkehityksen prosessi.

## 4.1 Näytetiedot

Emäksisiä liimaus(liistaus)aineita eli AKD- liimoja valmistetaan AKD- ja PAC-seoksesta paperituotteiden tuotantoa varten. AKD- liima on yksinkertainen käytössä ja tehokas. (Solenis 2020.) AKD-liimojen tuotantoprosessi on monimutkainen ja se suoritetaan tarkkojen valmistusohjeiden mukaisesti turvallisuus huomioon ottaen.

Hartsipohjainen kationinen dispersiovalmiste eli hartsiliima sopii paperin, pahvin ja nestepakkauskartongin valmistukseen. Liimausaine takaa valmistettavan paperi- tai pahvituotteen joustavuuden. (Solenis 2020.)

Paperikemikaalit valmistetaan tietyllä reseptillä, jossa on määritetty pH-, kuiva-aine- ja muut raja-arvot valmiiksi. Oikeat kuiva-ainepitoisuudet varmistavat valmiin tuotteen laadun, tehokkuuden ja säilyvyyden. (Solenis 2020.)

Näytteiden nimet sekä niiden raaka-aineiden nimet ovat salassa pidettävää tietoa. Tämän takia tässä opinnäytetyössä näytteet nimetään A, B ja C. Näytteet A ja B ovat AKD- liimoja ja näyte C on hartsiliima. Tuotteet valmistetaan paperiteollisuudessa käytettäväksi. Ne ovat valmiiksi tiivistettyjä paremman säilyvyyden ja kuljetuksen takia, asiakas laimentaa tuotteita itse tarvittaessa.

Tuotteet A ja B ovat koostumukseltaan ja ominaisuuksiltaan melko lähellä toisiinsa. Tuotteita ei saa pakastaa ja ne pitää säilyttää 5–25 °C lämpötilassa suljetuissa astioissa suojassa auringolta. Tuotteiden säilytysaika on 75 päivää valmistuspäivästä alkaen. Tuotteet täyttävät U.S. Food and Drug Administration-vaatimukset, koska saattavat olla kosketuksessa elintarvikkeiden kanssa. Lisäksi liimat A ja B ovat valmistettu The German Federal Institute for Risk Assessment (BfR) suositusten mukaisesti koskien paperi- ja kartonki- elintarvikepakkauksia. (Solenis 2020.)

Tuotteella C on korkea konsentraatio. Tuote on tehokas, pitkään säilyvä ja levittäytyy helposti kuitujen päälle eikä se sisällä biosidejä. Lisäksi tuote C parantaa paperiteollisuudessa käytössä olevien kuitujen ja väri- ja täyttöaineiden säilyvyyttä. Tuotetta voidaan käyttää paperivalmistusjärjestelmässä, jonka pH on 4,0–



7,5. Tuote tulee säilyttää 5–25 °C lämpötilassa suljetussa astiassa korkeintaan 180 päivää valmistuspäivästä. (Solenis 2020.)

Kaikille raaka-aineille ja tuotteille on laadittu tehtaan toimesta käyttöturvallisuustiedotteita, jotka sisältävät tuotteen terveyst- ja turvallisuustiedot. Näytteille on asetettu tietyt kuiva-ainepitoisuusraja-arvot, jotka ovat esitetty alla olevassa taulukossa 1:

TAULUKKO 1. Näytteiden kuiva-ainepitoisuuden raja-arvot

Näyte	Tiedot	Kuiva-ainepitoisuus minimiarvo	Kuiva-ainepitoisuus maksimiarvo
A	AKD – liima	22,7	24,7
B	AKD – liima	21,6	23,6
C	Hartsiliima	49,0	51,0

Taulukossa olevia kuiva-ainepitoisuuden raja-arvoja käytetään laboratorion laatusuurannassa. Näytteet säilytetään varastokaapissa suojassa auringonvalolta huoneenlämpötilassa. Näytteet kuljetetaan muovisissa astioissa, joissa on läpinäkyvä kansi. Jokaisen näytteen astiaan merkitään tuotenimi, eränumero, säiliönumero ja valmistuspäivä. Kansi ei ole suljettu tiiviisti, joten ilma pääsee purkin sisään. Joidenkin näytteiden kannen ja astian väliin kerääntyy kuivaa näytettä, minkä takia kansi hieman nousee ja astiaan pääsee vielä enemmän ilmaa. Tällöin liima kuivuu nopeammin ja kuiva-ainepitoisuus nousee ajan myötä. Tästä johtuen eri päivinä suoritettujen saman erän mittausten tulokset poikkeavat toisistaan.

Menetelmäkehityksessä käytetään sekä tuoreita että vanhempia eriä, minkä takia kuiva-ainepitoisuus saattaa mennä raja-arvojen ala- tai yläpuolelle. Kuitenkin eriä, joiden valmistuksesta on mennyt yli puoli vuotta, ei käytetä.

Kuiva-ainepitoisuusmittauksissa tuotteet A ja B tummuvat koska ne ovat helposti palavia aineita. Tuote C ei pala kuivauksessa, mutta alkaa muodostaa pinnalle kalvoa, mikä saattaa vaikeuttaa analyysia.

## 4.2 Laitteet ja laiteparametrit

Kuiva-ainemäärityksessä käytettiin mm. vaakaa, kahta eri uunia sekä halogeenikuivainta. Kaikki laitteet laboratoriossa kalibroidaan ja huolletaan säännöllisesti.

Vaa'alla punnittiin tietty määrä näytettä uunianalyysija varten. Menetelmäkehityksessä käytettiin Mettler Toledo XS205DU-vaakaa (Kuva 1).



KUVA 1. Mettler Toledo XS205DU-vaaka

Vaa'alla on lasiset liukuovet, jotka laitetaan kiinni punnituksen aikana. Vaa'an tekniset tiedot löytyvät taulukosta 2. (Mettler Toledo 2004.)

## TAULUKKO 2. XS205DU-vaa'an tekniset tiedot

Ominaisuus	Mettler Toledo XS205DU
Kapasiteetti	220 g (81 g)
Minimipaino	20 mg
Luettavuus	0,1 mg (0,01 mg)
Toistettavuus (alle 10 g)	0,02 mg
Asettumisaika	1,5 s
Lineaarisuus	0,2 mg

Suluissa ovat tarkemman määrittämissä arvot. Älyvaakalevyn ansiosta ilman turbulenssi ei juuri vaikuta punnitukseen ja näin saadaan nopeammat ja tarkemmat tulokset.

Uunimäärittämissä käytettiin uuneja Memmert UE 400 ja Pol-Eko-Aparatura SLN 32 (Kuva 2).



KUVA 2. Memmert UE 400- ja Pol-Eko-Aparatura SLN 32-uunit

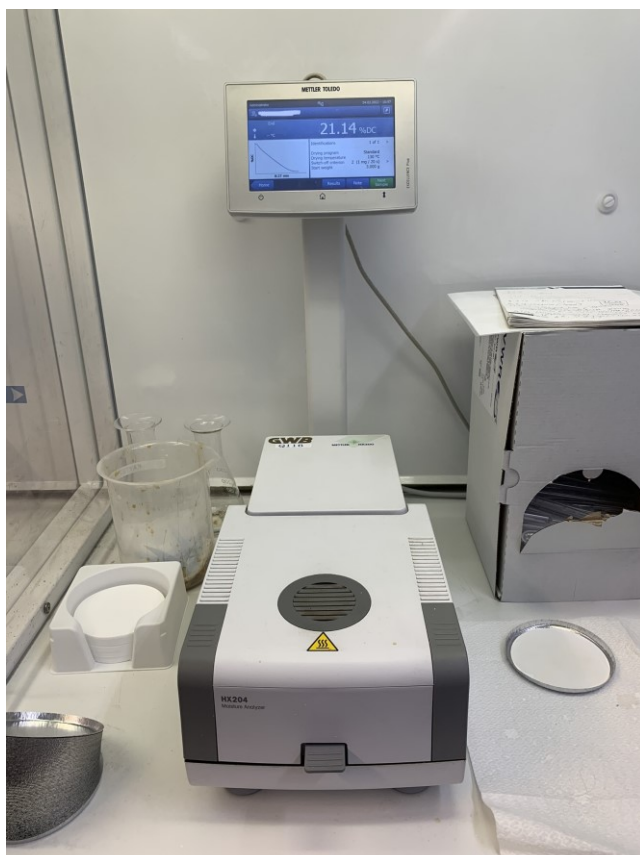
Uunien vakio- $\text{150}^{\circ}\text{C}$  lämpötilaksi on asetettu  $150^{\circ}\text{C}$ , sillä se sopii monen eri kemikaalin kuiva-ainepitoisuusanalyysin lämpötilaksi. Uunien tekniset tiedot ovat esitetty alla olevassa taulukossa 3.

## TAULUKKO 3. Uunien tekniset tiedot (Pol-Eko-Aparatura 2022; Memmert 2022)

Ominaisuudet	Memmert UE 400	Pol – Eko – Aparatura SLN 32
Kapasiteetti	53 l	32 l
Ilmankierto	Konvektio	Konvektio
Lämpötila – alue	yli 5°C huoneen lämpötilasta... +220°C	yli 5°C huoneen lämpötilasta... +300°C

Molemmilla uunilla on konvektioilmakierto. Uunit ovat käytössä lähes samanlaiset, ainoastaan Pol-Eko-Aparatura – uunia voidaan säätää korkeampaan lämpötilaan.

Menetelmät luotiin Mettler Toledo Excellence Plus HX204-halogeenikuivaimelle (Kuva 3). Excellence Plus HX204-laitteella voidaan analysoida lähes kaikkia näytteitä.



KUVA 3. Mettler Toledo Excellence Plus HX204-halogeenianalysaattori

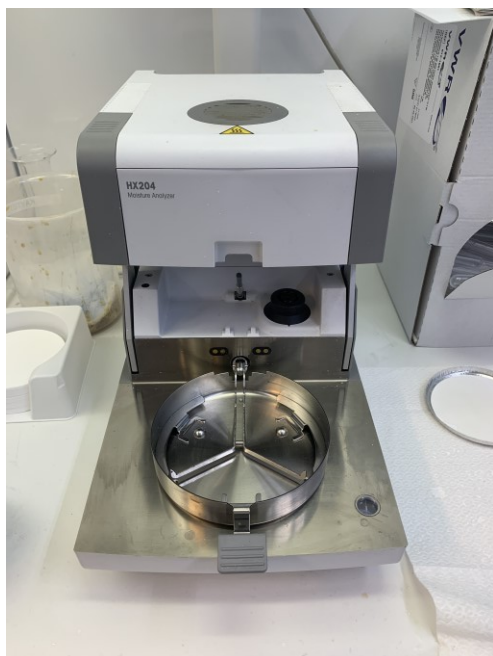
Toiminta perustuu termogravimetriaan, eli laite mittaa näytteen painon laskua näytteen kuivaamisen aikana ja laskee sen perusteella kuiva-ainepitoisuuden.

HX204-analysaattori on tarkka ja lisäksi laitteella on käyttöä helpottava kosketusnäyttö, jossa näkyy kuiva-ainepitoisuuden kuvaaja ajan funktiona ja tämänhetkinen kuiva-ainepitoisuus prosentteina. (Mettler Toledo 2001.) Halogeenilaitteen tekniset tiedot löytyvät taulukosta 4.

TAULUKKO 4. HX204-halogeenilaitteen tekniset tiedot

Ominaisuus	Excellence Plus HX204
Suosittelu kosteusalue	> 0,01 %
Luettavuus / tarkempi alue	0,01 % / 0.001 %
Toistettavuus alle 2 g	0,05 % alle 2 g 0,01 % alle 10 g
Kuivauslämpötilan alue	40–230 °C
Kapasiteetti	201 g

Laite koostuu kolmesta eri osasta: näytekammio (Kuva 4), kosketusnäyttö (Kuva 5) ja tulostin.



KUVA 4. Näytekammio

Mittauksen alussa laite mittaa näytteen alkupainoa, minkä jälkeen näyte kuivataan halogeenilampulla ja lähes kaikki kosteus haihtuu. Laite mittaa näytteen painoa koko analyysin aikana ja piirtää kuvaajan kosketusnäytölle.

