



TAMPEREEN  
AMMATTIKORKEAKOULU

# **TD-NMR-LAITTEEN KÄYTTÖNOTTO JA TEKSTILIKOORDIN IMEYTYMÄMÄÄRITYKSEN VALIDOINTI**

Johanna Inomaa

Opinnäytetyö  
Joulukuu 2016  
Laboratorioalan koulutus



## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratorioalan koulutus

INOMAA JOHANNA:

TD-NMR-laitteen käyttöönotto ja tekstiilikoordin imeytymämäärityksen validointi  
Opinnäytetyö 50 sivua, joista liitteitä 8 sivua  
Joulukuu 2016

---

Opinnäytetyön kokeellinen osuus suoritettiin Nokian Renkaat Oyj:n analyttisessä laboratorioissa. Nokian Renkaat Oyj kuuluu maailman tunnetuimpien rengasvalmistajien joukkoon ja on erikoistunut pohjoisten olojen renkaisiin. Yrityksen laboratorio sijaitsee Nokian tehtaalla ja siellä suoritetaan laadunvalvontaa, kumianalyysejä sekä menetelmänkehitystöitä.

Tavoitteena oli TD-NMR-laitteen käyttöönotto ja tekstiilikoordien imeytymämäärityksen validointi. Lisäksi tavoitteena oli nopeuttaa imeytymämääritysten suorittamista. Tekstiilikoordi on kuiduista valmistettua löyhää kangasta, jota käytetään kumituotteessa lujitteena. Imeytymä on tekstiilikuidussa olevan resorsinoliformaldehydi-lateksikäsittelyaineen (RFL) pitoisuus prosentteina. RFL-käsittelyä tarvitaan, jotta kuitu ja kumi saadaan kiinnittymään toisiinsa. Tarkoituksena oli saada uusi TD-NMR-laite käyttökuntoon, määrittää standardisuorat eri koordityypeille ja testata tekstiilikoordien imeytymämääritystä.

Opinnäytetyössä suoritettiin aluksi imeytymämääritykset käytössä olleella standardisoidulla menetelmällä kaikista mahdollisista koordinäyttemateriaaleista. Käyttöönotossa käytiin läpi laitteelle vaadittavat asennustehtävät laitevalmistajan edustajan kanssa. Kun TD-NMR-laite oli otettu käyttöön, erilaisia näytteiden käsittelytapoja testattiin kuivamisesta massan muutoksiin. Laitteelle määritettiin ja tallennettiin standardisuorat eri koordityypeille.

Validointia varten suoritettiin useita erilaisia mittauksia, esimerkiksi toistettavuusmittauksia. Imeytymät määritettiin TD-NMR-laitteella samoista näytteistä kuin vanhalla menetelmällä ja verrattiin tuloksia myös raaka-ainetoimittajien ilmoittamiin tuloksiin. Validointia tehdessä TD-NMR-laite osoittautui tarkaksi laitteeksi. Laitteen antamien tulosten keskijajonta oli pieni ja tulokset osoittivat mittausten olevan toistettavia. TD-NMR-laitteella tehdyt mittaukset olivat verrattavissa vanhan menetelmän tuloksiin.

Tavoitteena ollut imeytymämäärityksen nopeutuminen toteutui. Aiemmin kolme vuorokautta kestävä määrittäminen voitiin tehdä uudella laitteella muutamassa tunnissa. Lisäksi laboratorio voi luopua vanhassa menetelmässä käytetyistä haitallisista reagensseista. Validoitu menetelmä helpottaa toimenpiteitä, mikäli yritys haluaa jatkossa testata uusien raaka-ainetoimittajien koordinäytteitä tai uusia koordityyppejä. Menetelmä otettiin käyttöön heti validoinnin valmistuttua.

---

Asiasanat: TD-NMR, imeytymä, validointi, RFL

## **ABSTRACT**

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

INOMAA JOHANNA:

The Introduction to TD-NMR Device and a Method Validation for Dip Pick-Up Measurement of Textile Cords

Bachelor's thesis 50 pages, appendices 8 pages

December 2016

---

This thesis was made for Nokian Tyres Ltd. Nokian Tyres is one of the world's best tire-makers. Nokian Tyres is focusing on Nordic weather conditions and is willing to make the world's best winter tires. The analytical laboratory is located at the factory of Nokia. The company also has another laboratory in Vsevolozhsk, Russia. The tasks performed at the laboratory are mainly quality control, rubber analysis and method developments.

The objective of thesis was to speed up the dip pick-up measurement by using TD-NMR. A method validation for dip pick-up measurement of textile cords was also included. Dip pick-up determines the amount of dip content in a textile cord. Dip content is used to bond yarn with rubber. These textile cords are used to make stronger rubber items like tires. The purpose was to test the validated method for dip pick-up measurement. The new method was also compared to the old standard method that was used at the laboratory.

All possible samples were determined with the old standard method for dip pick-up. Calibrations for different cord types were made for TD-NMR and several different sample preparations were tested. After the TD-NMR introduction, all samples were measured with it as well. Repeatability and validity of the new method was very good.

The goal of the thesis was reached successfully, the new method was much faster than the old method. With the old method measurements took three days and with the new method only few hours. As a result of determinations can be told that the two methods were highly comparable. In the future it will be easy to examine new samples from raw material suppliers or new cord types, because of the basic work that was made here.

---

Key words: TD-NMR, dip pick-up, dip content, validation

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	KUMI JA KUMITUOTTEIDEN LUJITTEET.....	7
2.1	Kumisekoitus .....	7
2.2	Kumituotteiden lujitteet .....	8
2.2.1	Lujitteiden kemiallinen käsittely.....	8
2.2.2	Polyesteri, polyamidi ja viskoosi .....	9
2.2.3	Tekstiilikoordi .....	10
3	YDINMAGNEETTINEN RESONANSSISPEKTROMETRIA.....	12
3.1	Atomien ydinten ominaisuudet magneettikentässä.....	12
3.2	TD-NMR-laite .....	18
4	MENETELMÄN VALIDOINTI.....	19
4.1	Menetelmän tarkkuus ja toistettavuus.....	19
4.2	Linearisuuden määrittäminen.....	21
5	IMEYTYMÄMÄÄRITYS .....	23
6	IMEYTYMÄMÄÄRITYS KÄYTÖSSÄ OLLEELLA MENETELMÄLLÄ .....	24
7	TD-NMR-LAITTEEN KÄYTTÖÖNOTTO.....	27
7.1	Näytteiden valmistus.....	29
7.2	Käyttöönotto .....	30
8	MENETELMÄN VALIDOINTI JA TULOKSET.....	31
8.1	Näytteen kuivaaminen .....	31
8.2	Näytteen massan vaikutus menetelmään .....	32
8.3	Lämmitysajan vaikutus tuloksiin .....	33
8.4	Standardisuorat .....	33
8.5	Toistettavuus.....	37
9	POHDINTA.....	39
	LÄHTEET.....	41
	LIITTEET .....	43
	Liite 1. Imeytymävertailu vanhan ja uuden menetelmän välillä .....	43
	Liite 2. Validointisuunnitelma.....	44
	Liite 3. Kuivausvaikutusvertailun tulokset.....	45
	Liite 4. Nailonin vertailumittaukset eri standardisuorilla.....	46
	Liite 5. Polyesterin vertailumittaukset eri standardisuorilla.....	47
	Liite 6. Residuaalit Excel-taulukossa ja laskuissa käytettävät tiedot .....	48
	Liite 7. Standardisuorat ja niiden residuaalit.....	49

## 1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin Nokian Renkaat Oyj:lle. Yhtiö on saanut alkunsa Suomen Gummitehdas Oy:n muodossa jo vuonna 1898. Nokialle tehdas perustettiin vuonna 1904. Nokian Renkaat on perustettu vuonna 1988 ja vuonna 1995 Nokian Renkaat Oyj listautui pörssiin. Nokian Renkaat on maailman ainoa rengasvalmistaja, joka keskittyy tuotekehityksessään tuotteisiin ja palveluihin, jotka tekevät pohjoisissa olosuhteissa liikkumisesta turvallista. Yhtiön tavoitteena on kehittää ympäristöystävällisiä ja turvallisia tuotteita renkaanvalmistusprosessin alusta aina renkaan eliniän loppuun asti. Henkilö- ja kuorma-autonrenkaiden lisäksi yhtiö valmistaa raskaiden työkoneiden renkaita ja kaikilla osa-alueilla huomioidaan pohjoisen olosuhteet. Vuonna 2015 yhtiön liikevaihto oli 1,4 miljardia euroa ja yrityksessä työskenteli saman vuoden lopussa 4400 henkilöä. (Nokian Renkaat Oyj 2016.)

Nokian Renkaat Oyj:n analyttinen laboratorio sijaitsee yhtiön Nokian tehtaalla. Laboratoriossa on nykyaikaiset laitteet ja välineistö. Laboratorion laitteistoon kuuluvat muun muassa röntgenfluoresenssispektrometri, differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri, termogravimetri, pinta-ala-analysointilaitteisto, rikkianalysointilaitteisto ja kaasukromatografimassaspektrometri. Analyttisessä laboratoriossa työskentelee esimiehen lisäksi neljä henkilöä laborantista diplomi-insinööriin. Lisäksi yrityksellä on Nokialla myös fysikaalinen laboratorio ja Venäjän Vsevolozhskin tehtaalla on oma laboratorionsa. Analyttisessä laboratoriossa suoritetaan muun muassa raaka-aineiden laadunvalvontaa, kumianalyysyjä ja menetelmänkehitystöitä.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli TD-NMR-laitteen (aikamääreinen ydinmagneettinen resonanssispektrometri) käyttöönotto ja tekstiilikoordien imeytymämäärityksen nopeutuminen. Vanhalla standardin mukaisella menetelmällä muutaman näytteen määrittämiseen kului aikaa noin kolme vuorokautta. Uuden laitteen menetelmällä oletettiin mitattavan sama määrä näytteitä muutamassa tunnissa. Käytiin läpi laitteelle vaadittavat asennustehtävät ja käytön ajan huoltotoimenpiteet. Laittevalmistajan käyttökoulutus sisältyi myös tehtäviin.

Tarkoituksena oli testata laitteen menetelmää tekstiilikoordien imeytymämääritykselle ja verrata sitä laboratorion käyttämään menetelmään. Työssä testattiin myös näytteen-

valmistuksen mahdollisia vaikutuksia tuloksiin. Laitteeseen määritettiin standardisuorat eri koordityypeille mahdollisimman tarkasti ja tehtiin menetelmän validointi. Lopuksi kirjoitettiin menetelmästä työohje.

## 2 KUMI JA KUMITUOTTEIDEN LUJITTEET

Kumia on käytetty jo yli 2000 vuotta sitten, kun atsteekit ja mayat käyttivät kumia kenkänpohjissa, kankaiden päällysteenä ja pelipalloissa. Kumi sai englanninkielisen nimensä rubber englantilaiselta kemistiltä J.B. Priestlyltä. Hän huomasi, että kumi pyyhki (rub out) kynänjäljet pois. (Wootton 2001, 6–7.) 1889 John Dunlop keksi Englannissa ensimmäisen kumisen renkaan, jota käytettiin polkupyörissä. Vuonna 1904 huomattiin, että kumiin sekoitettu noki paransi huomattavasti kumin mekaanisia ominaisuuksia. Synteettisiä kumeja alettiin valmistaa 1930-luvulla. Tunnetuimpia synteettisiä kumeja ovat SBR (styreeni-butadieenikumi), neopreeni ja nitrilikumi. Butyylikumi kehitettiin 1940-luvulla ja polyuretaani 1950-luvulla. Luonnonkumi on näistä kaikista luontoystävällisin, sillä sitä tuotetaan uusiutuvasta luonnonvarasta, kun taas useimmat synteettiset elastomeerit tuotetaan petroliöljystä. (Ciesielski 1999, 6–7)

### 2.1 Kumisekoitus

Kumi on useiden eri aineiden seos. Kumiteollisuudessa käytetäänkin nimitystä kumisekoitus. Kumisekoitusta suunniteltaessa on huomioitava sen hinta, ominaisuudet sekä työstettävyys. Kumisekoituksen perusominaisuudet johtuvat elastomeeristä. (Laurila 2007, 39–40.) Elastomeeriksi kutsutaan elastista polymeeriä, joka jännityksen jälkeen palaa nopeasti alkuperäisiin mittoihinsa (Laurila 2007, 8). Perusominaisuuksiin kuuluvat lujuus, kovuus, elastisuus ja lämmönkesto sekä kemiallinen kestävyys. Elastomeeri toimii myös sitovana komponenttina. Kumisekoituksessa voi olla yhtä tai useampaa eri elastomeeriä. (Laurila 2007, 40.)