Halogeenikuivaimella voidaan luoda uusia ohjelmia, muokata niitä tarvittaessa, tarkistaa edellisiä tuloksia ja muokata laiteparametreja.



KUVA 5. Kosketusnäyttö

Jokaisen mittauksen jälkeen laite ilmoittaa mittaustulokset etukäteen valitussa yksikössä (Mettler Toledo 2018). Taulukossa 5 näkyvät sekä näytölle että paperille tulostettavat parametrit.

## TAULUKKO 5. Halogeenilaitteen tulostettavat parametrit ja yksiköt

Halogeenikuivaimen tulostettavat parametrit	Yksikkö
Alkupaino	g
Mittausaika /eri vaiheiden ajat	min, s
Mittaus- tulokset	Kuiva-ainepitoisuus %DC (kuiva-ainepitoisuus) %AD (ATRO kuiva-ainepitoisuus) g/kg DC (kuiva-ainepitoisuus g/kg yksikkönä)
	Kosteuspitoisuus %MC (kosteuspitoisuus) %AM (ATRO kosteuspitoisuus) g/kg MC (kosteuspitoisuus g/kg yksikkönä) -%MC (miinusmerkkinen kosteuspitoisuus)
Muut vaihtoehdot	g (näytteen paino grammoina)

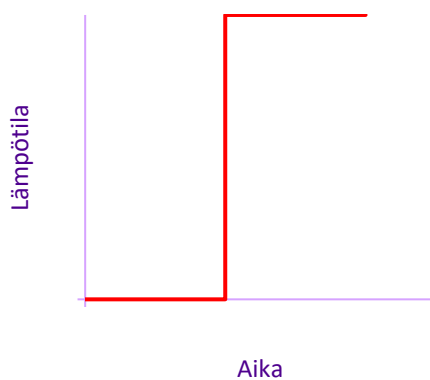
ATRO tarkoittaa kuiva-ainepitoisuus tai kosteuspitoisuus verrattuna näytteen kuivapainoon. Tehtaan laboratoriossa käytetään yleensä %DC yksikköä.

Näytteen tulee olla homogenoitu tai sekoitettu hyvin ennen mittausta. Mitä enemmän näytettä ladataan alumiiniastialle, sitä pitempään kestää mittaus. Pieni näyttemäärä analysoidaan nopeasti, mutta tulokset ovat epätarkempia. Alumiiniastian koko pinta-ala kannattaa peittää tasaisesti näytteellä, jotta lämmön absorboituminen tapahtuu parhaiten. Lasikuituinen suodatuspaperi takaa tasaisen ja nopean lämpöjakautumisen nestemäisille, rasvaa sisältäville, sulaville, säteilyä heijastaville tai kalvoa muodostaville näytteille. Suodatuspaperi voidaan asettaa näytteen alle, päälle tai näyte voidaan laittaa kahden suodatuspaperin väliin (Kuva 6). (Mettler Toledo 2012.)



KUVA 6. Alumiiniastia ja suodatuspaperi

Laitteella on neljä eri kuivausmenetelmää: Standard, Rapid, Gentle ja Steps. Standard eli normaali menetelmä sopii suurimmalle osalle näytteistä. Laite lämmittää näytteen kuivauslämpötilaan (Kuvio 6). Mittauksen lämpötila-alue on 40–230 °C.

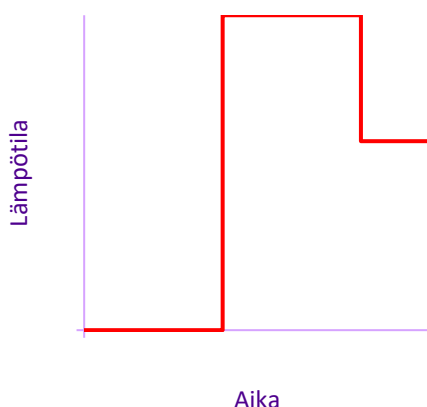


KUVIO 6. Standard menetelmän kuvaaja: lämpötila ajan funktiona

Rapid eli nopea menetelmä sopii näytteille, joiden kosteuspitoisuus on yli 30 %. Ensin lämpötila nousee 40 % asetettua lämpötilaa suuremmaksi (kuitenkin alle

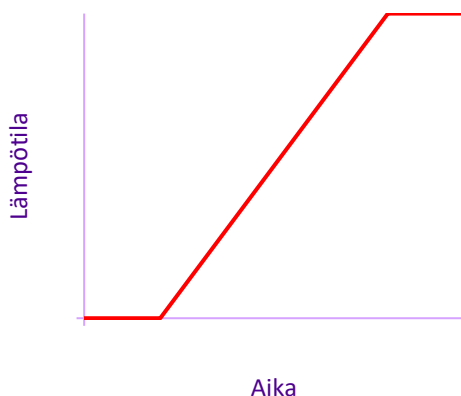


230 °C) kolmeksi minuutiksi. Tämän jälkeen laite jäähtyy asetettuun lämpötilaan ja sammuu valitun pysäytyskriteerin mukaisesti (Kuvio 7).



KUVIO 7. Rapid menetelmän kuvaaja: lämpötila ajan funktiona

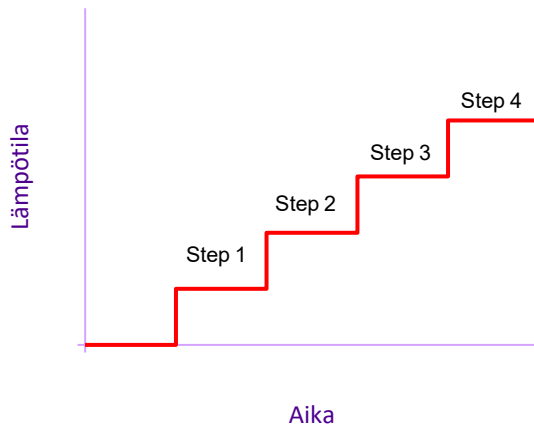
Gentle eli hellä ohjelma käytetään näytteille, joille on ominaista muodostaa kiu-  
vauksen aikana kalvon pinnalleen (esim. näytteet, jotka sisältävät sokeria tai  
haihtuvia yhdisteitä). Lämpötila nousee portaattomasti asetetussa ajassa  
(Ramp time) haluttuun lämpötilaan. (Kuvio 8). Minimilämpötila on 40 °C ja eni-  
mäislämpötila on 230 °C.



KUVIO 8. Gentle menetelmän kuvaaja: lämpötila ajan funktiona

Steps eli portaittainen ohjelma sopii näytteille, jotka sisältävät eri lämpötiloissa  
haihtuvia komponentteja (esim. eteerisiä öljyjä). Näyte esilämmitetään asetettuun  
lämpötilaan (Step 1). Kun pysäytyskriteeri täyttyy, lämpötila joko korotetaan tai  
alennetaan (Step 2). Lämpötila taas vaihtuu, kun Stepin 2 pysäytyskriteeri täyttyy.

Viimeisen Stepin pysäytyskriteeri lopettaa mittauksen. Steppejä voi olla korkeintaan 5 (Kuvio 9). Analyysin mittausalue on 50–230 °C.



KUVIO 9. Steps menetelmän kuvaaja: lämpötila ajan funktiona

Ohjelmaan valittu lopetuskriteeri määrää milloin kuivaus loppuu tai milloin lämpötila muuttuu Steps-ohjelmassa. Lopetuskriteeri varmistaa, että mittaukset päättyvät samoissa olosuhteissa joka mittauksessa ja että määrittäminen on toistettavissa. Lopetuskriteerin 1 mukaan näytteen painonpudotuksen tulee olla vähemmän kuin 1 mg 10 sekunnissa. Tämä kriteeri sopii nopeille mittauksille mittaus-trendin määrittämiseksi. Kaikki lopetuskriteerit ovat esitetty taulukossa 6.

TAULUKKO 6. Eri lopetuskriteerien parametrit

Lopetus- kriteeri	Painon enimmäis- muutos	Aika	Selitys
1	1 mg	10 s	Nopeat mittaukset trendin määrittämiseksi
2	1 mg	20 s	Nopeasti kuivuville näytteille
3	1 mg	50 s	Tehdasasetus, sopii suurimmalle osalle näytteitä
4	1 mg	90 s	Suhteellisen nopeasti kuivuville näytteille tai paremman tarkkuuden saavuttamiseksi
5	1 mg	140 s	Hitaasti kuivuville näytteille tai näytteille, joilla on pieni kosteus pitoisuus (esim. muovit). Ei sovi lämpötilaherkille näytteille.
Ajastettu		itse asetettu aika	Mittaus loppuu halutun ajan kuluttua
Vapaa (mg/s)	Itse asetettu painon pudotus	itse asetettu aika	Painon pudotus halutussa ajassa
Vapaa (%/s)	Itse asetettu painon pudotus prosentteina	itse asetettu aika	Painon pudotus prosentteina halutussa ajassa

Lopetuskriteereitä valittaessa tulee ottaa huomioon näytteen ominaisuudet kuten esim. onko näyte helposti palava, muodostuuko näytteen pinnalle kalvoa vai onko tuotteessa helposti haihtuvia komponentteja.

### 4.3 Kuiva-ainemääritys uunissa

Tuotteet A ja B analysoitiin uunissa samalla tavalla. Kaksi alumiiniastiaa punnittiin vaa'alla, painot kirjattiin ylös. Tämän jälkeen astiat taarattiin. Lisättiin noin 1 g näytettä ja punnitustulos kirjattiin ylös. Kaksi rinnakkaista näytettä sijoitettiin uunin hyllyn keskelle. Näytteitä kuivattiin 26 min ajan Memmert-uunissa tai 27 min Pol Eco-uunissa 150 °C, minkä jälkeen näytteet sijoitettiin eksikaattoriin jäähtymään. Jäähdytyksen jälkeen näytteet punnittiin ja kuiva-ainepitoisuudet laskettiin kaavalla 2. Rinnakkaisten näytteiden tuloksista laskettiin keskiarvo.

Tuote C analysoitiin samalla tavalla kuin tuotteet A ja B, mutta alumiiniastialla punnittiin 2 g näytettä ja molemmissa uunissa näytteitä kuivattiin 26 min.

### 4.4 Menetelmäkehitys halogeenikuivaimella

Menetelmäkehityksessä tarkasteltiin miten halogeenikuivaimen eri laiteparametrit, kuten näytteen massa, ohjelma, lämpötila, aika ja lopetuskriteeri, vaikuttavat menetelmän tarkkuuteen ja toistettavuuteen sekä saman erän peräkkäisissä analyyseissa että eri valmistuserien välillä.

Kokeellinen työ aloitettiin perehtymällä edellisiin menetelmäkehityksiin ja laitteiden käyttöoppaisiin. Jokaisen mittauspäivän alussa tehtiin kuiva-aineanalyysi uunilla, jotta saataisiin tuloksia vertailua ja korjauskertoimia varten. Korjauskerroin laskettiin kaavalla

$$\text{korjauskerroin} = \text{uunin } DC - \text{halogeenilaitteen } DC, \quad (4)$$

jossa *DC* on kuiva-ainepitoisuus prosentteina. Korjauskertoimella ei ole yksikköä.

Uunimäärityksen tulokset kirjattiin ja laskettiin Exceliin. Jokaisen tuotteen menetelmäkehitys aloitettiin jo käytössä olevista ohjelmasta ja laiteasetuksista. Ohjelmat hienosäädettiin ja niitä muokattiin sen mukaan mitä tuloksia mittauksista saatiin. Joka päivä kaikki tulokset kirjattiin ylös, laskettiin korjauskertoimet ja

seuraavalle päivälle tehtiin suunnitelma. Testattiin eri ohjelmia eri asetuksilla ja vertailtiin niitä keskenään. Tämän jälkeen jokaiselle tuotteelle kehitettiin oma uusi ohjelma.

Halogeenimittauksessa käytettiin halogeenianalysaattorin lisäksi Lüdi-merkkisiä alumiinipunnitusaluslustoja ja Ahlstrom Munksjön valmistamia Munktell mikrolasikuitusuodatuspapereita, joiden halkaisija on 90 mm. Suodatuspaperin toinen puoli on karhea ja toinen sileä.

Halogeenilaitteella valittiin sopiva ohjelma. Laitteeseen asetettiin alumiiniastia ja suodatuspaperi ja taarattiin paino pois. Näyte sekoitettiin ja pipetoitiin alustalle. Näytteitä A ja B tiputettiin tasaisesti suodatuspaperin päälle koko pinta-alalle, näytettä C pipetoitiin suoraan alumiiniastialle ja näytteen päälle laitettiin suodatuspaperi, jotta näyte leviäisi tasaisesti. Mittauksen aloitettua halogeenilamppu alkoi lämmittää ja kuivattaa näytettä.

#### 4.4.1 Tuote A

Tuotteen A alkuperäinen halogeenianalysaattorin ohjelma on esitetty taulukossa 7. Tuote analysoitiin Steps ohjelmalla, jossa on kolme eri vaihetta.

TAULUKKO 7. Tuotteen A alkuperäinen ohjelma

Parametri	Excellence Plus HX204
Ohjelma	Steps
Vaiheet	1. 105 °C 3 min 2. 150 °C 7 min 3. 170 °C
Lämpötila	-
Aika	-
Näytemäärä	2,0 g
Lopetuskriteeri	4

Alkuperäisen ohjelman mukaan näytettä punnittiin 2,0 g ja määrittäminen päättyi 4. lopetuskriteerin täytyttyä. Korjauskertoimen oli -0,57 ja hajonta suuri.

Kaikki testatut laiteparametrit löytyvät liitteestä 1 taulukosta 20. Aluksi kokeiltiin säätää eri steppien lämpötiloja. Kun lämpötila ei ollut sopiva, tulokset olivat liian isoja, pieniä tai hajonta oli liian suurta. Liian korkea lämpötila hajotti tuotteen komponentit ja liian alhainen ei kerennyt kuivattaa näytettä tarpeeksi.

Seuraavaksi vaihdettiin lopetuskriteeri 4:sta 3:een. Tulokset vaihtelivat paljon, koska lämpötila ja kuvaaja eivät ehtineet tasaantua. Tämän takia seuraavat mittaukset suoritettiin alkuperäisellä lopetuskriteerillä 4.

Kokeiltiin myös Gentle-ohjelmaa, mutta tulokset olivat liian suuria. Rapid-ohjelma sopii vain niille näytteille, joiden kosteuspitoisuus on yli 30 %, joten jatkettiin ohjelmalla Steps. Lisäksi testattiin neljävaiheista Steps-ohjelmaa, mutta tämä osoittautui liian monimutkaiseksi, koska säädettäviä parametrejä oli vielä enemmän. Usein mittaus jouduttiin keskeyttämään, kun liiman ainesosat hajosivat ja kuiva-ainepitoisuus meni alle toivotun arvon.

Edelleen ongelmana oli iso hajonta. Tämä ratkaistiin lisäämällä näytemäärää eli nyt punnittiin 2,5 g. Kuivaukseen meni enemmän aikaa, mutta toistettavuus parani huomattavasti. Erien korjauskertoimet eivät olleet samaa suuruusluokkaa. Näytteillä, joilla oli suurempi kuiva-ainepitoisuus, pienempi lämpötila toimi hyvin ja mittaustulokset olivat tarkkoja. Kuitenkin uusilla erillä, joiden kuiva-ainepitoisuus ei vielä ehtinyt kasvaa, tämä lämpötila osoittautui liian matalaksi.

Kuiva-ainepitoisuus jatkoi joissakin mittauksissa laskua alle toivotun arvon, kun taas toisilla erillä ohjelma toimi hyvin. Tämän takia luotiin kokonaan uusi lopetus-kriteeri: painonlasku 1 g 70 sekunnissa. Ajan puutteen vuoksi näillä laiteparametreilla ehdittiin suorittaa vain kahden erän 5 rinnakkaista analyysia.

#### **4.4.2 Tuote B**

Tuotteen B käytössä olevan menetelmän laiteparametrit ovat taulukossa 8. Näytettä punnittiin 2,5 g. Tuote mitattiin Gentle-ohjelmassa, lämpötilassa 150 °C ramppiajan ollessaan 3 minuuttia.

## TAULUKKO 8. Tuotteen B alkuperäiset ohjelmat

Parametri	Excellence Plus HX204
Ohjelma	Gentle
Lämpötila	150 °C
Aika	3 min
Näytemäärä	2,5 g
Lopetuskriteeri	4

Määrittäminen päättyi, kun lopetuskriteeri 4 täyttyi. Tuotteen B alkuperäinen korjauskerroin oli -0,39.

Liitteessä 2 taulukossa 21 on kaikki menetelmät, mitä oli kokeiltu. Metodista lähdettiin kehittämään nostamalla lämpötilaa. Huomattiin että tuote alkaa hajotaan lämpötilassa 190 °C. Sopivaksi lämpötilaksi valikoitui 167 °C, jolloin tuotteesta haihtui kaikki kosteus pois mutta näyte ei kuitenkaan hajonnut. Kokeiltiin myös Steps-ohjelmaa, jossa oli 2 vaihetta. Päädyttiin siihen, että samoja tuloksia saa ohjelmalla Gentle, jossa on lämpötilana 167 °C 4 min ajan lopetuskriteerillä 4.

Toisen erän kohdalla mittaus jouduttiin muutaman kerran pysäyttämään, sillä kuiva-ainepitoisuus laski alle toivotun arvon ja mittaus kesti liian pitkään. Ajan puutteen vuoksi lopullisella ohjelmalla ehdittiin testata 2 erää, joista jokaiselle suoritettiin 5 peräkkäistä analyysia.

#### 4.4.3 Tuote C

Tämä tuote poikkeaa muista koostumukseltaan ja kuiva-ainepitoisuudeltaan. Tuotteen alkuperäinen kuivausohjelma on esitetty taulukossa 9.

## TAULUKKO 9. Tuotteen C alkuperäinen ohjelma

Parametri	Excellence Plus HX204
Ohjelma	Gentle
Lämpötila	140 °C
Aika	3 min
Näytemäärä	2,5 g
Lopetuskriteeri	4

Alkuperäisen ohjelman mukaan 2,5 g näytettä kuivattiin Gentle ohjelmalla lämpötilassa 140 °C, ramppiaika oli 3 min ja lopetuskriteeri 4. Tuotteen korjauskerroin oli alun perin -0,54 ja hajonta tulosten välillä oli suuri.

Kaikki testaukset ovat liitteessä 3 taulukossa 22. Metodia alettiin kehittämään nostamalla lämpötilaa. Huomattiin että liian korkeissa lämpötilassa eli 160 °C korjauskerroin alkaa taas kasvamaan. Lisäksi toisella erällä lämpötila 150 °C toimi erittäin hyvin, kun taas toiselle erälle se oli liian matala ja sille sopi parhaiten lämpötila 155 °C. Siksi päädyttiin lämpötilaan 152 °C.

Ohjelmaa Gentle ei vaihdettu toiseen, koska tämä menetelmä sopii eniten näytteille, jotka muodostavat kalvon pinnalleen. Ramppiaikaa ja näytemäärää myös kasvatettiin, jolloin analyysiaika piteni, mutta hajonta väheni.

Alussa näyte pipetoitiin suodatuspaperin päälle. Tuotteella on iso kuiva-ainepitoisuus, minkä takia se ei imeytynyt paperiin vaan jäi sen pinnalle pisaroina. Tämän jälkeen tuote analysoitiin pipetoimalla suoraan alumiiniastialle ja laittamalla näytteen päälle suodatuspaperi. Hajonta oli silti melko suuri. Päädyttiin laittamaan suodatuspaperi karhea puoli näytettä vastaan, joten näyte levisi ja imeytyi paperiin tasaisesti eikä muodostanut kalvoa pinnalleen. Tuloksista tuli tarkempia ja hajonta oli pieni. Lopullisella ohjelmalla testattiin kolme erää ja tehtiin 10 peräkkäistä analyysia jokaiselle erälle. Tuloksista laskettiin korjauskertoimet ja keskihajonnat.



## 5 TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY

Menetelmäkehityksen tuloksena saatiin toimivat, luotettavat ja tarkat ohjelmat tuotteille A, B ja C. Lopulliset testimenetelmät valittiin niiden pienen korjauskertoimen ja lähellä nollaa olevan hajonnan perusteella. Menetelmäkehitykset tulokset näkyvät taulukossa 10.

TAULUKKO 10. Menetelmäkehitykset tulokset, korjauskertoimet ja hajonta

Tuote	Korjauskerroin	Keskihajonta
A	-0,22	0,08
B	-0,22	0,04
C	0,02	0,05

Menetelmäkehityksen ongelmana olivat tuote-erien väliset eroavaisuudet sekä koostumuksessa että mittaustuloksissa. Lisäksi liian korkea lämpötila aiheutti alkupunnitukseen epätarkkuutta ja mittausvirheitä.

### 5.1 Tuote A

Alla olevassa taulukossa 11 on esitetty esimerkit eri testausten tuloksista: kuiva-ainepitoisuudet, korjauskertoimet ja keskiarvot. Esimerkit valikoituivat niin, että taulukossa 11 nähdään mahdollisimman erilaisia menetelmäkehityksen tuloksia: iso hajonta, toimiva ohjelma, liian korkea viskositeetti jne.

TAULUKKO 11. Eri laiteparametrien testaukset halogeenikuivaimella ja tulokset

Erä	Menetelmä	Uuni TS%	Halogee- nikuivain TS%	Korjauskerroin	Kommentti
1	Step:	24,02	24,12	-0,10	iso hajonta
	1) 105 °C 3 min		24,49	-0,47	
	2) 150 °C 7 min		24,87	-0,85	iso korjausker-
	3)170 °C		24,50	-0,48	roin
	switch off 4 2,0 g			<b>keskiarvo</b> <b>-0,47</b>	
2	Step:	24,10	21,23	2,87	Liian iso vaihtelu
	1) 105 °C 3 min		24,29	-0,19	
	2) 160 °C 7 min		21,63	2,47	
	3)180 °C 1 min				
	4)175 °C				
	switch off 3 2,0 g				
3	Step:	24,37	24,58	-0,21	Toimiva ohjelma
	1) 105 °C 3 min		aborted	-	tälle erälle
	2) 160 °C 7 min		24,69	-0,32	
	3)170 °C		24,61	-0,24	
	switch off 4 2,5 g		24,63	-0,26	
			24,66	-0,29	
			24,60	-0,23	
		24,59	-0,22		
			<b>keskiarvo</b> <b>-0,24</b>		
4	Step:	24,09	24,34	-0,25	Poikkeava erä,
	1) 105 °C 3 min		aborted	-	liian korkea vis-
	2) 160 °C 7 min		aborted	-	kositeetti saat-
	3)170 °C		24,26	-0,17	taa vaikuttaa tu-
	switch off 4 2,5 g		aborted	-	loksiin
		aborted	-		

Liitteessä 1 taulukossa 20 on lisää tuloksia eri näyte-erien uunimäärityksen kuiva-ainepitoisuuksista, halogeenikuivaimen kuiva-ainepitoisuuksista ja korjauskertoimista. Lisäksi taulukossa on mainittu mahdollinen syy epäonnistumiselle.

Parhaat tulokset toisella erällä saatiin, kun Step 1 lämpötila oli 105 °C, Step 2 lämpötila 160 °C ja Step 3 170 °C. Korjauskertoimen keskiarvo oli noin 0,20. Toisella erällä tällä menetelmällä tulivat liian suuret tulokset esim. korjauskertoimet olivat luokkaa 0,40. Korjauskertoimien parantamiseksi viimeisen stepin lämpötila nostettiin 172 °C:een.

Tuotteen A lopulliseksi ohjelmaksi valikoitui menetelmä, joka on esitetty taulukossa 12. Näytettä punnitaan 2,5 g. Steps-ohjelmassa 1. vaihe on 105 °C ja 3 min, 2. vaihe on 160 °C 7 min ajan, 3. vaiheessa lämpötila nousee 172 °C:een ja määrittäminen päättyy, kun itse luotu lopetuskriteeri ( 1 g / 70 s) täyttyy.