Lujuus, kulutuksen kesto sekä repimislujuus paranevat, kun kumisekoituksessa käytetään aktiivisia tai puoliaktiivisia täyteaineita. Fysikaalisiin ominaisuuksiin eivät sen sijaan vaikuta täytteet, mutta ne tekevät kumisekoituksesta edullisen. Pehmittimet toimivat sekoituksen jatkotyöstössä sekä itse sekoitustapahtumassa voiteluaineina. Pehmittiminä käytetään esimerkiksi mineraaliöljyjä. Kumisekoituksen kovuus ja työstettävyys johtuvat juuri pehmittimistä. Valo, UV-säteily sekä tietyt ilmakehän yhdisteet heikentävät kumisekoituksen ominaisuuksia. Näitä jokaista varten on useita erilaisia suoja-aineita, joita lisätään kumiin sekoitusvaiheessa. (Laurila 2007, 40–42.)

Vulkanoinnissa kumituote saa lopulliset ominaisuutensa. Vulkanoinnin aikana molekyyliketjut sitoutuvat toisiinsa siltojen avulla. Kumin verkkomaisen rakenteen saavat aikaan rikkisillat, hiili-hiilisisidokset tai metalli-ionien välittämät sidokset. Vulkanointiaikanaan lisäksi käytetään kiihdyttäjiä ja aktivaattoreita nopeuttamaan vulkanointiprosessia. Vulkanoinnin hidastajia puolestaan käytetään viivyttämään vulkanoinnin alkamista, jotta kumisekoituksen vulkanoituminen ei ala liian alhaisessa lämpötilassa. Kumisekoituksissa käytetään edellisten lisäksi valtava määrä erilaisia lisäaineita. Näiden käytöllä saadaan lisäominaisuuksia kumisekoitukselle tai sen muokattavuudelle. Lisäaineita ovat esimerkiksi palonestoaineet, hartsit, värit ja tartunta-aineet. (Laurila 2007, 43.)

## **2.2 Kumituotteiden lujitteet**

Kumisekoitus on yksi valmiin kumituotteen rakenneosia. Jotta kumista voidaan valmistaa kestäviä tuotteita, siihen lisätään muitakin rakenneosia. Lujitteilla lisätään valmiin kumituotteen ominaisuuksia. Yleisesti lujitteet luokitellaan neljään ryhmään: orgaaniset kuidut, epäorgaaniset luonnonkuidut, synteettiset orgaaniset kuidut sekä synteettiset epäorgaaniset kuidut. Orgaanisia kuituja ovat esimerkiksi kasvi- ja eläinkuidut. Epäorgaanisiin luonnonkuituihin luetaan mineraaliskuidut. Polyesteri ja polyamidi ovat hyviä esimerkkejä synteettisistä orgaanisista kuiduista. Metalliskuidut taas ovat synteettisiä epäorgaanisia kuituja. Rengasteollisuudessa on käytetty puuvillaa, teräslankaa, viskoosia, polyamidia, polyesteriä, lasikuitua ja monia muita kuituja lujitteena. (Wootton 2001, 113; Laurila 2007, 101–102.)

### **2.2.1 Lujitteiden kemiallinen käsittely**

Kumituotteissa käytetyt lujitteet on käsitelty kemiallisesti, jotta kumi saadaan tarttumaan niihin (Louis, Noordermeer, Dierkes & Blume 2016, 30). Eräs yleisimmistä käsittelyistä on resorsinoliformaldehydilateksikäsittely (RFL), joka antaa kuidulle hyvän tarttuvuuden (Wootton 2001, 113). RFL-käsittelyä on käytetty jo vuosikymmeniä parantamaan adheesiota kuidun ja elastomeerin välillä. Käsittelyaineessa olevat resorsinoli ja formaldehydi muodostavat hartsin, joka sitoutuu kuituun, kun taas lateksiosa antaa tarttumapinnan elastomeerille. Näin kuitu ja elastomeeri saadaan tarttumaan toisiinsa. Erilaiset kuidut ja elastomeerit tarvitsevat erilaisen RFL-käsittelyn. Kaikille RFL-



käsittelyille on yhteistä sama tekniikka, vain reagenssien määrät sekä sovellukset vaihtelevat. (Louis ym. 2016, 31.)

RFL-käsittelyn aluksi resorsinoli liuotetaan veteen, jonka jälkeen lisätään formaldehydi sekä katalysaattoriksi natriumhydroksidia. Tätä seosta sekoitetaan useita tunteja hartsin muodostamiseksi. Kun hartsi on valmis, se lisätään varovasti lateksin sekaan ja sekoitetaan hyvin. Tämän imeytymäliuoksen annetaan kypsyä vuorokausi, jonka jälkeen sitä voidaan käyttää. Kuitu kastetaan imeytymäliuokseen ja annetaan kuivua. Lopulta kuitu vielä lämpöstabiloidaan imeytymän kiinnittämiseksi. (Louis ym. 2016, 31.)

### **2.2.2 Polyesteri, polyamidi ja viskoosi**

Tekstiiliteollisuudessa polyesteri on yleisnimitys kuiduille, jotka on valmistettu polyetyleenitereftalaatista. Polymerisaation jälkeen polymeeri kehrätään sulana ja kehrussa kuidun filamentit käsitellään erilaisilla materiaaleilla, jotta saadaan kuituun haluttu pinta. Yleisimmin käytössä olevia tällaisia materiaaleja ovat epoksin johdannaiset, joilla saadaan kuituun sopiva adheesio RFL-käsittelyä varten. (Wootton 2001, 28.) Ilman RFL-käsittelyä polyesteri tarttuisi kumiin huonosti. Polyesterin käsittelyssä käytetään lisäaineena isosyanaattia. Polyesterin stabilointilämpötila RFL-käsittelyn viimeistelemiseksi on yli 200 astetta. (Laurila 2007, 102–103.)

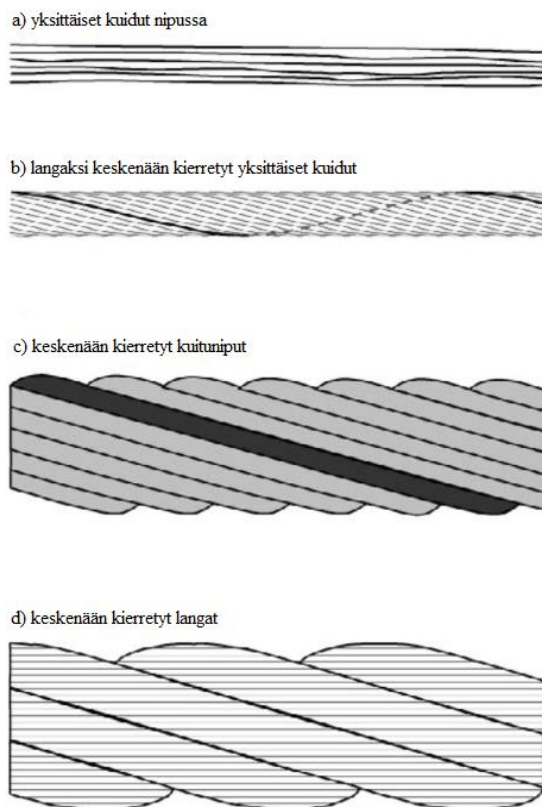
Polyamidista käytetään yleisesti sen kaupanimeä nailon. Nailonin synteesi on monivaiheinen alkaen joko bentseenistä tai butadienista. Koska nailon on termoplastinen kuitu, se kehrätään sulana. Se puristetaan kuumana kehrulevyn hienonhienojen reikien läpi ja jäähtyessään se muodostuu kuiduksi. Filamentit venytetään 4-6 kertaisiksi. Lopputuloksena on kuidun kiteytyminen, jonka ansiosta kuitu saa lopulliset ominaisuutensa. (Wootton 2001, 24.) Nailon on kuituna jäykkää ja se kestää hyvin kosteutta. Myös nailon kyllästetään RFL-käsittelyllä ja lämpöstabilointi tapahtuu kuten polyesterillä, yli 200 asteessa. (Laurila 2007, 102–103.)

Viskoosi eli raion, on kemiallisesti hyvin samankaltainen puuvillan kanssa (Wootton 2001, 15). Raionia valmistetaan keittämällä selluloosaa natriumhydroksidissa. Natriumhydroksidiin liukenee epäpuhtauksia, jotka voidaan kuitenkin pestä pois. Syntynyt kuitu suodatetaan ja puristetaan levyksi. Seuraavassa vaiheessa levy murennetaan

ja käsitellään rikkihiilellä. Näin syntyy natriumselluloosaksantaattia. Tämä liuotetaan laimeaan natriumhydroksidiin ja saadaan aikaiseksi kehruoliuos. Aluksi tämä liuos on hyvin paksua, mutta se notkistuu hapettavien selluloosaketjujen katkeamisten vuoksi. Liuoksen annetaankin kypsyä, kunnes se on sopivaa kehrättäväksi. (Wootton 2001, 21–22.) Raion imee paljon kosteutta ja renkaassa kosteus ei ole hyväksi, joten RFL-käsittely on välttämätön. Stabilointilämpötila raionilla on vain noin 170 °C. (Laurila 2007, 102–103.)

### 2.2.3 Tekstiilikoordi

Valmiista kuiduista valmistetaan tekstiilikoordia. Kuviossa 1 esitetty yksittäinen kuitunippu (a) on löyhä ja näin ollen altis vaurioille. Kun yksittäiset kuidut kierretään keskenään (b), saadaan tiiviimpi ja kestävämpi lanka. Kun kuituniput kierretään toistensa ympäri (c), saadaan yhä tiiviimpi ja kestävämpi lanka. Jos halutaan, että langassa ei ole taipumusta kihartua tai taipua itsestään, kierretään ensin kuidut langaksi yhteen suuntaan ja nämä langat vielä paksummaksi langaksi toiseen suuntaan (d). (Wootton 2001, 42-43.)



KUVIO 1. Erilaiset tavat käyttää kuituja lankana (Wootton 2001, 43, muokattu)

Valmiit langat kudotaan vielä kankaaksi. Langat vedetään kammalle, joka pitää langat erillään ja oikean välimatkan päässä toisistaan. Lankojen väliin kudotaan löyhästi kudelanka, joka pitää kankaan koossa. Kankaan valmistuksessa on tärkeää, että lankoja jännitetään samalla voimalla. Muutoin kankaaseen tulee vääntöä, eikä se pysy muodossaan. (Wootton 2010, 53.) Renkaanvalmistusprosessissa tähän kankaaseen puristetaan kumi molemmin puolin kalanterilla ja kumitettua koordia käytetään renkaan lujitteena (Laurila 2007, 167).

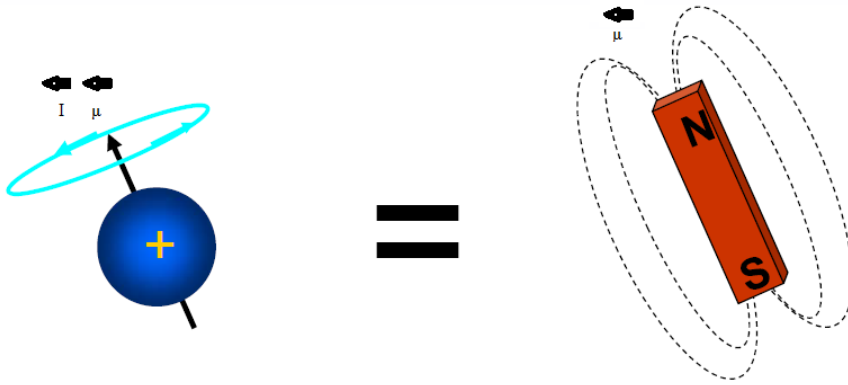
### 3 YDINMAGNEETTINEN RESONANSSISPEKTROMETRIA

Ydinmagneettinen resonanssispektrometria (nuclear magnetic resonance spectrometry, NMR) poikkeaa muista spektrometrioista siten, että se antaa mitatun signaalin ajan funktiona. NMR-signaali muutetaan yleensä matemaattisesti Fourier-muunnoksen avulla spektriksi. Aikamääreisen (time-domain, TD) resonanssispektrometrin signaalia ei muuteta spektriksi, vaan tulokset saadaan suoraan ajan funktiona. (Keeler 2010, 77.) Orgaanisten yhdisteiden rakennemääritykset ovat yleisimpiä NMR-määrityksiä (Jaarinen & Niiranen 2005, 113). TD-NMR-laitteella voidaan esimerkiksi tutkia tekstiilien kosteutta ja imeytymiä sekä suorittaa erilaisia polymeerien sekä petrokemian analyysyjä. Lääketeollisuudessa laitteella voidaan tutkia esimerkiksi jauheiden ja tablettien kiteisyyttä sekä eri aineiden fluoripitoisuuksia. (Jehle 2015.)