#### TAULUKKO 12. Tuotteen A ohjelmat

Parametri	Excellence Plus HX204
Ohjelma	Steps
Vaiheet	1. 105 °C 3 min 2. 160 °C 7 min 3. 172 °C
Lämpötila	-
Aika	-
Näytemäärä	2,5 g
Lopetuskriteeri	Oma, 1 g / 70 s

Steps-ohjelmassa lämpötila kasvaa asteittain. Lopetuskriteerinä on 1 grammaa 70 sekunnissa tarkempien tulosten ja paremman toistettavuuden vuoksi. Lisäksi 2,5 g näytettä on riittävä, muttei liian iso, ettei mittaus kestä liian pitkään ja kaikki kosteus ehtii haihtua asetetussa ajassa.

Ennen lopullisia rinnakkaismittauksia suoritettiin uunimääritys. Uunianalyysin tuloksista laskettiin kuiva-ainepitoisuus. Esimerkki uunimenetelmän kuiva-ainepitoisuuden laskemisesta ( 1. erä, 1 rinnakkaisnäyte) laskettiin kaavalla

$$w_{DM} = \frac{1,1643 - 0,9083}{1,0342} \cdot 100\% = 24,75\%.$$

Uudella ohjelmalla mitattiin kahden erän viisi peräkkäistä näytettä. Tuloksista laskettiin korjauskertoimet, niiden keskiarvot ja hajonnat. Esimerkiksi erän 1 ensimmäinen korjauskerroin on laskettu kaavalla 4

$$\text{korjauskerroin} = 24,77 - 24,8 = -0,1.$$

Keskihajonta  $\sigma$  mittaa mittaustulosten sijoittumista korjauskertoimen jakauman keskiarvon ympärille. Keskihajonnan arvo on väliltä  $0 \dots \infty$ . Suuri keskihajonta osoittaa, että mittaustulokset ovat kaukana keskiarvosta ja pieni keskihajonta näyttää, että korjauskertoimen tulokset ovat sijoittuneet tiiviisti keskiarvon ympärille. Keskihajonta laskettiin kaavalla

$$\sigma = \sqrt{\frac{(kk_1 - \bar{kk})^2 + (kk_2 - \bar{kk})^2 + \dots + (kk_n - \bar{kk})^2}{n}}, \quad (5)$$

jossa  $kk_1$  on ensimmäisen mittauksen korjauskerroin,  $kk_2$  toisen jne.  $kk_n$  on viimeisen mittauksen korjauskerroin.  $\bar{kk}$  on korjauskertoimien keskiarvo,  $n$  on mittausten luku. (Sekander 2011.) Alla on esimerkki ensimmäisen erän hajontalaskusta

$$\sigma = \sqrt{\frac{(-0,10 - (-0,168))^2 + (-0,19 - (-0,168))^2 + \dots + (-0,18 - (-0,168))^2}{5}}$$

$$\sigma = 0,034$$

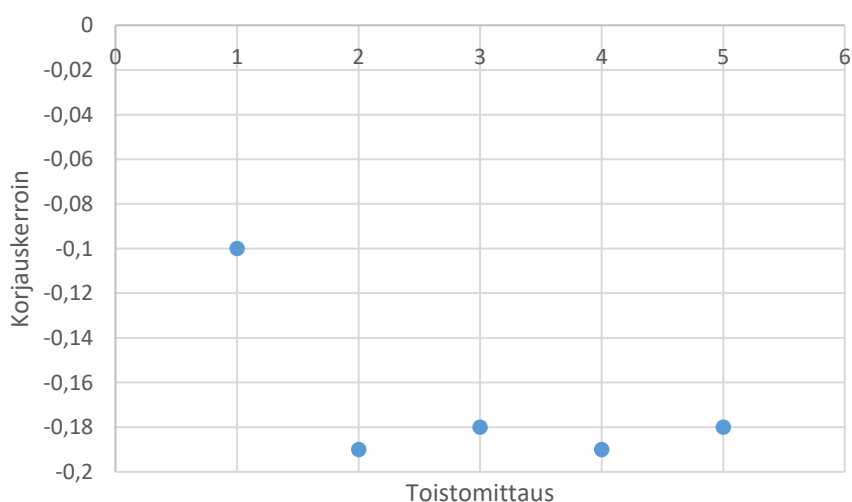
Alla olevassa taulukossa 13 on esitetty kahden erän 5 peräkkäisten mittausten tulokset, sekä korjauskertoimet, niiden keskiarvot ja hajonnat.

TAULUKKO 13. Halogeenikuivaimen kuiva-ainepitoisuudet, korjaustekijät, keskiarvot ja hajonta

Erä	Kuiva-ainepitoisuuden keskiarvo	Erien korjauskertoimen keskiarvo	Erien hajonta
1	24,94	-0,17	0,03
2	24,52	-0,27	0,09
Korjauskertoimien keskiarvo			-0,22
Korjauskertoimien hajonta			0,08

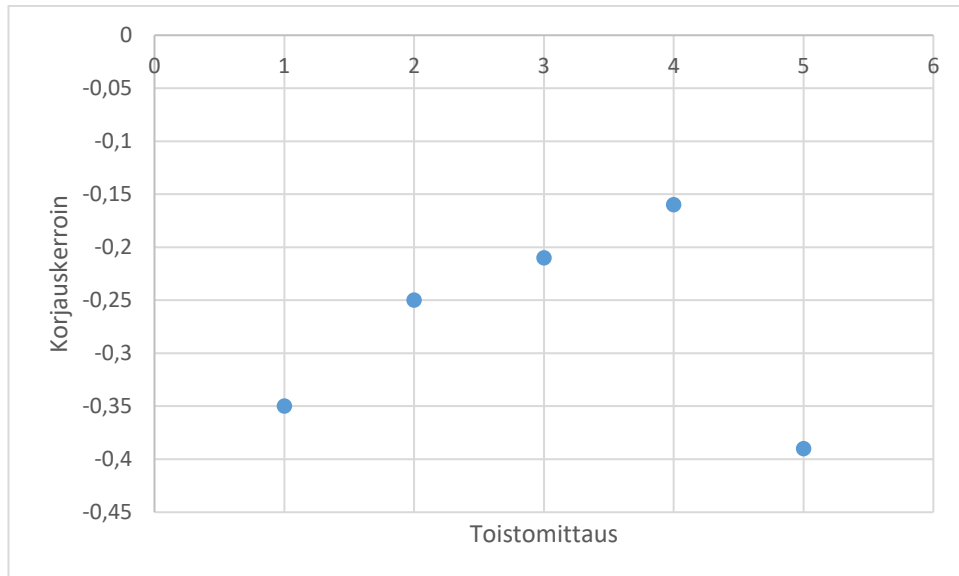
Tuotteen A 1. erän kuiva-ainepitoisuustulokset ovat raja-arvon 24,7 (Taulukko 1) yläpuolella, koska erä on vanhentunut ja näyte on päässyt kuivumaan. 2. erä on uudempi, tämän takia tulokset ovat raja-arvojen sisäpuolella.

Hajontakuviot on pistepilvi xy-koordinaatistossa, johon sijoitetaan mittaustulokset. Vaaka-akselina on mittauksen numero ja pystyakselina korjauskertoimen arvo. Koordinaatistossa ei ole yksikköitä. Hajontakuviosta voidaan havaita kuinka tasaisesti tulokset sijoittuvat, onko mitään poikkeavaa ja nousevatko vai laskevatko tulokset mittauksen aikana (nouseva tai laskeva trendi). Erän 1 hajontakuviosta ei ole laskevaa eikä nousevaa trendiä. Ensimmäisen mittauksen tulos poikkeaa hieman muista.



KUVIO 10. Erän 1 hajontakuviot

Erän 2 hajontakuviossa nähdään hieman nouseva trendi (Kuvio 11), kuitenkin viimeinen tulos on taas ensimmäisen tuloksen tasolla.



KUVIO 11. Erän 2 hajontakuviio

Kuten huomataan, eri erien korjauskertoimien välillä on suhteellisen iso ero, 0,10. Tälle tuotteelle ei saatu aikaiseksi ohjelmaa, jolla kaikille erille olisi yhtä suuri korjauskertoimen. Tällä ohjelmalla mittaukseen menee noin 11 min 40 s. Mittauksen analyysiaika riippuu näytemäärästä ja erän koostumuksesta.

## 5.2 Tuote B

Alla olevassa taulukossa 14 on esitetty eri testausten tulokset: kuiva-ainepitoisuudet, korjauskertoimet ja keskiarvot. Lisää eri testien tuloksia löytyy liitteestä 2 taulukosta 21.

TAULUKKO 14. Eri laiteparametrien testaukset halogeenikuivaimella ja tulokset

Erä	Menetelmä	Uuni TS%	Halogee- nikuivain TS%	Korjauskerroin	Kommentti
1	Gentle: 155 °C ramp time 3 min switch off 4 2,5 g	22,83	23,06	-0,23	pieni hajonta, tavoitteena pienentää korjauskerroin
			22,97	-0,14	
			23,08	-0,25	
			23,07	-0,24	
			23,05	-0,22	
				<b>keskiarvo -0,22</b>	
2	Steps: 100 °C 2 min 190 °C switch off 4	22,86	23,04	-0,18	Liian korkea lämpötila
			aborted	-	
			aborted	-	
3	Gentle 185 °C 4min switch off 4	22,26	22,38	-0,12	Toimiva ohjelma tälle erälle, hajonta on pieni ja korjauskerroin lähellä nollaa.
			22,35	-0,09	
			22,38	-0,12	
			22,41	-0,15	
			22,34	-0,08	
			22,36	-0,10	
			22,40	-0,18	
			22,39	-0,14	
			22,37	-0,13	
			22,41	-0,11	
				<b>keskiarvo -0,12</b>	
4	Gentle 185 °C 4 min switch 4	23,28	23,42	-0,14	Tälle erälle liian korkea lämpö- tila, komponentit alkoivat hajota ja ohjelma joudut- tiin pysäyttä- mään
			23,48	-0,20	
			aborted	-	
			aborted	-	
			23,40	-0,12	
			aborted	-	
aborted	-				

Muutamia kertoja laite jouduttiin sammuttamaan manuaalisesti, koska korkean lämpötilan vuoksi tuotekomponentit pääsivät hajoamaan ja tulokset laskivat alle toivotun arvon. Lämpötila muutettiin alemmaksi asteittain ja löydettiin sopiva lämpötila 167 °C. Oma lopetuskriteeri 1 g 70 sekunnissa ja 4 min ramppiaika osoittautuivat sopiviksi.

Tuotteelle B luotiin Gentle-menetelmä, jonka parametrit näkyvät taulukossa 15.

TAULUKKO 15. Tuotteen B halogeeniohjelma

Parametri	Excellence Plus HX204
Ohjelma	Gentle
Lämpötila	167 °C
Aika	4 min
Näytemäärä	2,5 g
Lopetuskriteeri	Oma, 1 g / 70 s

Gentle-ohjelmassa lämpötila nousee tasaisesti 4 minuutin ajan ja pysyy ennallaan, kunnes painonlasku on enintään 1 g 70 sekunnissa. Taulukossa 16 on esitetty kahden erän 5 peräkkäistä analyysia.

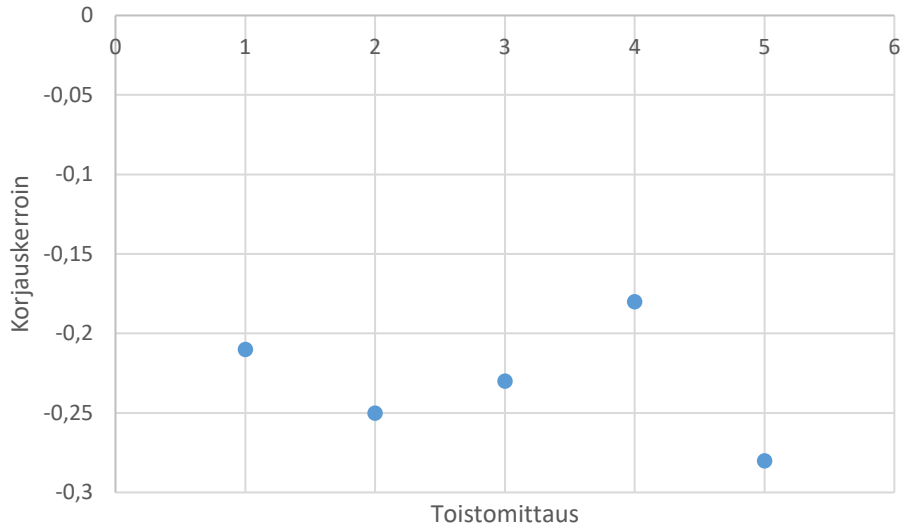
TAULUKKO 16. Halogeenilaitteen kuiva-ainepitoisuudet, korjaustekijät, keskiarvot ja hajonta

Erä	Uuni-määrityksen tulokset	Kuiva-ainepitoisuuden keskiarvo	Erien korjauskertoimen keskiarvo	Erien hajonta
1	22,75	22,98	-0,23	0,03
2	22,32	22,52	-0,20	0,04
Korjauskertoimien keskiarvo				-0,22
Korjauskertoimien hajonta				0,04

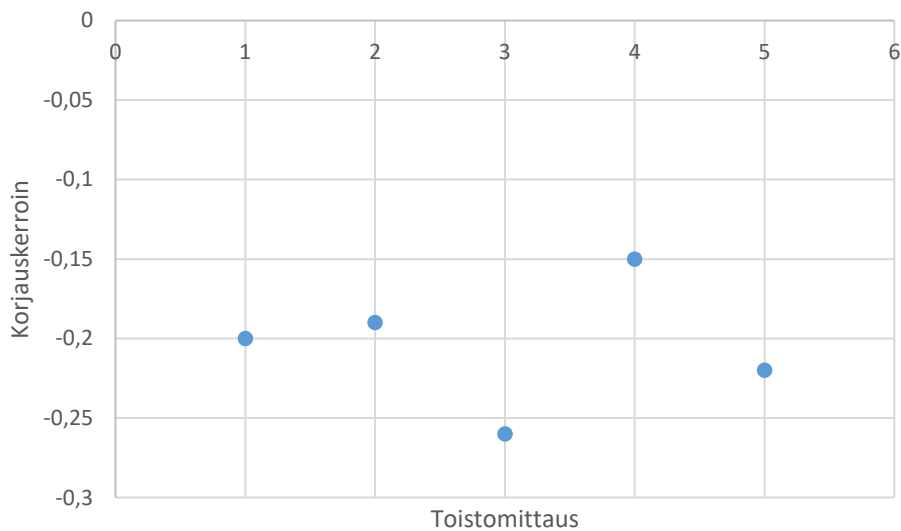
Kaikki kuiva-ainepitoisuustulokset ovat raja-arvojen sisäpuolella, mutta pitkän säilytysajan takia melko lähellä yläraja-arvoa 23,6 (Taulukko 1).



Erän 1 tuloksille luotiin hajontakuviot 12 ja erälle 2 hajontakuviot 13. Molempien erien korjauskertoimet sijoittuvat tasaisesti x-akselin alapuolelle eivätkä muodosta nousevaa tai laskevaa trendiä.



KUVIO 12. Tuotteen B erän 1 korjauskertoimien hajonta



KUVIO 13. Tuotteen B erän 2 korjauskertoimien hajonta

Tavoite saavuttaa pieni hajonta toteutui ja korjauskertoimeksi saatiin -0,22. Mitaukseen menee keskimäärin 8 min 30 s riippuen erän koostumuksesta.

### 5.3 Tuote C

Alla olevassa taulukossa 17 on esitetty eri testausten tulokset: kuiva-ainepitoisuudet, korjauskertoimet ja keskiarvot. Loput tulokset ovat liitteessä 3 taulukossa 22.

TAULUKKO 17. Eri laiteparametrien testausten tulokset halogeenikuivaimella

Erä	Menetelmä	Uuni TS%	Halogeeni- nikuivain TS%	Korjauskerroin	Kommentti
1	Gentle 150 °C 3 min switch off 4 2,5 g	50,55	50,48	0,07	Iso hajonta
			50,43	0,12	
			50,57	-0,02	
			50,47	0,08	
			50,44	0,11	
			<b>keskiarvo 0,07</b>		
2	Gentle 160 °C 3min switch off 4 2,5 g	50,72	50,36	0,36	Liian korkea
			50,36	0,36	korjauskerroin
3	Gentle 152 °C 4min switch off 4 2,5 g	22,26	50,67	0,03	Toimiva ohjelma
			50,66	0,04	tälle erälle,
			50,64	0,06	hajonta on pieni
				<b>keskiarvo 0,04</b>	ja korjauskerroin lähellä nollaa.

Kuten erän 2 tuloksista huomataan, liian korkea lämpötila aiheuttaa isomman korjauskertoimen. Tuotteen lopulliset analyysiparametrit ovat esitetty taulukossa 18. Gentle-ohjelman lämpötila on 152 °C ja ramppiaika 4 min. Tuotetta punnitaan 2,5 g. Kuiva-ainepitoisuusmäärittäminen päättyy, kun lopetuskriteeri 4 täyttyy.

## TAULUKKO 18. Tuotteen A ohjelmat

Parametri	Excellence Plus HX204
Ohjelma	Gentle
Lämpötila	152 °C
Aika	4 min
Näytemäärä	2,5 g
Lopetuskriteeri	4

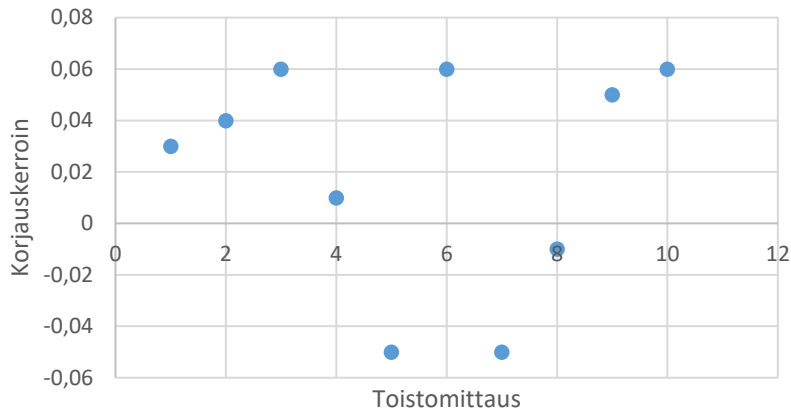
Yllä olevilla parametreilla mitattiin tuotteen C kolmen erän kuiva-ainepitoisuuksia. Jokaiselle erälle tehtiin 10 rinnakkaisanalyysiä. Tuloksista laskettiin keskiarvot, korjauskertoimet, korjauskertoimien keskiarvot ja keskihajonnat (taulukko 19). Kaikki kuiva-ainepitoisuustulokset ovat raja-arvojen sisäpuolella, mutta kuitenkin pitkän säilytysajan vuoksi ovat lähellä yläraja-arvoa 51,0 (Taulukko 1).

## TAULUKKO 19. Halogeenilaitteen kuiva-ainepitoisuudet, korjaustekijät, keskiarvot ja hajonta

Erä	Uunimäärityksen tulokset	Kuiva-ainepitoisuus	Korjauskertoimen keskiarvo	Korjauskertoimen keskihajonta
1	50,70 ja 50,80	50,75	0,02	0,04
2	50,59	50,56	0,03	0,05
3	50,46	50,44	0,02	0,04
Korjauskertoimien keskiarvo				0,02
Korjauskertoimien hajonta				0,05

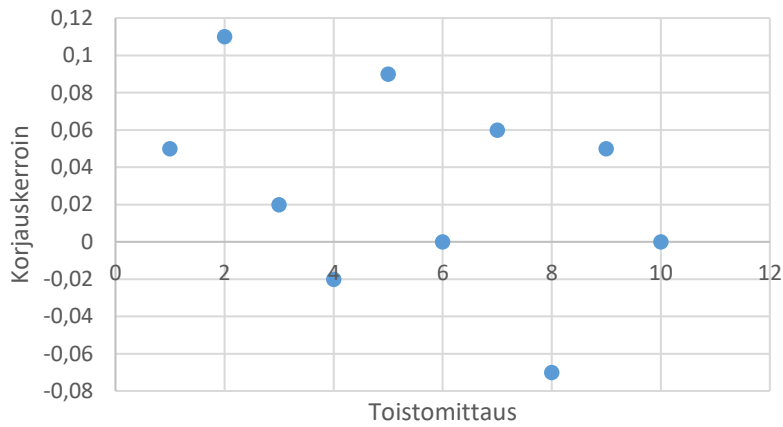
Kaikkien mitattujen erien kuiva-ainepitoisuudesta ei voida laskea yhteistä keskiarvoa eikä hajontaa, koska jokaisen erän kuiva-ainepitoisuus vaihtelee.

Jokaisen erän mittaustuloksista analysoitiin toistettavuutta. Erän 1 kuiva-ainepitoisuudet ovat mitattu kahtena eri päivänä ja korjauskertoimet ovat laskettu eri uunimääritysten perusteella. Tämän takia korjauskerroin vaihtelee, vaikka kuiva-ainepitoisuus olisi sama. Kuten kuviosta 14 nähdään, tulokset vaihtelevat tasaisesti.



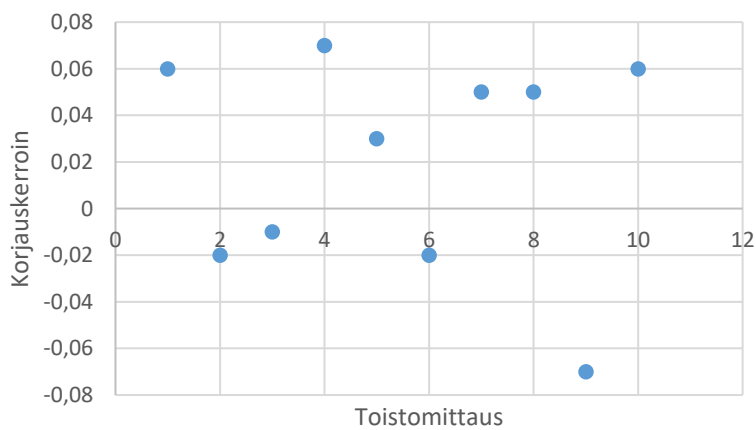
KUVIO 14. Erän 1 korjauskertoimen toistettavuus

Erän 2 tuloksissa nähdään hieman laskevaa trendiä (Kuvio 15).



KUVIO 15. Erän 2 korjauskerrontulokset ja toistettavuus

Erän 3 korjauskerrontulokset vaihtelevat tasaisesti (Kuvio 16).



KUVIO 16. Erän 1 korjauskertoimen toistettavuus

Tällä ohjelmalla suoritettu mittaus kestää noin 11 min. Tulokset ovat erittäin tarkat, koska hajonta ja tulosten korjauskerroin on pieni. Tuloksia voidaan pitää luotettavina ja analyysimenetelmä oli helposti toistettava.

## 6 POHDINTA

Työn tavoitteena oli kehittää toimivat menetelmät halogeenianalysaattorilla kolmelle eri tuotteelle niin, että hajonta olisi mahdollisimman pieni ja korjauskerroin mahdollisimman lähellä nollaa.

Työn tarkoituksena oli perehtyä kirjallisuuteen ja laiteohjeisiin. Ohjeet auttoivat paljon ja antoivat ideoita menetelmäkehitykseen. Lisäksi aiemmin tehdyt opinäytetyöt auttoivat ymmärtämään menetelmäkehitysprosessia ja sen, mistä prosessissa kannattaa lähteä liikkeelle. Menetelmäkehitys aloitettiin aiemmin käytössä olevista ohjelmista ja laiteparametrit muokattiin sen mukaan, millaiset tulokset tulivat peräkkäisissä mittauksissa. Lopullinen menetelmä oli tarkoitus testata kolmella eri näyte-erällä.

Menetelmäkehitys menestyi vaihtelevasti eri tuotteilla. Tuote A oli kaikista haastavin ja sille saatiin korjauskertoimeksi  $-0,22$  hajonnan ollessa  $0,08$ . Kun yhdelle erälle kehitettiin toimiva ja tarkka menetelmä, toiselle erälle se ei sopinutkaan tai korjauskerroin oli paljon pienempi tai isompi. Tämän tuotteen menetelmäkehitykseen kului eniten aikaa. Aikaisemmin tuotteen korjauskerroin oli  $-0,57$ , joten tulos parani  $0,35$  yksikköä. Muutaman kerran analyysin aikana näyte pääsi hajoamaan tai korjauskerroin jäi liian suureksi. Tämä voi johtua siitä, että jokaisen erän koostumus ja ominaisuudet vaihtelevat (Solenis 2020). Lisäksi jotkut erät ovat vanhempia kuin toiset ja niiden ominaisuudet muuttuvat ajan myötä. Tällä ohjelmalla ehdittiin testata kaksi erää ja kummallekin erälle tehtiin 5 peräkkäistä analyysia.