#### 3.1 Atomien ydinten ominaisuudet magneettikentässä

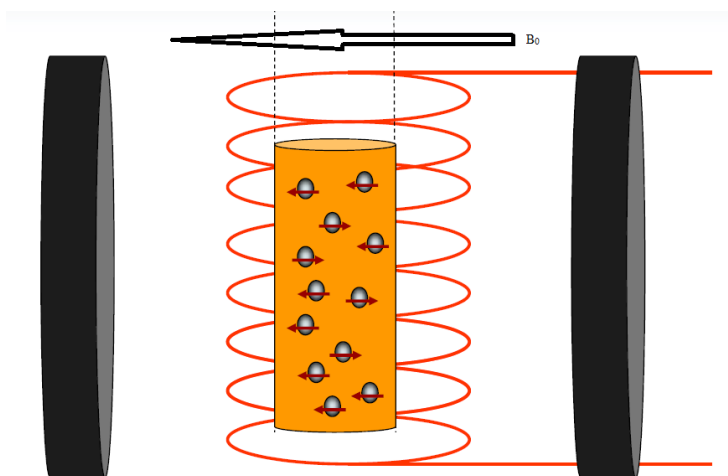
Atomien ytimillä on tietty sähkövaraus, mikä aiheuttaa useimmille atomeille pyörivän liikkeen eli spinin. Tätä pyörimisliikettä kuvataan spinkvanttiluvulla. Jos ytimessä on protoneita ja neutroneita yhtä monta, ytimellä ei ole sähkövarausta ja se saa spinkvanttiluvun 0. TD-NMR havaitsee vain sellaisia ytimiä, jolla on sähkövaraus ja näin ollen spinkvanttiluku I. Tällaisia ytimiä ovat esimerkiksi  $^1\text{H}$  ja  $^{13}\text{C}$ . (Whittaker 2000, 149; Balcı. 2005, 10–11.) Tässä opinnäytetyössä käytetyssä menetelmässä keskityttiin  $^1\text{H}$ -ytimien tarkasteluun.

Kaikki ytimet, joilla on spinkvanttiluku  $I$ , pyörivät akselinsa ympäri myötä- tai vastapäivään. Kuviossa 2 on esitetty, kuinka tämä pyörimisliike aiheuttaa ytimen ympärille magneettikentän. Ytimellä on myös magneettinen momentti ( $\mu$ ), joka on yhdensuuntainen pyörimismomentin ( $I$ ) kanssa. Ydin on ikään kuin pieni sauvamagneetti. (Streitwieser, Heathcock & Kosower 1992, 326; Keeler 2010, 47.)



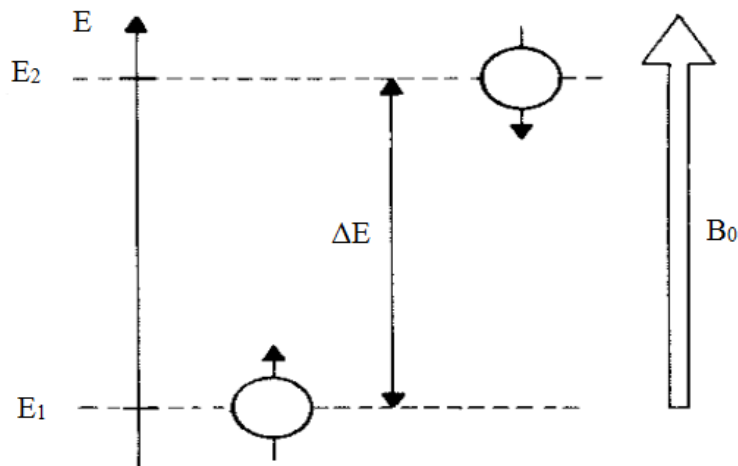
KUVIO 2. Ytimen magneettisuus (Ghosh 2011, muokattu)

Nämä ytimet asettuvat normaalitilassa satunnaisesti eri suuntiin. Kun ytimet joutuvat ulkopuoliseen magneettikenttään ( $B_0$ ), ne käyttäytyvät kuin sauvamagneetit (kuvio 3) ja asettuvat energiatasonsa mukaan ulkoisen magneettikentän suuntaisesti. Magneettikentässä alimman energiatason ytimet asettuvat magneettikentän suuntaisesti ja korkeammalla energiatasolla olevat ytimet vastakkaiseen suuntaan. Näiden ytimien energiaero ( $\Delta E$ ) riippuu spinistä sekä ulkoisen magneettikentän voimakkuudesta. (Bruker Optik GmbH 2005; Keeler 2010.)



KUVIO 3. Ytimien asettuminen magneettikentässä. Kuvassa punaisella kuvataan käämiä, joka on ilmaisen sisällä magneettikentässä (mustat palkit) (Ghosh 2011, muokattu)

Yleensä näytteessä olevat ytimet asettuvat ulkoisessa magneettikentässä siten, että alemman energiatason ( $E_1$ ) ytimiä on muutama enemmän kuin ylemmän energiatason ytimiä ( $E_2$ ) (kuvio 4). Jos 12 kpl  $^1\text{H}$ -ytimiä asetetaan ulkoiseen magneettikenttään, näistä seitsemän asettuu magneettikentän suuntaisesti ja viisi vastakkaiseen suuntaan. Näiden ytimien magneettiset momentit kumoavat toisensa ja jäljelle jäävät kaksi ydintä muodostavat näytteeseen magnetoituman ( $M_Z$ ). Ytimien energianmuutos ( $\Delta E$ ) on suoraan verrannollinen ulkoisen magneetin voimakkuuteen ( $B_0$ ). Magneettikentän suuntaan asettuminen vaatii siis vähemmän energiaa. Jotta ytimet saadaan kääntymään magneettikentässä, tarvitaan työtä, joka tässä tapauksessa on radiotaajuuspulssi. (Bruker Optik GmbH 2005.)



KUVIO 4. Ytimen asettuminen energiatasonsa mukaisesti magneettikentässä (Bruker Optik GmbH 2005, muokattu)

Lämpötila vaikuttaa ytimien energiatasoon. Absoluuttisessa nolapisteessä kaikki ytimet asettuvat magneettikentässä samaan suuntaan, kun taas huoneenlämmössä lämpöenergia vaikuttaa ytimiin ja osa ytimestä siirtyy ylemmälle energiatasolle. Mitä korkeammassa lämpötilassa näyte on, sitä enemmän ytimiä siirtyy ylemmälle energiatasolle. Näytteen magnetoituma ( $M_Z$ ) on siis kaikkien magneettisten momenttien summa. Tämä magnetoituma voidaan mitata. (Bruker Optik GmbH 2005.)

NMR:ssä, kuten muissakin spektroskoppioissa, energiatasolta toiselle siirtymiset johtuvat elektromagneettisen säteilyn absorptiosta. Säteilyn taajuus  $f_0$  toteuttaa yhtälön 1. (Bruker Optik GmbH 2005; Streitwieser ym. 1992, 323.) Yhtälössä 1 esiintyvä Planckin vakio ( $h$ ) on saksalaisen teoreetikon muodostama vakio säteilylain määrittämiseksi (Karttunen. H. nd).

$$\Delta E = hf_0 , \quad (1)$$

jossa

$\Delta E$  = energian muutos,

$h$  = Planckin vakio ( $= 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ).

Ytimen siirtyminen energiatasolta toiselle sisältää myös spinin kääntymisen. Jotta spin saadaan kääntymään ulkoisessa magneettikentässä, tarvitaan tietyn spesifisen taajuuden elektromagneettinen kenttä. Spinin kääntymistä elektromagneettisessa kentässä kutsutaan resonanssitilaksi ja  $f_0$  on NMR:n resonanssitaajuus. (Bruker Optik GmbH 2005.) Tämä on esitetty yhtälössä 2.

$$f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 = \frac{\Delta E}{h} , \quad (2)$$

jossa

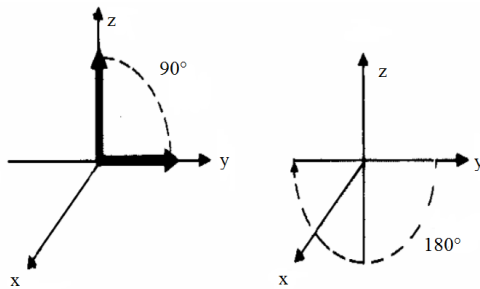
$B_0$  = ulkoisen magneettikentän voimakkuus,

$\Delta E$  = energian muutos,

$\gamma$  = gyromagneettinen suhde.

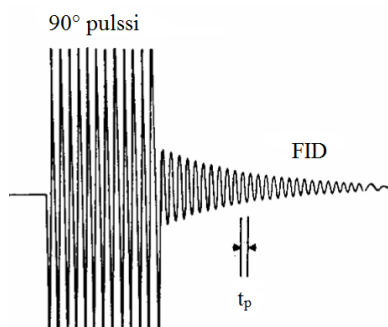
Gyromagneettinen suhde on spesifinen jokaiselle ytimelle. Näin ollen  $\gamma$  määräytyy sen mukaan, mitä ydintä ollaan tutkimassa. Esimerkiksi  $^1\text{H}$ -ytimen gyromagneettinen suhde on 42,58 MHz/T. (Bruker Optik GmbH 2005.)

Kun näyte asetetaan resonanssitaajuuskenttään tietylle taajuudelle ( $f_0$ ), aiheutuu magneetoituman ja näin ollen myös spinin kääntyminen. Resonanssitaajuudella (RF) lähetetyn pulssin voimakkuudesta ja kestosta riippuu käännöksen kulma. Esimerkiksi  $90^\circ$  kääntymistä kutsutaan  $90^\circ$  pulssiksi tai  $\pi/2$ -pulssiksi. Yleisesti käytetään myös  $180^\circ$  pulsseja (kuvio 5). Tämä värähtely magneettikentässä aiheuttaa vaihtojännitteen. Tästä seuraa, että syntyy tietyllä taajuudella ( $f_0$ ) mitattavissa oleva vaihtojännite. Näin voidaan havaita ytimen magneetoituma sekä tarkkailla värähtelyn kestoja. (Bruker Optik GmbH 2005.)



KUVIO 5.  $90^\circ$  ja  $180^\circ$  spinit. Z on magneettikentän suuntainen ja x sekä y poikkeavat siitä  $90^\circ$  (Bruker Optik GmbH 2005, muokattu)

Pulssia seuraavaa vaimenevaa signaalia kutsutaan ”Free Induction Decayksi” (FID). Kuviossa 6 on esitetty, kuinka FID seuraa pulssia. Pulssin amplitudi on todellisuudessa  $10^6$ – $10^9$  kertaa suurempi kuin NMR-signaalin amplitudi. Pulssin kesto on lähes aina lyhempi kuin signaalin. Kuviossa 6 näkyvä  $t_p$  on värähtelyn jakso. Mitä enemmän spinnejä näytteessä on, sitä suurempi on magneetoituma ja sitä suurempi lähtöamplitudi NMR-signaalilla. Tämän vuoksi signaalin intensiteettiä tietyssä magneettikentässä ( $B_0$ ) voidaan käyttää tietyn ytimen konsentraation määrittämiseen. Tämä tarkoittaa myös sitä, että voidaan mitata tietyn ytimen tiheys näytteessä ( $\text{spin}/\text{cm}^3$ ). (Bruker Optik GmbH 2005.)

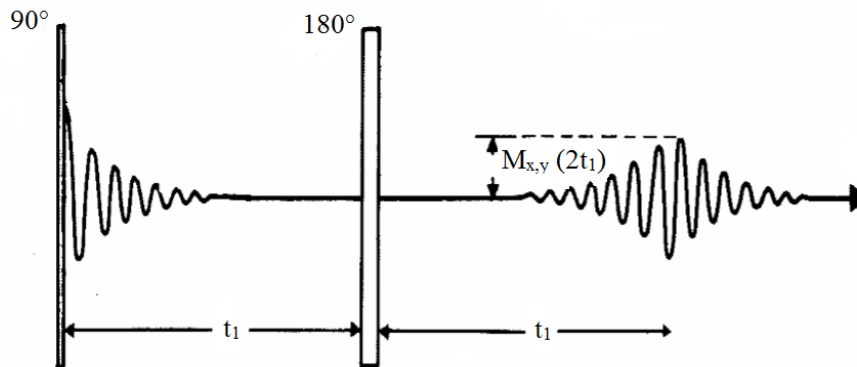


KUVIO 6. NMR-signaali (Bruker Optik GmbH 2005, muokattu)



Kuten kuvio 6 nähdään, signaali pienenee ajan funktiona. Ytimen spin palautuu tasapainotilaan tietyn ajan kuluessa. Tämä tarkoittaa, että magnetoituman värähtely vähenee x-y-tasolla ja syntyy z-magnetoituman tasapainotila. Tätä pulssin jälkeistä tasapainotilan muutosta kutsutaan spin-relaksaatioksi. Poikittaisen magnetoituman  $M_{x,y}$  ajallista vähenemistä kutsutaan poikittaiseksi tai spin-spin-relaksaatioajaksi ( $T_2$ ).  $T_2$  kuvastaa pulssin jälkeistä välitöntä spinien vaihesuhteen vähenemistä. (Bruker Optik GmbH 2005.)

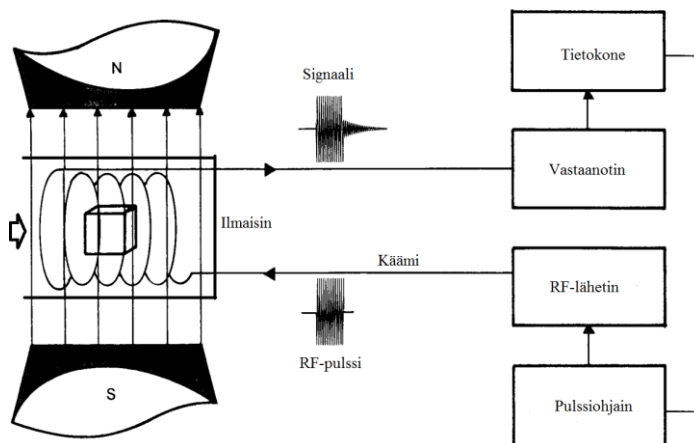
$T_2$ :n määrittämisessä käytetään niin kutsuttua spinkaikumenetelmää, jolla mitataan magnetoitumaa  $M_{x,y}$  ajan funktiona. Yksittäiset ytimet menettävät vähitellen vaihesuhteensa, mutta lisäämällä  $180^\circ$  pulssi (kuvio 5), voidaan hetkeksi palauttaa vaihesuhde ja saada aikaiseksi spinkaiku-signaali, joka on esitetty kuviossa 7. Spinkaiku-signaalin avulla voidaan mitata magnetoituma  $M_{x,y}(2t_1)$ . Jos lisätään sarja peräkkäisiä  $180^\circ$  pulsseja, syntyy peräkkäisiä spinkaikuja ja näin ollen voidaan mitata monta  $M_{x,y}(t)$ -arvoa yhdellä relaksaatioprosessilla. Tämä tekee mittaamisesta nopeaa. (Bruker Optik GmbH 2005.)



KUVIO 7. Spinkaikusignaalin syntyminen (Bruker Optik GmbH 2005, muokattu)

### 3.2 TD-NMR-laite

Kuviossa 8 on esitetty yksinkertaistettuna TD-NMR laitteen kokoonpano. Tietokoneelta lähetetään käsky pulssiohjaimelle, jonka täytyy tuottaa oikea-aikaisia ja usein hyvin nopeita pulsseja. Yleensä pulssiohjelma valmistellaan tietokoneella. Kun mittaus aloitetaan, tieto ladataan pulssiohjaimeen ja tiedon käsittely tapahtuu siellä. Pulssiohjaimelta siirtyy tieto RF-lähettimeen. (Keeler 2010, 493.)



KUVIO 8. TD-NMR-laitteen kaaviokuva (Bruker Optik GmbH 2005, muokattu)

RF-lähettimeessä on radiotaajuusvärähtelijä, jonka tuottaman värähtelyn energia johdetaan käämiä pitkin ilmaisimelle, johon syntyy radiotaajuuskenttä. Ilmaisim on metallinen sylinteri, joka on magneettikentän sisällä. Käämi on ilmaisimen sisällä siten, että näyteputki tuodaan magneettikenttään sen yläpuolelta ja lasketaan käämin sisään. Kuviossa 8 tämä sisääntulo on esitetty sivusuunnassa. Ilmaisimessa on käämin lisäksi paljon muita osia, esimerkiksi näytteen jäähdytys- ja lämmitysosat. (Keeler 2010, 485–486.)

Näytteessä olevat ytimet reagoivat pulssiin spinin kääntymisellä ja värähtelyllä. Näytteestä lähtee signaali, joka kulkeutuu käämiä pitkin vastaanottimelle. Vastaanotin ja lähetin voivat olla myös samassa yksikössä. Molemmat eivät kuitenkaan voi olla toiminnassa yhtä aikaa, koska käämiin lähtevän pulssin teho (jopa 100 W) tuhoaisi herkän vastaanottimen. Vastaanotettavan signaalin jännite on vain mikrovoltteja ja se täytyy vahvistaa ennen jatkokäsittelyä. Kun lähetinosa on toiminnassa, vastaanottimen tulee olla suljettu ja päinvastoin. Vastaanottimelta tieto siirretään tietokoneelle, joka digitalisoi vahvistetun signaalin ja suorittaa tarvittavat tietojen analysoinnit ja laskee tulokset. (Keeler 2010, 488–489.)

## 4 MENETELMÄN VALIDOINTI

Mittatekniikan keskuksen mukaan (MIKES 2005, 25) menetelmän validoinnilla tarkoitetaan toimintatapaa, jolla voidaan todeta, sopiiko jokin menetelmä käyttötarkoitukseensa. Se, kuinka laaja validoinnin tulee olla, riippuu menetelmän käyttötarkoituksen, laitteiston, henkilökunnan tai olosuhteiden muutoksen laajuudesta. Standardisoidut menetelmät validoidaan yleensä jollakin yhdenmukaisella tavalla. Silti saatetaan tarvita laboratorion oma tarkastelu menetelmän käyttökelpoisuudesta. (MIKES 2005, 25–26.)

Menetelmän validoinnissa on monta eri vaihetta. Aluksi tehdään validointisuunnitelma, jonka jälkeen suoritetaan mittaukset, arvioidaan tulokset ja suoritetaan tilastolliset laskut. Yleensä laaditaan myös työohje ja laadunvalvontaohjeet. Validoitavaa menetelmää valittaessa täytyy huomioida määritettävien aineiden pitoisuudet ja tulosten tarkkuus sekä menetelmän soveltuvuus erilaisille näytteille. Myös menetelmän nopeus ja hinta on huomioitava. (Jaarinen & Niiranen 2005, 30.)

### 4.1 Menetelmän tarkkuus ja toistettavuus

Menetelmän validoinnissa tarkastetaan menetelmän tarkkuus eli kyky tuottaa oikeita tuloksia. Sisäinen toistettavuus määritellään riittävällä määrällä toistomittauksia. Menetelmälle määritellään lineaarinen mittausalue ja samalla tutkitaan, millä alueella on hyväksyttävä tarkkuus sekä luotettava työskentelyalue. Tulokset ovat sitä luotettavampia mitä useampi mittaus suoritetaan. (Jaarinen & Niiranen 2005, 30–31.)

Menetelmän on tärkeää tuottaa oikeita tuloksia. Kun arvioidaan menetelmän systemaattista ja satunnaisvirhettä, voidaan määrittää tuloksen tarkkuus. Satunnaisvirhettä ei voida ennustaa, mutta samoissa olosuhteissa tehdyt mittaukset ja huolellinen toistettava työskentelytapa voivat pienentää virhettä. Satunnaisvirhe on mahdollista määrittää laskemalla keskiarvo ja keskihajonta sekä suhteellinen keskihajonta. Keskihajonta lasketaan yhtälöstä 3. (Jaarinen & Niiranen 2005, 32.)

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (3)$$

jossa

$s$  = keskihajonta,

$x_i$  = yksittäinen mittaustulos,

$\bar{x}$  = mittausten keskiarvo ja

$n$  = mittausten lukumäärä.

Kun tiedetään keskihajonta, voidaan laskea suhteellinen keskihajonta (RSD) yhtälöstä 4.

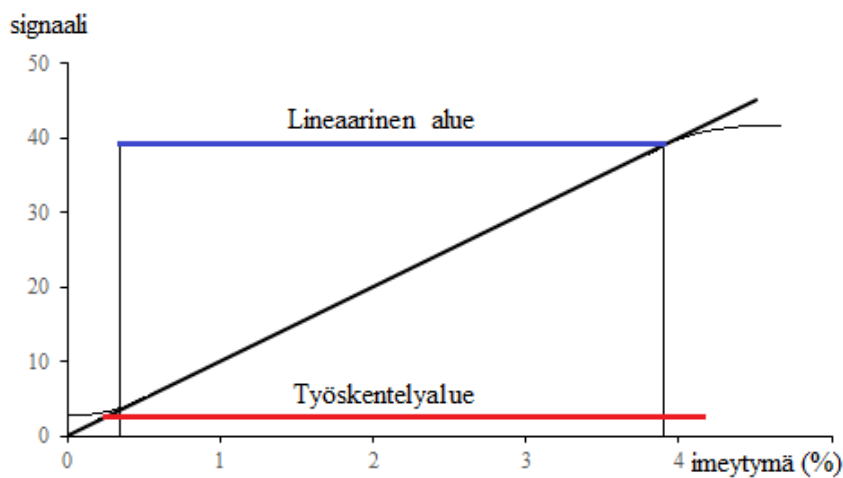
$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

Keskiarvon, keskihajonnan ja suhteellisen keskihajonnan avulla määritetään rinnakkaisien määritysten erotuksen sallittu suuruus. Niiden avulla voidaan myös laskea menetelmän toistotarkkuus, toistettavuus ja toistettavuusraja. Mittaustuloksia verrataan tunnettuun vertailuarvoon ja näiden perusteella voidaan todeta menetelmän oikeellisuus. Lisäksi voidaan laskea rinnakkaismääritysten luotettavuusväli 95 prosentin luotettavuustasolla ( $P_{0,95}$ ) yhtälöstä 5, mikäli toistomittauksia on tehty yli 20 kappaletta (Jaarinen & Niiranen 2005, 31–33; MIKES 2016, 35–36.)

$$P_{0,95} = 2 \cdot RSD \quad (5)$$

## 4.2 Lineaarisuuden määrittäminen

Tutkittavan aineen pitoisuuden ja tulosten välillä on oltava tarpeeksi lineaarinen korrelaatio. Tätä kutsutaan lineaarisuudeksi. Lineaarisuus määritellään yleensä usealla, mittausalueen kattavalla näytteellä. Piirtämällä standardisuoran mittaustuloksista regressiosuora ja sitä tarkastelemalla voidaan määrittää lineaarinen alue ja samalla myös työsken- telyalue (kuvio 9). Lineaarisuutta kuvataan myös regressiosuoran selityksasteella ( $R^2$ ). Mitä lähempänä selityksaste on lukua 1, sitä lineaarisempi suora on kyseessä. (Jaarinen & Niiranen 2005, 13, 32; MIKES 2016, 29–30.)



KUVIO 9. Lineaarisuuden määrittäminen regressiosuoraa apuna käyttäen

Lineaarisuuden arvioinnissa käytetään lisäksi residuaalien tarkastelua. Residuaali on pienimmän neliösumman menetelmällä laskettu suoran pisteiden erotus. Residuaalit esitetään graafisesti standardisuoran pitoisuuden funktiona. Residuaalien tulee olla satunnaisesti sijoittuneita. (Jaarinen & Niiranen 2005, 25–26.)