Kehitysehdotuksena voitaisiin testata suurempi määrä eri eriä tällä metodilla ja tulosten perusteella tutkia, mikä aiheuttaa eri valmistuserien välisiä eroavaisuuksia ja epätarkkuutta. Menetelmäkehityksessä huomattiin esimerkiksi, että liian korkea viskositeetti aiheuttaa ongelmia analyysin aikana.

Tuotteen B alkuperäinen korjauskerroin oli  $-0,39$ . Kun saatiin kehitettyä sopiva menetelmä, se toimi vain yhdelle erälle, kun taas muiden kohdalla mittaus jouduttiin keskeyttämään. Kokeiltiin matalampaa lämpötilaa ja sillä testattiin ajanpuutteen vuoksi kaksi erää kolmen sijaan. Uudeksi korjauskertoimeksi saatiin  $-0,22$  hajonnan ollessa  $0,04$ . Eli arvo parani  $0,17$  yksikköä ja hajonta oli alle  $0,10$ .

Jatkossa voitaisiin tehdä testatuille erille 5 peräkkäistä analyysiä lisää ja testata 3. erä tekemällä 10 peräkkäistä mittausta. Tämän tuotteen kohdalla valmistuserien välillä ei luultavasti ollut suuria laatueroja, joten hajonta oli pysynyt pienenä.

Tuotteelle C onnistui kehittää menetelmä kaikkein helpoiten. Tämä voi johtua siitä, että tuotteella on eri ainesosat ja eri ominaisuudet mm. eri kuiva-ainepitoisuus kuin A- ja B-tuotteilla. Tuote muodosti kalvoa pinnalleen määrittämisen aikana, siksi päädyttiin suorittamaan analyysi pipetoimalla näyte suoraan alumiiniastian ja peittämään se suodatuspaperilla karhea puoli näytettä vastaan. Viikossa saatiin hyvä ja luotettava ohjelma valmiiksi, jossa korjauskerroin oli 0,02 ja hajonta 0,05. Edellisen menetelmän korjauskerroin oli -0,54. Uuden menetelmän korjauskerroin siis parani 0,59 yksikköä verrattuna edelliseen korjauskertoimeen. Tuotteen C uusi menetelmä on erittäin tarkka ja vertailukelpoinen uunimäärittämisestä saatujen tulosten kanssa.

Jos halutaan vielä tarkempia tuloksia tällä menetelmällä, alumiiniastiat ja suodatuspaperit voitaisiin kuivattaa uunissa ja säilyttää eksikaattorissa (Nielsen 2017, 263). Lisäksi laiteparametreja voidaan säätää lisää esim. punnitsemalla 2,5 g sijaan 3 grammaa näytettä tai kokeilla pipetoida näyte kahden suodatuspaperin väliin.

Ongelmia tässä työssä toivat erien väliset poikkeavuudet sekä ainesosissa että kuiva-aineessa. Laiteparametrit, jotka olivat toiselle erälle optimaaliset, eivät enää sopineet toiselle erälle niin hyvin, tai ollenkaan. Lisäksi joidenkin näytteiden kuivuminen ei pysähtynyt ollenkaan, vaan jatkoi laskua paljon alle toivotun arvon, tästä johtuen mittaus jouduttiin keskeyttämään. Tämä voi johtua siitä, että näytteen jotkin komponentit hajosivat liian korkeissa lämpötiloissa. Toinen syy on mahdollisesti laitteen ylikuumentuminen tai että se ei ehtinyt jäähtyä mittausten välissä riittävästi. Koska ei ole saatavilla tarkkaa tietoa tutkittavien tuotteiden ainesosista, ei voida myöskään tutkia enempää miksi sama menetelmä ei sopinut kaikille erille.

Tuotteen A ja B menetelmäkehitykset antavat suuntaa seuraaville kehityksille. Tiedetään, että erien laadut vaihtelevat, joten seuraavissa

menetelmäkehityksissä kannattaa testata ohjelma mahdollisimman monella erällä. Voidaan korvata tässä työssä käytössä oleva kolmen erän kymmenen rinnakkaismittauksen sarja esim. kymmenen erän kahdella rinnakkaismittauksella. Näin varmistetaan, että menetelmä sopii tuotteen kaikille erille niiden laadusta ja ominaisuuksista riippumatta. Lisäksi nyt on tiedossa missä lämpötilassa tuotteet hajoavat ja mikä taas on liian matala tarkkaan määrittelykseen.

Soleniksen julkisten internetsivujen (2022) mukaan Solenis Finland Oy on erittäin tarkka valmistamistaan tuotteista ja panostaa laadun tarkastukseen. Siksi laadunvalvontalaboratoriossa pitää olla luotettavat, toistettavat ja tarkat määrittelymenetelmät tuotteiden eri ominaisuuksille. Uudet menetelmät hyväksyttiin ja otettiin käyttöön. Toimeksiantajan toiveena oli saada menetelmät, joiden hajonta olisi alle 0,10. Uusien määrittelymenetelmien hajonnat olivat 0,08, 0,05 ja 0,04, joten tämä tavoite täyttyi erinomaisesti.

Uudet ohjelmat auttavat tuotteiden tarkkailussa ja säästävät aikaa muihin analyysiin, koska uunimäärittelykseen kuluu melkein kaksi kertaa enemmän aikaa kuin muihin menetelmiin ja lisäksi aikaa kuluu punnitukseen ennen ja jälkeen mittauksen. Samaan lopputulokseen on tultu Mikrolevien biomassan kuiva-aineen määrittämisestä kertovassa artikkelissa (Ratha ym. 2016). Sen mukaan halogeenikuivaimella suoritettavat analyysit ovat energiatehokkaampia, vähemmän aikaa vieviä ja helpompia toteuttaa, kuin uunimittaukset. Halogeenimetodia suositaan isojen tehtaiden laboratorioissa, joissa analysoidaan lukuisia eri tuotteiden erilaisia ominaisuuksia. Halogeenikuivaimen määrittelymenetelmiä kannattaa kehittää kaikille sopiville tuotteille niin, että halogeenikuivaimen tulokset ovat verrattavissa uunimenetelmän tuloksiin (Nielsen 2017, 266).



## LÄHTEET

AKD WAX käyttöturvallisuustiedote. 2020. Solenis Finland Oy. Luettu 29.11.2021.

Ali, F., Sangwan, P.L. & Koul, S. 2012. 4-epi-Pimaric acid: a phytomolecule as a potent antibacterial and anti-biofilm agent for oral cavity pathogens. *Eur J Clin Microbiol Infect Dis*. Vol. 31, 149–159

Bajpai, P. 2015. *Pulp and Paper Industry – Chemicals*. Amsterdam: Elsevier.

Bernas, A., Salmi, T. & Murzin, D.Y. 2012. Catalytic Transformation of Abietic Acid to Hydrocarbons. *Top Catal*. Vol. 55, 673–679.

Binder. Gentle drying in vacuum drying ovens. Viitattu 01.01.2022. <https://www.binder-world.com/en/tips-tricks/vacuum-drying-oven>

Craddock, H.A. 2018. *Oilfield Chemistry and its Environmental Impact*. UK: John Wiley & Sons.

Datasheet: HX204 High Performance Moisture Analysis Accurate Results and Compliance Ready. 2018. Mettler Toledo. [https://www.mt.com/nz/en/home/library/product-brochures/laboratory-weighing/05\\_Moisture\\_Analyzer2/01\\_Professional\\_Line/04\\_Datasheets/HX204\\_Datasheet\\_Download\\_Template.html](https://www.mt.com/nz/en/home/library/product-brochures/laboratory-weighing/05_Moisture_Analyzer2/01_Professional_Line/04_Datasheets/HX204_Datasheet_Download_Template.html)

Dazon, C., Witschger, O. & Llewellyn, P. 2019. Performance of the Halogen Technology for Determining the Moisture Content of Nanoparticulate Powders. *Exp Tech* Vol. 43, 757–764. <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1007/s40799-019-00332-0>

Fink, J.K.L. 2018. *Reactive Polymers - Fundamentals and Applications. A Concise Guide to Industrial Polymers*. 3. painos. Amsterdam: Elsevier.

Froilabo. Ovens – esite. 2013. Luettu 01.01.2022. <https://www.teopal.fi/tuote/ae60-lampokaappi/>

Juppo, A. & Paren, A. 2000. Menetelmä vettähyllivän paperin ja kartongin valmistamiseksi ja liimausseos – Patenttijulkaisu. Luettu 05.01.2022. <https://patentimages.storage.googleapis.com/cd/50/32/ebb296817e4401/FI109220B.pdf>

Järvi, J. 2019. Erikoispapereiden massaliimaus. Kemian laitos. Jyväskylän yliopisto. Pro gradu – tutkielma ja erikoistyö. Viitattu 31.01.2022 <https://jyx.jyu.fi/bitstream/handle/123456789/65227/ASA%20gradu%20julkisen%20Jani%20J%c3%a4rvi.pdf?sequence=8&isAllowed=y>

Moisture Analyzer Excellence Plus HX204 Operating Instructions. 2012. Mettler Toledo AG. Luettu 30.11.2021

Moisture Analyzer Excellence Plus HX204 Operating Instructions. 2012. Mettler Toledo AG Luettu 01.01.2022.

Nielsen S. 2017. Food Analysis. 5. painos. Cham: Springer International Publishing.

Operating instructions HR73 and HG53 Moisture Analyzers HR73-P and HG53-P Moisture Analyzers. 2001. Mettler Toledo. [file:///C:/Users/35844/AppData/Local/Temp/MicrosoftEdgeDownloads/d62d71e1-2601-4de3-b85a-be88d131616d/hr-hg\\_ba\\_en.pdf](file:///C:/Users/35844/AppData/Local/Temp/MicrosoftEdgeDownloads/d62d71e1-2601-4de3-b85a-be88d131616d/hr-hg_ba_en.pdf)

Operating Instructions METTLER TOLEDO Excellence XS Analytical Balances. 2004. Mettler Toledo. [https://www.hogentogler.com/images/xs-a\\_manual.pdf](https://www.hogentogler.com/images/xs-a_manual.pdf)

Operating instructions. 2002. Memmert Ovens. Luettu 01.01.2022. <https://www.manualslib.com/manual/819176/Memmert-Ue-200.html?page=4#manual>

PAC käyttöturvallisuustiedote. 2020. Solenis Finland Oy. Luettu 30.11.2021.

Pol-Eko-Aparatura. Drying Oven SLN 32. Luettu 01.2022. <https://www.pol-eko.com.pl/model/drying-ovens-sln/drying-ovens-sln-32/#tab-download>

Rasti, A., Pineda, M. & Razavi, M. 2020. Assessment of Soil Moisture Content Measurement Methods: Conventional Laboratory Oven versus Halogen Moisture Analyzer. Journal of Soil and Water Science Vol.4 (1):151-160. <https://scholars.direct/Articles/soil-and-water-science/jsws-4-016.php?jid=soil-and-water-science>

Ratha, S.K., Rao, P.H. & Govindaswamy, K. 2016. A rapid and reliable method for estimating microalgal biomass using a moisture analyser. Journal of Applied Phycology Vol. 28, 1725–1734. <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1007/s10811-015-0731-1>

Ryu, Y.S., Hyung, J.H. & Kim, L.S.H. 2020. Efficacy of alkyl ketene dimer modified microcrystalline cellulose in polypropylene matrix, Polymer. Vol. 196, 122463.