Lisäksi regressiosuorasta saaduilla kulmakertoimella ( $b_1$ ) sekä leikkauskohdan keskihajonnalla ( $s_0$ ) voidaan laskea toteamisraja ( $c_{LOD}$ ) (Yhtälö 6). Toteamisraja on se näytteen pitoisuus, joka voidaan luotettavasti todeta ja joka on riittävän suuri erottuakseen nollassa näytteestä. Määrittäysraja ( $c_{LOQ}$ ) on se arvo, jolla näytteen määrä voidaan luotettavasti mitata. Määrittäysraja lasketaan regressiosuoran tiedoilla yhtälöstä 7. (Jaarinen & Niiranen 2005, 13; MIKES 2016, 29–30.)

$$c_{LOD} = \frac{3s_0}{b_1} \quad (6)$$

$$c_{LOQ} = \frac{10s_0}{b_1} \quad (7)$$

## 5 IMEYTYMÄMÄÄRITYS

RFL-käsitellystä tekstiilikoordista voidaan määrittää imeytyneen käsittelyaineen määrä. Tätä menetelmää kutsutaan imeytymämääritykseksi (dip pick-up). The International Bureau for Standardization of Man-made Fibresin (BISFA 1995, 62) standardin mukaan vesi, viimeistelyaineet sekä tekstiilimateriaali liuotetaan ja näin jäljelle jää koordiin imeytynyt käsittelyaine (dip content).

Koordinäyte punnitaan ja liuotetaan. Jokaiselle kuidulle on oma liuottimensa. Polyesteri liukenee 8M kaliumhydroksidiin, nailon väkevään muurahaishappoon ja raion 71 prosenttiseen rikkihappoon. Kun kuidut ovat liuenneet, ne suodatetaan kuivatun, punnitun sintterin läpi ja huuhdellaan huolellisesti ionivaihdetulla vedellä. Sintteriin jää imeytynyt käsittelyaine. Sintteri kuivataan ja punnitaan. Imeytymä lasketaan prosentteina imeytyneen aineen määrän ja kuivatun puhtaan tekstiilimateriaalin suhteesta yhtälöllä 8. (BISFA 1995, 63 - 64.)

$$a = \frac{A_r}{A_a - A_r} \cdot 100 \% , \quad (8)$$

jossa

$a$  = imeytymä (%),

$A_r$  = kuivatun, sintteriin jääneen käsittelyaineen massa (g) ja

$A_a$  = kuivatun koordinäytteen massa (g).

## 6 IMEYTYMÄMÄÄRITYS KÄYTÖSSÄ OLLEELLA MENETELMÄLLÄ

Imeytymämäärittystä varten kerättiin näytteet kaikista mahdollisista käytössä olevista koordilaaduista. Taulukossa 1 on lueteltu imeytymämäärittämissä käytetyt laitteet ja reagenssit.

TAULUKKO 1. Imeytymämäärittäksen laitteet ja reagenssit

Laitteet	Reagenssit
Ioncare Stat Pen	8 M kaliumhydroksidi
Analyysivaaka, Precisa LS 220 A	väkevä murahaishappo
Lämpökaappi, Memmert	71 % rikkihappo
Lämpölevy, LabTech EH35B	32 % suolahappo
Magneettisekoittaja, IkaWerke RO5power	fenoliftaleiini
Vesihaude, Memmert WNB29	
Muhveliuuni, Nabertherm, Controller B 170	
Vesihaude, Julabo TW 12	

Polyesterin liuottaminen aloitettiin leikkaamalla saksilla koordista 1-3 mm paloja punnituslasiin (kuva 1). Apuna käytettiin ionikynää poistamaan koordin sähköisyyttä. Purkkiin asetettiin kansi päälle, mutta se jätettiin raolleen, jotta kosteus pääsi poistumaan. Koordit vietiin lämpökaappiin 105 °C kuivumaan kolmeksi tunniksi.



KUVA 1. Koordien leikkaaminen pieniksi paloiksi



Koordit siirrettiin eksikaattoriin jäähtymään ja samalla suljettiin purkkien kannet. Jäähdytystä koordia punnittiin tarkasti noin yksi gramma hiokselliseen erlenmeyeriin. Jokaisesta näytteestä tehtiin myös rinnakkaismääritys. Erlenmeyereihin lisättiin kiehumakivet ja 100 ml 8 M kaliumhydroksidia, erlenmeyerit varustettiin ilmajäähdyttäjillä kuten kuvassa 2. Polyesterit keitettiin 200 °C lämpölevyllä useita tunteja. Erlenmeyerit jäätettiin jäähtymään yön yli.



KUVA 2. Polyesterit kiehumassa 8 M kaliumhydroksidissa

Nailonin ja raionin liuotus aloitettiin kuten polyesterillä koordien leikkaamisella ja kuivatuksella. Nailon ja raion punnittiin dekanterilaseihin, jotka varustettiin magneettisauvoilla. Nailoniin lisättiin 50 ml väkevää muurahaishappoa ja raioniin 50 ml 71 % rikkihappoa ja dekanterilasien päälle laitettiin kellolasit. Molempia sekoitettiin magneettisekoittajalla puoli tuntia ja annettiin seistä seuraavaan päivään.

Toisessa vaiheessa kuivattu lasisintteri punnittiin ja suodatettiin liuotettu kuitu vesimunan avulla. Nylonia huudeltiin ensin kaksi kertaa 40 ml muurahaishapolla ja sen jäl-

keen vesihauteessa lämmitetyllä 70 °C ionivaihdetulla vedellä. Myös nailon ja raion huuhdeltiin 70 °C ionivaihdetulla vedellä, kunnes suodos oli neutraali. Tämä todettiin tipasta suodosta fenoliftaleiinin avulla. Lopuksi sintteri huuhdeltiin vielä etanolilla kuivaamisen nopeuttamiseksi. Sintterit kuivattiin 105 °C lämpökaapissa kolmen tunnin ajan, jonka jälkeen ne siirrettiin eksikaattoriin jäähtymään ja punnittiin jäähtyneinä. Imeytymät laskettiin yhtälöllä 8. Yhtälössä 9 on esimerkki laskutoimituksesta.

$$a = \frac{A_r}{A_a - A_r} \cdot 100 \% \quad (9)$$

$$a = \frac{0.1 \text{ g}}{2.0 \text{ g} - 0.1 \text{ g}} \cdot 100 \%$$

$$a = 5.3 \% ,$$

jossa

$a$  = imeytymä (%),

$A_r$  = sintterin ja suodatetun aineen massa (g) vähennettynä puhtaan sintterin massalla (g),

$A_a$  = kuivatun koordinäytteen massa (g).

Tulokset vertailua varten on koottu liitteen 1 taulukkoon 10. Sintterit laitettiin muhveli-uuniin 450 °C yön yli, jotta jäännökset tuhkautuivat. Tuhkauksen jälkeen sinttereitä keitettiin vielä laimeassa suolahappoliuoksessa vesihauteen päällä useita tunteja. Ne huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä imusuodatusta apuna käyttäen ja kuivattiin lämpökaapissa. Kuivauksen jälkeen ne siirrettiin eksikaattoriin jäähtymään ja odottamaan seuraavaa määrittystä.

## 7 TD-NMR-LAITTEEN KÄYTTÖNOTTO

TD-NMR-laitetta käytettäessä voitiin luopua reagenssien käytöstä. Imeytymämääritykseen tarvittiin kuitenkin joitakin oheislaitteita muun muassa kuivaamiseen ja lämmitykseen. Taulukossa 2 on lueteltu tarvittavat laitteet.

TAULUKKO 2. Käyttöönnotossa käytetyt laitteet

Laitteet
Lämpökaappi, Memmert
Analyysivaaka, Precisa LS 220A scs
Lämmitysyksikkö, Techne Dri-Block DB200/3
TD-NMR, Bruker minispec mq20 NMR Analyzer
Tietokone, HP Z240 Tower Workstation
Lämpömittari, Dostmann P 555

Validointia varten tehtiin validointisuunnitelma (liite 2). TD-NMR-laite asennettiin yhdessä laitevalmistajan edustajan kanssa. Laite kytkettiin verkkovirtaan ja tietokoneeseen. Laitteen voi nähdä kuvassa 3. Vasemmalla puolella olevassa yksikössä on magneetti, ilmaisimien käämi sekä näytekaivo. Oikealla puolella olevassa yksikössä on pulsiohjain, lähetin ja vastaanotin. Osat on lisäksi kytketty tietokoneeseen. Laitteessa oli erittäin voimakas magneetti ja sen magneettikenttä ulottui laitteen kuoren ulkopuolelle. Tämän vuoksi asennettiin varoitusmerkit sekä laitteeseen että laitteen viereen työpöydälle.



KUVA 3. TD-NMR-laite

Lämmitysyksikön toiminta tarkastettiin mittaamalla rypsiöljyä koeputkiin ja lämmittämällä niitä. Öljyn lämpötilaa seurattiin digitaalisella lämpömittarilla. Lämmitysyksikkö kytkettiin päälle ja lähtölämpötila oli 24,2 °C. Laitevalmistajan asettama menetelmän tavoitelämpötila 40 °C oli saavutettu 29 minuutin ja 32 sekunnin kuluttua. Tästä pääteltiin, että näytettä tuli lämmittää vähintään 30 minuuttia ennen kuin se olisi kokonaisuudessaan oikeassa lämpötilassa. Myös erillisten näytekaivojen lämpötilat mitattiin ja niitä verrattiin laitevalmistajan antamaan viitearvoon. Taulukossa 3 on esitetty lämpötilan tarkkailun tulokset. Tuloksista todettiin, että lämpötilat olivat hyvällä tasolla, sillä ne pysyivät vaihteluvälin sisällä.

TAULUKKO 3. Lämmitysyksikön näytekaivojen lämpötilan tarkistus

kaivo	lämpötila (°C)	asetetun lämpötilan oikeellisuus
1	39,76	$\leq \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$
2	39,86	
3	39,65	
4	39,60	
5	39,90	
6	39,94	
7	39,85	
8	39,83	
9	39,98	
10	40,01	
11	39,86	
12	39,74	
13	39,73	
14	39,88	
15	39,99	
16	39,98	

## 7.1 Näytteiden valmistus

Koordinäytteistä kierrettiin pieniä noin 2 grammaa painavia kerää, jotka solmittiin hyvin kiinni. Kerien tuli mahtua näyteputkeen, jonka pituus oli 45 mm ja halkaisija 15 mm. Kerät laitettiin numeroidulle tarjottimelle lämpökaappiin 105 °C kolmeksi tunniksi kuivumaan (kuva 4).



KUVA 4. Näytekeriä menossa lämpökaappiin kuivumaan.

Lämpökaapista näytteet siirrettiin eksikaattoriin jäähtymään vähintään puoleksi tunniksi. Kun näytteet olivat jäähtyneet, ne punnittiin tarkasti käyttäen analyysivaakaa. Näytteet laitettiin kuvassa 5 näkyviin teflonisiin näyteputkiin. Näyteputket laitettiin lämmitysyksikköön 40 °C lämpiämään 30 minuutiksi ennen mittaamista.



KUVA 5. Tefloninen näyteputki, jonka sisällä on koordinäyte.

## 7.2 Käyttöönotto

TD-NMR-laitteelle suoritettiin päivittäinen kalibrointi käyttämällä laitteen mukana saapunutta näytettä. Siemenistä koostuvaa näytettä säilytetään laitteen etupaneelin takana (kuva 6). Samalla näytteellä suoritetaan kalibrointi 24 tunnin välein. Standardit valmistettiin raaka-ainetoimittajan nylonin standardikoordeista standardisuora varten. Myös yksi näyte valmistettiin. Laitteen käyttöohjeita seuraamalla ajettiin standardisuora eräälle nailonkoordille. Laitevalmistaja oli määrittänyt parametrit nailonille ja polyesterille valmiiksi. Kun laitevalmistajan edustaja oli tyytyväinen tuloksiin ja operaattori kykeni itsenäisesti työhön, oli käyttöönottoimenpiteet suoritettu.



KUVA 6. Siennäyte laitteen päivittäiseen kalibrointiin.

## 8 MENETELMÄN VALIDOINTI JA TULOKSET

### 8.1 Näytteen kuivaaminen

Menetelmän validointi aloitettiin selvittämällä koordin kuivaamisen vaikutukset. Näytteet valmistettiin, kuten kappaleessa 7.1 on esitetty. Valmistettiin kaksi rinnakkaista standardisuoraa ja niistä toisen standardit kuivattiin, mutta toisen ei. Sama toistettiin kaikkien koordityyppien standardeilla. Standardisuurien selityksasteita sekä suorilla mitattujen näytteiden tuloksia vertailtiin. Liitteessä 3 on vertailumittausten tulokset. Standardisuurien selityksasteet liitteessä 3 olivat hieman parempia kuivaamattomilla standardeilla (taulukko 11), mutta näytettä analysoitaessa paremmat tulokset saavutettiin kuivaetuilla näytteillä (taulukko 12).

Eri koordilaatujen kosteusprosentit selvitettiin myös punnitsemalla näytteet ennen kuivausta ja sen jälkeen. Taulukossa 4 on esitetty eri koordilaatujen kosteusprosentit. Varsinkin raionissa oli paljon kosteutta, mikä saattoi vääristää tuloksia. Tämän vuoksi päätettiin siihen, että kaikki näytteet tullaan kuivaamaan ennen analyysiä.

TAULUKKO 4. Koordien kosteusmittausten tulokset

Kuitu	Kuivaamaton (g)	Kuivattu (g)	Kosteus (g)	Kosteus (%)
Nailon 1	2,0379	2,0202	0,0177	0,87
Nailon 2	2,0417	2,0261	0,0156	0,76
Polyesteri 1	2,0269	2,0252	0,0017	0,08
Polyesteri 2	2,0259	2,0241	0,0018	0,09
Raion 1	2,0398	2,0041	0,0357	1,75
Raion 2	2,0097	1,9119	0,0978	4,87

## 8.2 Näytteen massan vaikutus menetelmään

Massan vaikutuksen vertailua varten nailonista valmistettiin 1 g, 2 g ja 3 g standardeja. Standardisuora, jossa kaikki standardit olivat 1 g painoisia, valmistettiin ja sen selityssastetta tutkittiin. Samalla tavalla tehtiin 2 ja 3 gramman standardisuorat. Valmistettiin myös yksi standardisuora, jossa oli eri painoisia standardeja sekaisin. Taulukossa 5 on nähtävillä näiden suorien selityssasteet. Tuloksista huomattiin, että 2 gramman standardeilla oli paras selityssaste.

TAULUKKO 5. Standardisuorat eri painoisilla standardeilla

standardisuora	massa (g)	selityssaste
Nailon 4	1	0,9956
Nailon 4	2	0,9979
Nailon 4	3	0,9934
Nailon 4	1,2 ja 3	0,9925

Kahdesta eri koordista valmistettiin vielä 1,7 g, 1,8 g, 1,9 g, 2,0 g, 2,1 g ja 2,2 g painoisia näytteitä. Taulukossa 6 on esitettyinä näytteiden massat, mittausten keskihajonta ja tulosten keskiarvot. Tuloksista todettiin, että alle 1,9 g näytteellä tuli jo hieman muutosta tuloksiin. Näytteen sopivaksi massaksi päätettiin ( $2,0 \pm 0,1$ ) g.

TAULUKKO 6. Massan vaikutuksen vertailu

standardisuora	näyte	massa (g)	ajo 1 (%)	ajo 2 (%)	ajo 3 (%)	STDEV	imeytymä ka (%)
Nailon 2	N2B	1,7	3,064	3,060	3,072	0,01	3,1
Nailon 2	N2B	1,8	3,031	3,052	3,033	0,01	3,0
Nailon 2	N2B	1,9	2,997	2,997	2,979	0,01	3,0
Nailon 2	N2B	2,0	3,011	3,013	3,036	0,01	3,0
Nailon 2	N2B	2,1	3,130	3,116	3,100	0,02	3,1
Nailon 2	N2B	2,2	3,005	3,017	3,017	0,01	3,0
Nailon 1	N5A	1,7	4,278	4,256	4,272	0,01	4,3
Nailon 1	N5A	1,8	4,114	4,167	4,173	0,03	4,2
Nailon 1	N5A	1,9	4,059	4,061	4,049	0,01	4,1
Nailon 1	N5A	2,0	4,111	4,13	4,115	0,01	4,1
Nailon 1	N5A	2,1	4,087	4,099	4,099	0,01	4,1
Nailon 1	N5A	2,2	4,103	4,115	4,127	0,01	4,1



### 8.3 Lämmitysajan vaikutus tuloksiin

Polyesterinäyte valmistettiin ja sitä lämmitettiin lämpöblokissa ensin 15 minuuttia ja sen jälkeen se mitattiin. Mittauksen jälkeen jatkettiin lämmitystä ja mitattiin uudelleen useita kertoja. Taulukosta 7 selviävät lämmitysajat ja mitatut tulokset. Lämmitysajan vaikutus tuloksiin oli melko pieni. Tulokset olivat kymmenyksen tarkkuudella samat, mutta pientä vaihtelua oli sadasosissa. Laitevalmistajan ilmoittaman 30 minuutin lämmitysajan todettiin olevan sopiva.

TAULUKKO 7. Lämmitysajan vaikutus tuloksiin

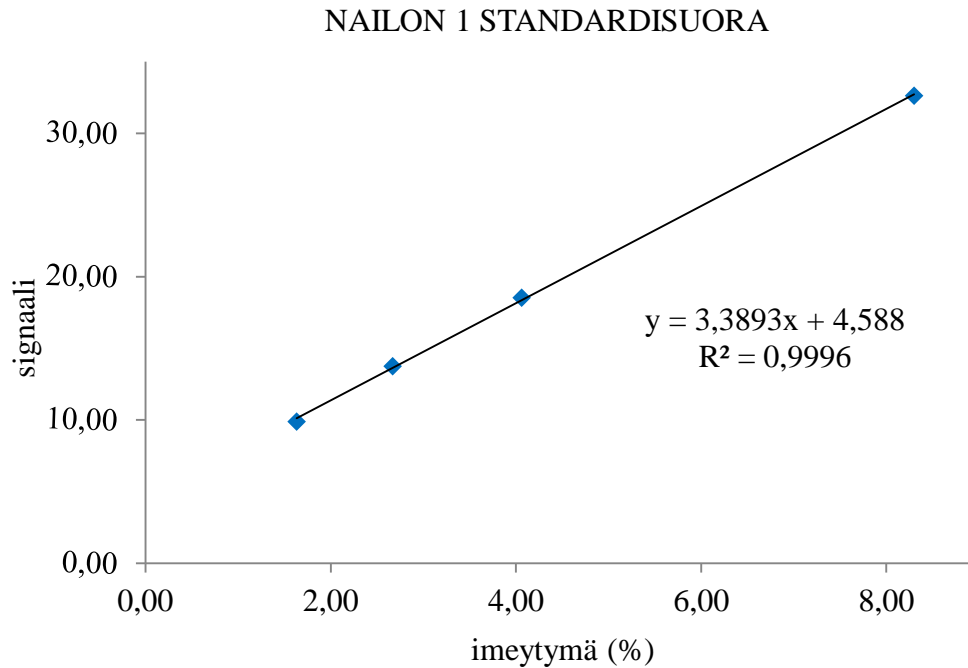
näyte	lämmitys (min)	ajo 1 (%)	ajo 2 (%)	ajo 3 (%)	STDEV	ka (%)
P1E	15	1,877	1,950	1,935	0,04	1,92
P1E	30	1,931	1,921	1,932	0,01	1,93
P1E	45	1,911	1,944	1,873	0,04	1,91
P1E	60	1,932	1,939	1,894	0,02	1,92
P1E	75	1,881	1,884	1,866	0,01	1,88
P1E	150	1,911	1,906	1,917	0,01	1,91
P1E	250	1,878	1,881	1,883	0,00	1,88

### 8.4 Standardisuorat

Jotta saatiin mahdollisimman hyvät standardisuorat kaikille eri koordityypeille, oli suoritettava kymmeniä mittauksia. Nailonille oli raaka-ainetoimittajalta saatu neljän eri koordityypin standardit (N1, N2, N3 ja N4). Polyesterille oli kaksi eri koordityyppiä (P1 ja P2) ja raionille kaksi (R1 ja R2). Jokaisesta koordityypistä oli eri imeytymämäärillä kuusi standardia ja referenssikuitu, jossa ei ollut lainkaan imeytymää. Kaikista tyypeistä tehtiin standardisuorat ja niillä mitattiin useita näytteitä.

Liitteen 4 taulukossa 13 on nailonin mittausten tulokset, taulukossa on eritelty standardisuorat, mitatut näytteet, mittausten keskihajonta ja keskiarvo. Lisäksi vertailua varten taulukossa on vanhan menetelmän tulos kyseisestä koordista ja raaka-ainetoimittajan ilmoittama arvo. Tuloksia tarkastelemalla päätettiin tehdä kaksi kalibrointisuoraa N3- ja N4-koordityypeistä, joita käytettäisiin kaikkien koordien analyyseissä. Kuten liitteestä 4 taulukosta 13 ilmenee, N1A-koordille ei saatu vertailukelpoista tulosta millään standar-

disuoralla. Laitteelle tallennettiin kaksi nailonin standardisuoraa. Nailon 1 standardisuora on esitetty kuviossa 10. Suora ei leikkaa x-akselia, sillä nollanäytteen määrittys ei onnistunut.



KUVIO 10. Nailon 1 standardisuora ja suoran selitysaste ( $R^2$ )

Kuviossa 10 näkyy myös suoran yhtälö sekä selitysaste ( $R^2$ ). Nailon 1 toteamisraja  $c_{LOD}$  laskettiin yhtälöllä 6, yhtälössä 10 on esitetty laskutoimitus.

$$c_{LOD} = \frac{3s_0}{b_1} \quad (10)$$

$$c_{LOD} = \frac{3 \cdot 0,0452 \%}{3,3893}$$

$$c_{LOD} = 0,0400 \%$$

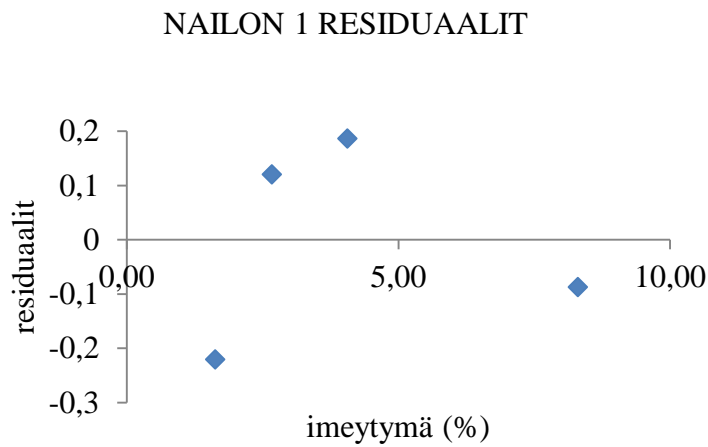
$$c_{LOD} \approx 0,04 \% ,$$

jossa

$s_0$  = leikkauskohdan keskihajonta ja

$b_1$  = suoran kulmakerroin.

Leikkauskohdan keskihajonta saatiin piirtämällä residuaalit Excelin avulla. Esimerkki tästä on kuviossa 11.



KUVIO 11. Nailon 1 residuaalit

Määrittäysraja  $c_{LOQ}$  laskettiin samoilla tiedoilla kuin toteamisraja yhtälöstä 7, laskutoimitus on esitetty yhtälössä 11.

$$c_{LOQ} = \frac{10s_0}{b_1} \quad (11)$$

$$c_{LOQ} = \frac{10 \cdot 0,045 \%}{3,3893}$$

$$c_{LOQ} = 0,1328 \%$$

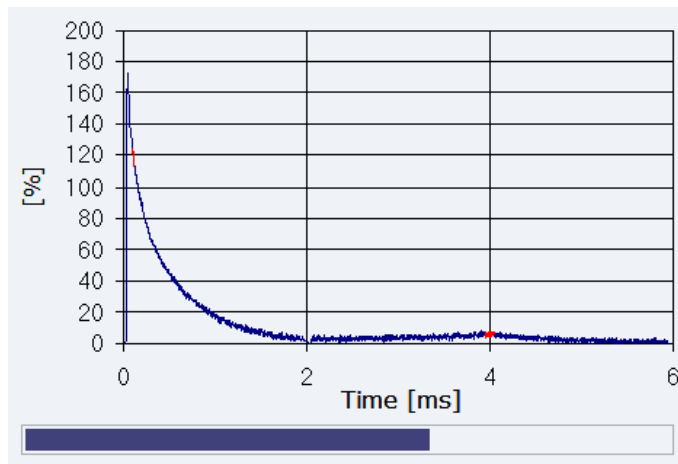
$$c_{LOQ} \approx 0,13 \%$$

Nailon 2:lle ajettiin myös standardisuora raaka-ainetoimittajan standardeilla. Liitteessä 7 on esitetty standardisuora sekä suoran selitysaste. Standardisuorien residuaaleja (liite 7) tarkasteltiin ja todettiin niiden perusteella suorien olevan normaalijakautuneita. Toteamisraja laskettiin yhtälöllä 6 ja määrittäysraja yhtälöllä 7. Toteamisrajaksi saatiin 0,07 % ja määrittäysrajaksi 0,24 %.