Sekander, H.K. 2011. Standard Deviation. International Encyclopedia of Statistical Science. 3.painos. Dordrecht: Springer

SFS 3774. 2000. Veden määrittäminen. Karl Fischer-menetelmä. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 17.12.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/SFS/ID2/3/1375.html.stx>

SFS-EN ISO 15934: en. 2012. Sludge, treated biowaste, soil and waste. Calculation of dry matter fraction after determination of dry residue or water content. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 17.12.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/198991.html.stx>

SFS-EN ISO 3251:2019: en. 2019. Paints, varnishes and plastics. Determination of non-volatile-matter content. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 17.12.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CENISO/ID2/3/782499.html.stx>

Solenis. 2021. Operating principles & certifications. Quality. Verkkosivu. Viitattu 01.04.2022. <https://www.solenis.com/en/sustainability/governance-compliance/operating-principles-certifications>

Tuotteen A käyttöturvallisuustiedote. 2020. Solenis Finland Oy. Luettu 30.11.2021.

Tuotteen B käyttöturvallisuustiedote. 2020. Solenis Finland Oy. Luettu 01.01.2022.

Tuotteen C käyttöturvallisuustiedote. 2020. Solenis Finland Oy. Luettu 29.11.2021.

Vacuum Oven – Catalog. 2020. Espec. Luettu 01.01.2022. <https://www.espec.co.jp/english/inquiry/catalog/vac.pdf>

Vogl, J. & Ostermann, M. 2006 On the measurement of the moisture content in different matrix materials. Journal Accreditation and Quality Assurance. Vol. 11, 356–362. <https://link-springer-com.libproxy.tuni.fi/article/10.1007/s00769-006-0159-z>

Zakaria, Z.A. & Ahmad, W.A. 2020. Organic and Inorganic Matter Removal Using High Polymeric Al<sub>13</sub> Containing Polyaluminium Chloride. Water Air Soil Pollut Vol. 231, 310

## LIITTEET

## Liite 1. Tuote A. Menetelmäkehitys, ohjelmat ja tulokset.

1(3)

Taulukoissa 20–22 on laskettu uunimäärityksen kuiva-ainepitoisuudet eri erille, kuiva-ainepitoisuustulokset ja korjauskertoimet halogeenikuivaimen eri ohjelmilla. Lisäksi on kirjoitettu epäonnistumisen mahdolliset syyt.

## TAULUKKO 20. Tuotteen A menetelmäkehitys.

Uuni näyte (erä)	kippo (g)	punnittu (g)	kuivattu (g)	TS (%)	Rinnakkaisten erotus	Keskiarvo	Halogeenikuivaimet							
							Kuiva-ainepitoisuus	Korjauskertoimet						
							Menetelmä							
1	0,8997	1,0045	1,1411	24,03	0,02	24,02	24,12	-0,10	Step: 1) 105 3 2) 150 7 3)170 switch 4					
		1,0235	1,1374	24,02		24,02	24,49	-0,47						
						24,02	24,87	-0,85						
						24,02	24,5	-0,48						
								-0,47						
						24,02	24,10	-0,08	Step: 1) 105 3 2) 150 6:30 3)170 switch 4					
						24,02	24,42	-0,40						
						24,02	23,77	0,25						
						24,02	24,39	-0,37						
						24,02	24,41	-0,39						
							-0,20							
						24,02	24,41	-0,39	Step: 1) 105 3 2) 150 7 3)165 switch 4					
						24,02	24,40	-0,38	Step: 1) 105 3 2) 150 7 3)150 switch 4					
						24,02	ei tulosta		Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)180 switch 4					
						24,02	24,20	-0,18	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)175 switch 4					
						24,02	ei tulosta		Step: 1) 105 3 2) 160 8 3)175 switch 4					
						24,02	24,25	-0,23	Step: 1) 105 3 2) 160 6:30 3)170 switch 4					
	0,9132	1,0013	1,1552	24,17	0,22	24,06	24,3	-0,24	Step: 1) 105 3 2) 160 5 3)175 switch 4					
	0,9139	1,0261	1,1596	23,95		24,06	19,91	4,15	Step: 1) 115 3 2) 160 5 3)175 switch 4					
						24,06	19,8	4,26	Step: 1) 105 3 2) 160 5:30 3)175 switch 4				Halogeeni ei jäähtynyt tarpeeksi/ ohjelma ei ole sopiva	
						24,06	19,78	4,28	Step: 1) 105 4 2) 160 7 3)175 switch 4					
						24,06	24,12	-0,06	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)175 switch 3				tulokset vaihtelevat paljon	
						24,06	23,98	0,08						
						24,06	24,29	-0,23						
	0,9022	1,014	1,1461	24,05		24,05	24,02	0,03	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)175 switch 3				tulokset vaihtelevat paljon switch toiminnan takia, kuvaaja ei ehdi tasaantua	
						24,05	24,41	-0,36						
						24,05	24,34	-0,29	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)180 switch 3					
						24,05	ei tulosta		Step: 1) 105 3 2) 165 7 3)185 switch 3					
						24,05	ei tulosta		Gentle: 170				liian suuret arvot	
						24,05	24,64	-0,59	Gentle: 160					
						24,05	24,55	-0,50	Gentle: 165 2:30					
						24,05	ei tulosta		Gentle: 165 3					
						24,05	24,51	-0,46	Gentle: 165 2:40					
2	0,9109	1,0118	1,1567	24,29		24,22	24,41	-0,19	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)175 switch 3					
	0,9099	1,0362	1,1619	24,32		24,22	ei tulosta		Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)175 1 4)185 3				liian korkea lt	
	0,9038	1,0278	1,1511	24,06		24,22	24,17	0,05	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)185 1 4)175 3					
						24,22	23,7	0,52						
						24,22	24,14	0,08	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)180 1 4)175 3				iso hajonta	
						24,22	24,32	-0,10						
Koenäyte	0,9217	1,0079	1,1649	24,13	0,06	24,10	21,23	2,87	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)180 1 4)175 3				iso hajonta	
	0,9109	1,0078	1,1535	24,07		24,10	24,29	-0,19						
						24,10	21,63	2,47						
						0,00	24,10	ei tulosta	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)180 1 4)175 4				liian korkea lämpötila	
						0,00	24,10	24,21	-0,11	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)175 1 4)165 4				
						0,00	24,10	24,38	-0,28				iso hajonta, liian pienet lämpötilat	
						24,46	ei tulosta							
	0,9181	1,0372	1,1718	24,46	0,04	24,44	ei tulosta		Step: 1) 105 3 2) 162 7 3)175 1 4)170 4					
	0,9098	1,0186	1,1585	24,42		24,44	ei tulosta		Step: 1) 105 3 2) 158 7 3)175 1 4)170 4					
						24,44	24,08	0,36	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)172 3					
						24,44	24,50	-0,06						
						24,44	24,04	0,40						
						24,44	24,52	-0,08						
						24,44	24,48	-0,04						
						24,44	24,55	-0,11						
							24,36							
	0,9084	1,0044	1,1548	24,53	0,12	24,47	24,66	-0,19	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)172 3				paras	
	0,9074	1,0438	1,1622	24,41		24,47	24,59	-0,12						
						24,47	24,6	-0,13						
	0,9070	1,0051	1,1526	24,44	0,11	24,49	23,69	0,80	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3)173 3				liian iso korjauskerroin	
	0,9040	1,0422	1,1598	24,54		24,49	23,74	0,75						
						24,49	24,49							
						24,49	23,68	0,81	Step: 1) 105 3 2) 160 7:10 3)172 3				liian iso korjauskerroin	
						24,49	24,2	0,29						
						24,49	24,38	0,11	Step: 1) 105 3 2) 161 7 3)172 3				iso hajonta	
						24,49	24,03	0,46						

2(3)

2	0,9067	1,0043	1,1503	24,26	0,03	24,27	23,58	0,69	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 172 3	liian iso korjauskerron	
	0,9069	1,0225	1,1552	24,28		24,27	24,28	-0,01			
						24,27	24,24	0,03			
						24,27	24,22	0,05			
						24,27	24,49	-0,22			
						24,27	24,40	-0,13			
						24,27	24,37	-0,10			
						24,27	23,98	0,29			
						24,27	ei tulosta				
2	0,9082	1,0489	1,1638	24,37	0,00	24,37	24,32	0,05	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 171 3		
	0,9071	1,0201	1,1557	24,37		24,37	24,40	-0,03			
						24,37	24,20	0,17	poikkeava tulos		
						24,37	24,33	0,04			
						24,37	24,56	-0,19	Anne mittaus		
						24,37	24,49	-0,12	Anne mittaus		
						24,37	24,30	0,07			
						24,37	0,00				
						24,37	ei tulosta				
						24,37	ei tulosta				
						24,37	24,34	0,03	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 171 4		
						24,37	24,36	0,01	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 172 4		
						24,37	24,28	0,09	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 169 4		
2	0,9089	1,0156	1,1572	24,45	0,03	24,44	24,42	0,02	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 172 3		
	0,9101	1,0077	1,1562	24,42		24,44	24,33	0,11			
						24,44	24,05	0,39			
						24,44	24,58	-0,14	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 171 3 2,5g	Kun on isompi näytämäärä	
						24,44	24,63	-0,19		hajonta on pienempi	
						24,44	24,59	-0,15			
						24,44	24,73	-0,29			
						24,44	24,55	-0,11			
						24,44	24,64	-0,20			
						keskiarvo	24,62	-0,18			
3	0,9072	1,0063	1,1508	24,2074928	0,09	24,25	24,52	-0,27	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 172 3 2,5g		
	0,91	1,0346	1,1614	24,29924609		24,25	24,39	-0,14			
						24,25	24,49	-0,24			
						24,25	24,5	-0,25			
						keskiarvo	24,25	24,48	-0,22		
						24,25	24,44	-0,19	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 172 4 2,5g		
						24,25	24,49	-0,24			
						24,25	24,38	-0,13			
						24,25	24,52	-0,27			
						keskiarvo	24,46	-0,21			
						24,25	24,42	-0,17	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 173 4 2,5g		
						24,25	24,45	-0,20			
						24,25	24,5	-0,25			
						24,25	24,44	-0,19			
								-0,20			
3	0,908	1,0496	1,1634	24,33	0,03	24,32	24,54	-0,22	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 171 4 2,5g		
	0,9263	1,0095	1,1716	24,30		24,32	24,5	-0,18			
						24,32	24,48	-0,16			
								-0,19			
3						24,32	24,48	-0,16	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 170 4 2,5g		
						24,32	24,52	-0,20			
						24,32	24,44	-0,12			
						24,32	24,40	-0,08			
						24,32	24,51	-0,19			
						24,32	24,55	-0,23			
						24,32	24,48	-0,16			
						24,32	24,52	-0,20			
						24,32	24,50	-0,18			
						24,32	24,47	-0,15			
						24,32	24,49	-0,17			
2	0,9014	1,0236	1,1504	24,32590856	0,09	24,37	24,58	-0,21	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 170 4 2,5g		
	0,919	1,0501	1,1754	24,41672222		24,37	aborted	-			
						24,37	24,69	-0,32	poikkeava		
						24,37	24,61	-0,24			
						24,37	24,63	-0,26			
						24,37	24,66	-0,29			
						24,37	24,6	-0,23			
						24,37	24,59	-0,22			
								-0,24			