Polyesterille tehtiin samanlaiset laajat vertailumittaukset kuin nailonille ja tulokset ovat liitteen 5 taulukossa 9. Mittaukset osoittivat selvästi, että kaikkien polyesterikuitujen mittaamiseen voidaan käyttää yhtä standardisuoraa, joka valmistettiin P1-koordista (liite 7). Kalibrointisuoran residuaalikuvaaja on myös liitteessä 7 ja residuaaleja tarkastelemalla todettiin suoran olevan normaalijakautunut. Polyesterin toteamisraja laskettiin

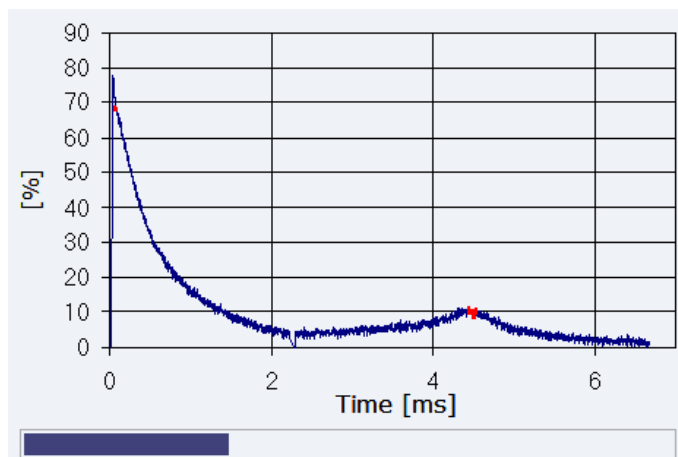
yhtälöllä 6 ja määrittäysraja yhtälöllä 7. Toteamisrajaksi saatiin 0,03 % ja määrittäysrajaksi 0,11 %.

Raionin kalibroitamiseksi laite ei antanut lainkaan spinkaikua. Eri parametreja kokeiltiin, mutta spinkaikua ei saatu. Kokeilun tulokset lähetettiin laitevalmistajalle, jotta sieltä saataisiin oikeat parametrit tai ohjeet parametrien löytämiseksi. Kuviossa 12 on raionin signaali ajan funktiona. Kuvion 12 signaali tuotettiin samoilla parametreilla kuin nailonin signaali.



KUVIO 12. Raionin signaali ilman spinkaikua

Kuviossa 13 on onnistunut nailonin signaali samoilla parametreilla vertailua varten. Kuvioista näkyy hyvin sekä pulssi että spinkaiku. Raionista tulisi saada yhtä hyvä signaali.



KUVIO 13. Nailonin signaali

## 8.5 Toistettavuus

Neljä polyesterinäytettä valmistettiin ja niitä mitattiin jokaista kymmenen kertaa. Tulokset on esitetty taulukossa 8. Mittausten keskihajontaa tarkasteltiin ja sen todettiin olevan hyvin pieni. Tulosten perusteella pääteltiin menetelmän toistettavuuden olevan erittäin hyvä.

TAULUKKO 8. Menetelmän toistettavuusmittaukset

	P1A	P2B	P3B	P4A
	1,951	1,726	1,874	3,132
	1,944	1,737	1,852	3,097
	1,951	1,726	1,822	3,119
	1,967	1,732	1,868	3,103
	1,933	1,730	1,873	3,151
	1,968	1,759	1,848	3,125
	1,956	1,771	1,845	3,114
	1,960	1,742	1,839	3,139
	1,984	1,737	1,826	3,083
	1,945	1,728	1,843	3,132
keskihajonta (%)	0,01	0,02	0,02	0,02
ka (%)	1,96	1,74	1,85	3,12

Näytteenvalmistuksen toistettavuutta testattiin tekemällä useita näytteitä samasta koodista ja vertailemalla näiden mittaustuloksia. Lisäksi näytteenvalmistuksessa käytettiin eri käsittelijöitä ja verrattiin tuloksia. Tuloksista laskettiin keskihajonta, suhteellinen keskihajonta sekä rinnakkaismääritysten maksimivirhe 95 prosentin luotettavuudella ( $P_{0,95}$ ). Tulokset ovat nähtävillä taulukossa 9.  $P_{0,95}$  oli käytössä olevien näytteiden imeytymästä riippuen 0,07 – 0,23 %.

TAULUKKO 9. Näytteenvalmistuksen toistettavuus

käsittelijä	näyte	ajo 1 (%)	ajo 2 (%)	ajo 3 (%)	ajo 4 (%)	ajo 5 (%)	ka (%)
A	P1B	1,897	1,929	1,908	1,933	1,942	1,92
A	P1B	1,915	1,982	1,934	1,875	1,900	1,92
A	P1B	1,902	1,928	1,910	1,911	1,930	1,91
A	P1B	1,962	1,959	1,939	1,952	1,920	1,95
A	P1B	1,886	1,935	1,916	1,930	1,894	1,91
A	P1B	1,932	1,938	1,968	1,971	1,916	1,95
A	P1B	1,990	1,960	1,964	1,960	1,958	1,97
A	P1B	1,935	1,917	1,941	1,945	1,937	1,94
A	P1B	1,973	1,971	2,007	1,958	1,988	1,98
A	P1B	1,900	1,905	1,930	1,894	1,899	1,91
A	P1B	2,040	2,064	2,045	2,048	2,003	2,04
A	P1B	1,944	1,972	2,002	1,972	1,976	1,97
B	P1B	2,020	2,010	2,030	2,025	2,026	2,02
B	P1B	1,948	1,947	1,969	1,946	1,923	1,95
B	P1B	1,951	1,920	1,906	1,910	1,892	1,92
B	P1B	2,026	2,029	2,012	2,015	2,049	2,03
C	P1B	1,927	1,951	1,977	1,984	1,952	1,96
C	P1B	1,994	2,023	2,004	1,991	2,028	2,01
D	P1B	1,964	1,974	1,974	1,958	1,978	1,97
D	P1B	1,928	1,940	1,976	1,944	1,946	1,95
E	P1B	1,918	1,868	1,906	1,897	1,862	1,89
E	P1B	1,933	1,957	1,938	1,985	1,925	1,95
keskiarvo (%)							1,95
keskihajonta (%)							0,04
suhteellinen keskihajonta (%)							2,11
$P_{0,95}$ (%)							4,21

## 9 POHDINTA

Imeytymämääritykset vanhalla menetelmällä olivat hyvin työläitä. Aikaa kului paljon kuivatuksiin, liuotuksiin sekä huuhteluihin. Koko määritykseen kului yhteensä noin kolme vuorokautta. Lisäksi menetelmässä käytettiin paljon haitallisia reagensseja. Samaan aikaan voitiin tehdä määritykset enintään kymmenestä eri näytteestä, johtuen tarvittavan välineistön rajallisuudesta. Näytteestä tehtiin aina rinnakkaismääritykset ja rinnakkaisten tulosten ero vaihteli usein. Jos rinnakkaisten tulosten ero oli yli 0,4 %, suoritettiin uusintamääritykset, johon kului jälleen kolme vuorokautta ja tuloksia jouduttiin odottamaan.

TD-NMR-laitteen menetelmä imeytymämäärityksiin oli yksinkertainen ja helppo käyttää. Kun laitteelle oli standardisuorat tehty, mittaaminen oli nopeaa. Näytteen käsittelyä testattiin paljon ja suurin vaikutus tuloksiin oli kuivaamisella. Näytteet tuli kuivata ja kuivaamisen jälkeen punnita jäähtyneenä. Lämmitykseen kului aikaa 30 minuuttia. Kokonaisaika yhden näytteen määritykseen oli noin neljä ja puoli tuntia. Samaan aikaan voitiin tehdä kahdeksan näytteen määritykset rinnakkaisnäytteineen. Menetelmä nopeutui erittäin paljon, sillä vuorokauden aikana voitiin tehdä määritykset 16 näytteestä, kun vastaavaan näytemäärään kului aikaa vanhalla menetelmällä viisi vuorokautta.

Liitteiden 4 ja 5 taulukoista nähdään, että uuden laitteen mittaustulokset olivat tarkkoja. Rinnakkaisten määritysten suurin ero näissä mittauksissa oli 0,12 %, mikä on huomattavasti pienempi kuin vanhalla menetelmällä. Mittausten keskihajonta oli myös hyvin pieni, mikä osoitti menetelmän tarkkuuden olevan hyvällä tasolla. Rinnakkaismääritysten maksimivirhe oli uudella menetelmällä suhteellisen pieni.

Liitteessä 1 oleva vertailutaulukko osoitti hyvin menetelmien verrattavuuden. TD-NMR-laitteen antamat tulokset olivat hyvin lähellä vanhalla menetelmällä saatuja tuloksia. Kun huomioitiin, että laitteen menetelmällä oli parempi toistettavuus kuin vanhalla menetelmällä, todettiin uuden menetelmän tulosten olleen jopa parempia.

Laitteelle asetettiin menetelmän validoinnin yhteydessä standardisuorat nailoneille ja polyesterille. Kun laboratorio saa laitevalmistajalta parametrit raionia varten, standardisuorat on helppo valmistaa, koska pohjatyö on valmiiksi tehty. Kaikki standardisuorat

tulee tarkistaa, mikäli esimerkiksi raaka-ainetoimittaja ilmoittaa muutoksista tekstiilikoordien rakenteessa.

Nokian Renkaat Oyj hyötyi opinnäytetyöstä, sillä tavoitteena olleet TD-NMR-laitteen käyttöönotto ja menetelmän validointi onnistuivat. Menetelmä otettiin käyttöön heti. Tekstiilikoordien imeytymämääritys nopeutui uuden laitteen myötä ja opinnäytetyön lopuksi kirjoitettu menetelmäohje auttaa henkilöstöä tarvittaessa laitteen käytössä. Laboratorio voi myös luopua haitallisten reagenssien käytöstä ja näin vähentää ympäristön kuormittumista.



## LÄHTEET

- Balci, M. 2005. Basic  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy. Magnetic Properties of Atomic Nuclei. Amsterdam. Alankomaat: Elsevier.
- BISFA. 1995. Determination of Amount of Dip. Internationally Agreed Methods for Testing Polyester Filament Yarns. BISFA. Brysseli. Belgia.
- Bruker Optik GmbH. 2005. The Minispec NMR Principles. Basic Physical Principles of NMR. [pdf]. Tulostettu 23.10.2016. [www.bruker.de](http://www.bruker.de)
- Ciesielski, A. 1999. An Introduction to Rubber Technology. Shawbury. Iso-Britannia: Rapra Technology Limited.
- Ghosh, S. 2011. The Minispec Seed Analyzer. A Solution for Oil Seed Industry. [pdf]. Tulostettu 23.10.2016. [www.bruker.com](http://www.bruker.com)
- Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. painos. Helsinki: Edita.
- Jehle, S. 2015. Time-Domain NMR: Basic Principles and Real-World Applications. [pdf]. Tulostettu 28.9.2016. [www.bruker.com](http://www.bruker.com)
- Karttunen, H. nd. Planck, Max Carl Ernst Ludwig. Ursa. Tuorlan observatorio. Tulostettu 13.10.2016. <http://www.astro.utu.fi/zubi>
- Keeler, J. 2010. Understanding NMR Spectroscopy. 2. painos. Chichester. Iso-Britannia: Wiley.
- Laurila, T. 2007. Kumitekniikka. Lyhyt johdatus kumitekniikan perusteisiin. Opetushallitus. Helsinki.
- Louis, T., Noordermeer, J., Dierkes, W. & Blume, A. 2016. Technologies for Polymeric Cord/Rubber Adhesion in Applications. KGK (03), 30–31.
- MIKES. 2005. Kemian metrologian opas. Toim. Ehder, T. Metrologian neuvottelukunta. Kemian ja mikrobiologian jaosto. Kemian työryhmä. Helsinki. Päivitetty 6.5.2005. [pdf]. Tulostettu 27.10.2016. <http://www.mikes.fi/>
- Nokian Renkaat Oyj. 2016. Yritys. Tulostettu 12.9.2016. <https://www.nokianrenkaat.fi/yritys>
- Palo-oja, R. & Willberg, L. 1998. Kumi. Kumin ja Suomen kumiteollisuuden historia. Tampereen museot ja Kumiteollisuusyhdistys ry. Tampereen museoiden julkaisuja 42. Tampere.
- Streitwieser, A., Heathcock, C. & Kosower, E. 1992. Introduction to Organic Chemistry. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 4. painos. Yhdysvallat: Macmillan Publishing Company. New York.