5	0,9143	1,0206	1,1601	24,08387223	0,01	24,09	24,34	-0,25	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 170 4 2,5g	aborted, poikkeava erä,
	0,9144	1,0566	1,169	24,09615749		24,09	aborted			jossa on ollut korkea viskositeetti..
						24,09	aborted			
						24,09	aborted			
						24,26	-0,17			
						24,09	aborted			
2	0,9051	1,0193	1,157	24,71303836	0,04	24,69	24,97	-0,28	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 170 4 2,5g	
	0,9154	1,0261	1,1686	24,67595751		24,69	24,9	-0,21		
						24,69	24,98	-0,29		
						24,69	24,98	-0,29		
4	0,9063	1,0305	1,1539	24,02717128	0,05	24,05	24,54	-0,49	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 170 4 2,5g	
	0,9191	1,0485	1,1716	24,08202194		24,05	24,46	-0,41		
						24,05	24,46	-0,41		
						24,05	24,43	-0,38		
						24,05	24,43	-0,38		
						24,05	24,34	-0,29	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 172 4 2,5g	
						24,05	24,35	-0,30		
						24,05	24,46	-0,41		
						24,05	24,42	-0,37		
						24,05	24,35	-0,30	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 172 4 2,5g	näyte suodatuspaperin alle
						24,05	24,43	-0,38		
						24,05	24,48	-0,43		
						24,14	24,56	-0,42		
						24,14	24,47	-0,33		
4	0,9146	1,0131	1,1593	24,153588	0,03	24,14	24,5	-0,36		
	0,9016	1,0641	1,1583	24,12367259		24,14	24,59	-0,45		
						24,14	24,45	-0,31		
						24,14	24,59	-0,45		
						24,14	-0,35	KESKIARVO		
5	0,9071	1,0252	1,1434	23,04916114	0,02	23,06	23,06			
	0,9062	1,0476	1,1479	23,07178312	1,37	23,76	23,76			
3	0,9075	1,0164	1,1559	24,43919717	0,02	24,43	24,77	-0,34		
	0,9073	1,0078	1,1534	24,41952768						
6	0,9056	1,0059	1,1561	24,90307188	0,10	24,95	25,39	-0,44		
	0,9048	1,0372	1,1641	25		24,95	25,4	-0,45		
						24,95	25,54	-0,59		
						24,95	25,5	-0,55		
						24,95	25,5	-0,55		
						24,95	22,51	2,44		
1	0,9083	1,0342	1,1643	24,7534326	0,04	24,77	24,87	-0,10	Step: 1) 105 3 2) 160 7 3) 172 1/70 2,5g	
	0,9136	1,049	1,1737	24,7950429		24,77	24,96	-0,19		
						24,77	24,95	-0,18		
						24,77	24,96	-0,19		
						24,77	24,61	0,16		
						24,77	24,95	-0,18		
						24,77	-0,17			
4	0,9076	1,0159	1,1541	24,26419923	0,03	24,25	24,6	-0,35		
	0,9062	1,0791	1,1677	24,23315726		24,25	24,64	-0,39		
						24,25	24,5	-0,25		
						24,25	24,66	-0,41		
						24,25	24,46	-0,21		
						24,25	24,41	-0,16		
						24,25	24,65	-0,40		
						24,25	-0,27			

## Liite 2. Tuote B. Menetelmäkehitys, ohjelmat ja tulokset.

TAULUKKO 21. Tuotteen B menetelmäkehitys.

Uuni	näyte (erä)	kippo (g)	punnittu (g)	kuivattu (g)	TS (%)	Rinnakkaisten erotus	Keskiarvo	Halogeenikuivaimet		Menetelmä
								Kuiva-ainepitoisuus	Korjaukset	
1	0,9115	1,0427	1,1495	22,83	0,01	22,83	23,06	-0,23	Gentle: 155 3 switch 4	
							22,83	-0,14		
	0,9164	1,0417	1,1543	22,84		22,83	23,08	-0,25		
							22,83	-0,24		
						keskiarvo	22,83	-0,22		
							22,83	-0,22		
							22,83	-0,21	Gentle: 160 3 switch 4	
							22,83	-0,20		
							22,83	-0,21		
							22,83	-0,21		
						22,83	-0,21	Gentle: 170 3 switch 4		
						22,83	-0,29			
						22,83	-0,15			
						22,83	-0,38			
1	0,9119	1,0377	1,1493	22,88	0,00	22,88	23,05	-0,17	Gentle: 180 3 switch 4	
							22,88	-0,18		
	0,9087	1,0005	1,1376	22,88		22,88	22,99	-0,11		
							22,88	-0,17		
						keskiarvo	22,88	-0,16		
							22,88	-0,20	Gentle: 160 4 switch 4	
							22,88	-0,23		
							22,88	-0,23		
							22,88	-0,17	Gentle: 160 2:30 switch 4	
							22,88	-0,16		
						22,88	-0,26			
						22,88	-0,26			
	0,8955	1,0023	1,1245	22,85	0,03	22,86	23,02	-0,16	Steps: 50 2 150 switch 4	
							22,86	-0,11		
	0,9023	1,0567	1,144	22,87		22,86	22,97	-0,11		
							22,86	-0,19		
						22,86	-0,20	Steps: 80 2 150 switch 4		
						22,86	-0,23	Steps: 80 2 150 switch 4		
						22,86	-0,17	Steps: 100 2 180 switch 4		
						22,86	-0,16			
						22,86	-0,19			
						22,86	-0,18			
						22,86	-0,18			
						22,86	-0,18			
						22,86	-0,18	Steps: 100 2 190 switch 4		
						22,86	--			
						22,86	--			
						22,86	--			
	0,9009	1,0355	1,1386	22,96	0,01	22,96	22,97	-0,11	Steps: 100 2 185 switch 4	
							22,96	-0,17	Steps: 100 2 185 switch 4	
	0,9009	1,0259	1,1365	22,97		22,96	23,11	-0,15		
							22,96	-0,17		
						keskiarvo	22,96	-0,13		
							22,96	-0,15		
						22,96	18,5	4,46	Gentle 185 2,5min switch 4	
						22,96	-0,15	Gentle 185 3min switch 4		
						22,96	23,23	-0,27		
						22,96	-0,14			
						22,96	23,09	-0,13		
						22,96	-0,21			
						22,96	23,17	-0,21		
						22,96	-0,18			
						22,96	23,16	-0,20	Gentle 185 4min switch 4	
						22,96	-0,16			
						22,96	23,05	-0,09		
						22,96	-0,09			
2	0,9073	1,0392	1,1389	22,29	0,05	22,26	22,38	-0,12	Gentle 185 4min switch 4	
							22,26	-0,09		
	0,9143	1,0292	1,1432	22,24		22,26	22,35	-0,09		
							22,26	-0,12		
							22,26	-0,12		
							22,26	-0,15		
							22,26	-0,08		
							22,26	-0,10		
							22,26	22,44	-0,18	
							22,26	-0,14		
						22,26	22,4	-0,14		
						22,26	-0,13			
						22,26	22,39	-0,13		
						22,26	-0,11			
						22,26	22,37	-0,11		
						22,26	-0,15			
						22,26	22,41	-0,15		
						22,26	-0,12			
1	0,9201	0,9993	1,1525	23,26	0,04	23,28	23,42	-0,14		
							23,28	-0,20		
	0,9083	1,0462	1,152	23,29		23,28	23,4	-0,12		
1	0,9061	1,0343	1,1478	23,37	0,04	23,35	23,47	-0,12		
							23,35	-0,12		
3	0,9163	1,0483	1,1608	23,32		23,35	23,35	-0,23		
							23,35	-0,23		
	0,9139	1,007	1,1421	22,66	22,66	22,66	-0,20	Gentle 170 4min switch 4		
						22,66	-0,33	Gentle 160 4min switch 4		
	0,9088	1,0371	1,1437		22,66	22,99	-0,33			
						22,66	-0,32			
3	0,914	1,0272	1,1475	22,73	0,04	22,75	23,05	-0,30	Gentle 160 4min switch 4	
							22,75	-0,26		
	0,9124	1,0028	1,1408	22,78		22,75	23,01	-0,26		
							22,75	-0,19	Gentle 165 4min switch 4	
						22,75	-0,21	Gentle 167 4min switch 4		
						22,75	-0,21			
						22,75	23	-0,25		
						22,75	-0,23			
						22,75	22,98	-0,23		
						22,75	-0,18			
						22,75	22,93	-0,18		
						22,75	-0,28			
						22,75	23,03	-0,28		
						22,75	-0,23			
2	0,9069	1,082	1,148	22,28	0,08	22,32	22,52	-0,20		
							22,32	-0,19		
	0,9093	1,0229	1,138	22,36		22,32	22,47	-0,15		
							22,32	-0,26		
						keskiarvo	22,32	-0,26		
22,32							-0,22			

iso hajonta

tuote hajoaa liian korkeassa lämpötilassa?

## Liite 3. Tuote C. Menetelmäkehitys, ohjelmat ja tulokset.

TAULUKKO 22. Tuotteen C menetelmäkehitys.

Uuni	näyte (erä)	kippo (g)	punnittu (g)	kuivattu (g)	TS (%)	Rinnakkaisten erotus	Keskiarvo	Halogeenikuivaimet		Menetelmä							
								Kuiva-ainepitoisuudet	Korjaukertoimet								
	1	0,8932	2,0466	1,9278	50,55	0,00	50,55	50,78	-0,23	Gentle 140 3min 4 2,5g							
								50,55	0,00								
								50,55	-0,20								
								50,55	-0,13								
								50,55	-0,05								
								50,6	-0,12								
							50,55	50,48	0,07	Gentle 150 3min 4 2,5g							
								50,55	0,12								
								50,55	-0,02								
								50,55	0,08								
								50,55	0,11								
								50,44	0,07								
	2	0,9209	2,0399	1,9469	50,30		50,27	50,08	0,19	Gentle 150 3min 4 2,5g							
								0,9109	2,0346	1,9333	50,25	50,27	50,14	0,13			
												50,27	50,16	0,11			
												50,27	50,1	0,17			
												50,27	50,22	0,05	Gentle 150 3min 4 2,5g		
								50,27	50,25	0,02							
								50,27	50,43	-0,16							
								50,27	50,26	0,01							
								50,27	50,14	0,13							
									50,14	0,05							
	1	0,9059	2,0538	1,9479	50,74		50,72	50,49	0,23	Gentle 150 3min 4 2,5g	tulokset vaihtelevat paljon?						
								0,9041	1,9888	1,9125	50,70	50,72	50,49	0,23			
												50,72	50,69	0,03			
												50,72	50,65	0,07			
												50,72	50,84	-0,12			
												50,72		0,14			
												50,72	50,36	0,36	Gentle 160 3min 4 2,5g		
												50,72	50,36	0,36			
												50,72	50,49	0,23	Gentle 155 3min 4 2,5g		
												50,72	50,5	0,22			
							50,72	50,56	0,16	Gentle 155 4min 4 2,5g							
								50,72	50,65	0,07							
								50,72	50,66	0,06							
								50,72	50,65	0,07							
								50,72	50,69	0,03							
								50,72	50,6	0,12							
								50,72		0,08							
								50,71									
	3	0,9049	2,0496	1,9442	50,71		50,70	50,51	0,19								
								0,9032	2,0513	1,943	50,69	50,70	50,51	0,19			
												50,70	50,49	0,21			
												50,70		0,20			
												50,70	50,74	-0,04	Gentle 150 4min 4 2,5g		
					50,70	50,63	0,07										
					50,70	50,84	-0,14										
					50,70	50,67	0,03										
	3						50,70	50,67	0,03	Gentle 152 4min 4 2,5g	käännettiin paperin karheen puolen alaspäin.						
								50,70	50,66	0,04							
								50,70	50,64	0,06							
										0,04							
	4	0,9133	2,0138	1,9315	50,56		50,59	50,54	0,05	Gentle 152 4min 4 2,5g							
								0,9177	2,0509	1,9558	50,62	50,59	50,48	0,11			
												50,59	50,57	0,02			
												50,59	50,61	-0,02			
												50,59	50,5	0,09			
												50,59	50,71	-0,12			
												50,59	50,59	0,00			
												50,59	50,53	0,06			
												50,59	50,66	-0,07			
												50,59	50,54	0,05			
				50,59	50,59	0,00											
								50,59	0,03								
	3	0,909	2,0132	1,9317	50,80	0,00	50,80	50,79	0,01	Gentle 152 4min 4 2,5g							
								0,9084	2,0096	1,9293	50,80	50,80	50,85	-0,05			
												50,80	50,74	0,06			
												50,80	50,85	-0,05			
												50,80	50,81	-0,01			
												50,80	50,75	0,05			
												50,80	50,74	0,06			
												50,80		0,01			
	2	0,9059	2,0441	1,9371	50,45	0,03	50,46	50,4	0,06	Gentle 152 4min 4 2,5g							
								0,9057	2,0385	1,9346	50,47	50,46	50,48	-0,02			
											50,46	50,46	50,34	0,12			
											50,46	50,46	50,47	-0,01			
											50,46	50,46	50,39	0,07			
											50,46	50,46	50,43	0,03			
											50,46	50,46	50,48	-0,02			
											50,46	50,46	50,41	0,05			
											50,46	50,46	50,41	0,05			
											50,46	50,46	50,53	-0,07			
											50,46	50,46	50,4	0,06			
											50,46	50,46	50,54	-0,08			
																50,4	0,02