Whittaker, D. 2000. Interpreting Organic Spectra. Department on Chemistry. Liverpool-  
in yliopisto. Iso-Britannia.

Wootton, D. 2001. The Application of Textiles in Rubber. Shawbury. Iso-Britannia:  
Rapra Technology Limited.

## LIITTEET

### Liite 1. Imeytymävertailu vanhan ja uuden menetelmän välillä

TAULUKKO 10. Imeytymät vanhalla ja uudella menetelmällä sekä raaka-ainetoimittajan ilmoittama imeytymä. Taulukossa näytteen etukirjain vastaa kuitua, keskimäinen numero koordilaatua ja jälkimmäinen kirjain raaka-ainetoimittajaa

näyte	vanha menetelmä (%)	TD-NMR (%)	toimittajan tulos (%)
R1A	4,0		
R2A	4,1		
N1A	3,9		4,0
N1B	2,8	3,1	2,9
N2A	3,3	3,7	3,7
N2B	2,4	2,6	2,6
N3A	4,0	4,0	4,5
N3B	4,4	4,8	4,8
N4A	4,8	5,7	5,5
N4B	4,6	4,7	5,2
P1A	1,9	2,0	2,5
P1B	2,3	2,5	2,4
P1C	2,6	2,1	2,1
P1D	1,8	2,0	2,3
P1E	2,2	2,0	2,5
P2A	1,7	1,9	2,4
P2B	2,3	2,2	2,6
P2C	2,4	2,6	3,1
P2D	1,8	1,9	2,6
P3A	2,2	1,8	2,6
P3B	1,8	1,7	2,1
P3C	2,4	2,6	3,0
P3D	1,8	1,8	2,6
P4A	3,1	2,9	3,5

## Liite 2. Validointisuunnitelma

### **Validointisuunnitelma**

29.9.2016

TD-NMR-laitteen käyttöönotto ja menetelmänkehitys dip pick-up -määrittystä varten

#### 1. Lämmitysblokin lämpötilan tarkistus 3.10.2016 mennessä

- mitataan lämmitysaika
- tarkistetaan lämmityskaivojen lämpötilojen yhteneväisyys

#### 2. Selvitetään koordien kuivauksen vaikutus 5.10.2016 mennessä

- tehdään mittaukset sekä kuivatuista että kuivaamattomista koordeista
- selvitetään koordien kosteuspitoisuus

#### 3. Näytteen määrän vaihtelun vaikutus 10.10.2016 mennessä

- tehdään kalibrointisuora eri painoisilla näytteillä
- tehdään kolme kalibrointisuoraa, joiden näytepainot ovat erilaiset

#### 4. Kalibrointisuorien tekeminen 21.10.2016 mennessä

#### 5. Näytteen valmistuksen toistettavuus 26.10.2016 mennessä

- valmistetaan ja mitataan kymmenen näytteen sarja

#### 6. Lämmitysajan vaikutus 28.10.2016 mennessä

- tehdään mittaukset eri lämmitysajoilla samasta näytteestä

#### 7. Tulosten toistettavuus 2.11.2016 mennessä

- valmistetaan useampi näyte ja mitataan jokaista näytettä kymmenen kertaa

#### 8. Laskutoimitukset 4.11.2016 mennessä

- toistettavuus, lineaarisuus, toteamis- ja määritysrajat

#### 9. Menetelmäohjeen kirjoittaminen 11.11.2016 mennessä

## Liite 3. Kuivausvaikutusvertailun tulokset

TAULUKKO 11. Nailonin standardisuorien selitysaasteet kuivausvaikutusvertailussa

	Nailon 1	Nailon 2	Nailon 3	Nailon 4
kuivattu	0,9980	0,9982	0,9980	0,9979
kuivaamaton	0,9995	0,9997	0,9987	0,9986

TAULUKKO 12. Standardin ja näytteen kuivausvaikutusvertailu

standardisuora	näyte	kuivattu (%)	kuivaamaton (%)	vanha menetelmä (%)	uusinta kuivattu (%)	uusinta kuivaamaton (%)
Nailon 1	N1ST4	4,864	4,693	4,33		
Nailon 1	N1B	3,245	3,100	2,83		3,242
Nailon 2	N2ST2	2,455	2,243	1,95	2,515	2,899
Nailon 2	N2B	2,699	3,142	2,35	2,853	3,198
Nailon 3	N3ST4	4,071	4,105	3,80	3,962	3,906
Nailon 3	N3A	4,072	4,212	3,96	4,047	3,850
Nailon 4	N4ST4	4,830	4,742	4,08		
Nailon 4	N4B	4,952	4,933	4,64	4,827	

## Liite 4. Nailonin vertailumittaukset eri standardisuorilla

TAULUKKO 13. Nailonin vertailumittaukset, keskihajonta ja tulokset

standardi-suora	näyte	ajo 1 (%)	ajo 2 (%)	ajo 3 (%)	STDEV	ka (%)	tulos (%)	vanha menetelmä (%)	toimittajan tulos (%)
N2	N4B	4,846	4,820	4,827	0,01	4,83			
N2	N4B	4,725	4,676	4,736	0,03	4,71	4,77		
N3	N4B	4,517	4,536	4,542	0,01	4,53	4,48	4,64	5,2
N3	N4B	4,435	4,435	4,416	0,01	4,43			
N4	N4B	4,743	4,770	4,775	0,02	4,76	4,70		
N4	N4B	4,643	4,634	4,658	0,01	4,65			
N4	N4A	5,648	5,688	5,723	0,04	5,69	5,67		
N4	N4A	5,647	5,679	5,643	0,02	5,66			
N1	N4A	5,144	5,137	5,135	0,00	5,14	5,10		
N1	N4A	5,059	5,070	5,054	0,01	5,06		4,75	5,5
N2	N4A	5,556	5,540	5,561	0,01	5,55	5,52		
N2	N4A	5,487	5,501	5,503	0,01	5,50			
N3	N4A	5,242	5,226	5,228	0,01	5,23	5,20		
N3	N4A	5,164	5,180	5,187	0,01	5,18			
N3	N3B	4,686	4,691	4,669	0,01	4,68	4,70		
N3	N3B	4,717	4,712	4,722	0,01	4,72			
N4	N3B	4,737	4,718	4,695	0,02	4,72	4,76	4,38	4,8
N4	N3B	4,807	4,796	4,777	0,02	4,79			
N1	N3B	4,292	4,283	4,297	0,01	4,29	4,32		
N1	N3B	4,352	4,352	4,327	0,01	4,34			
N3	N3A	4,061	4,062	4,070	0,00	4,06	4,01		
N3	N3A	3,934	3,944	3,976	0,02	3,95			
N4	N3A	4,360	4,323	4,309	0,03	4,33	4,27	3,96	4,5
N4	N3A	4,192	4,205	4,223	0,02	4,21			
N2	N3A	4,315	4,318	4,332	0,01	4,32	4,27		
N2	N3A	4,219	4,206	4,210	0,01	4,21			
N2	N2B	2,957	2,969	2,950	0,01	2,96	2,98		
N2	N2B	2,988	2,996	2,990	0,00	2,99			
N4	N2B	2,780	2,823	2,839	0,03	2,81	2,79	2,35	2,6
N4	N2B	2,753	2,763	2,753	0,01	2,76			
N3	N2B	2,604	2,615	2,600	0,01	2,61	2,59		
N3	N2B	2,561	2,570	2,581	0,01	2,57			
N3	N2A	3,462	3,484	3,506	0,02	3,48	3,47		
N3	N2A	3,460	3,450	3,444	0,01	3,45		3,32	3,7
N4	N2A	3,722	3,720	3,725	0,00	3,72	3,70		
N4	N2A	3,674	3,685	3,695	0,01	3,68			
N1	N1B	3,097	3,078	3,074	0,01	3,08	3,09		
N1	N1B	3,109	3,089	3,089	0,01	3,10			
N3	N1B	3,129	3,167	3,185	0,03	3,16	3,13	2,83	2,9
N3	N1B	3,096	3,105	3,121	0,01	3,11			
N4	N1B	3,375	3,308	3,346	0,03	3,34	3,30		
N4	N1B	3,246	3,254	3,279	0,02	3,26			
N1	N1A	2,781	2,769	2,764	0,01	2,77	2,74		
N1	N1A	2,717	2,710	2,719	0,00	2,72			
N3	N1A	2,756	2,753	2,731	0,01	2,75	2,74	3,93	4,0
N3	N1A	2,720	2,729	2,737	0,01	2,73			
N4	N1A	2,938	2,909	2,931	0,02	2,93	2,93		
N4	N1A	2,928	2,919	2,958	0,02	2,94			

## Liite 5. Polyesterin vertailumittaukset eri standardisuorilla

TAULUKKO 14. Polyesterin vertailumittaukset, keskihajonta ja tulokset

standardi-suora	näyte	ajo 1 (%)	ajo 2 (%)	ajo 3 (%)	STDEV	ka (%)	tulos (%)	vanha imeytymä (%)	toimittajan tulos (%)
P1	P1A	2,019	2,007	2,015	0,01	2,01			
P1	P1A	1,972	1,995	1,990	0,01	1,99	2,00	1,88	2,5
P1	P1B	2,501	2,460	2,477	0,02	2,48			
P1	P1B	2,546	2,546	2,565	0,01	2,55	2,52		
P3	P1B	2,946	2,949	2,918	0,02	2,94		2,26	2,4
P3	P1B	2,965	3,006	2,928	0,04	2,97	2,95		
P1	P1C	2,162	2,172	2,175	0,01	2,17			
P1	P1C	2,082	2,061	2,063	0,01	2,07	2,12	2,58	2,1
P1	P1D	1,965	1,971	1,969	0,00	1,97			
P1	P1D	1,972	1,975	2,009	0,02	1,99	1,98	1,83	2,3
P1	P1E	2,030	2,073	2,066	0,02	2,06			
P1	P1E	1,952	1,984	1,979	0,02	1,97	2,01	2,17	2,5
P3	P3A	2,198	2,231	2,189	0,02	2,21			
P3	P3A	2,219	2,183	2,192	0,02	2,20	2,20		
P1	P3A	1,776	1,781	1,812	0,02	1,79		2,22	2,6
P1	P3A	1,826	1,815	1,849	0,02	1,83	1,81		
P3	P3B	2,089	2,091	2,054	0,02	2,08			
P3	P3B	2,064	2,074	2,062	0,01	2,07	2,07	1,75	2,1
P1	P3B	1,679	1,684	1,715	0,02	1,69			
P1	P3B	1,681	1,671	1,690	0,01	1,68	1,69	1,75	2,1
P3	P3C	3,059	3,053	3,084	0,02	3,07			
P3	P3C	3,046	3,024	3,059	0,02	3,04	3,05	2,36	3,0
P1	P3C	2,643	2,613	2,611	0,02	2,62			
P1	P3C	2,607	2,638	2,607	0,02	2,62	2,62	2,36	3,0
P3	P3D	2,111	2,143	2,155	0,02	2,14			
P3	P3D	2,107	2,125	2,132	0,01	2,12	2,13	1,80	2,6
P1	P3D	1,773	1,769	1,771	0,00	1,77			
P1	P3D	1,746	1,718	1,733	0,01	1,73	1,75	1,80	2,6
P1	P2A	1,923	1,920	1,880	0,02	1,91			
P1	P2A	1,844	1,837	1,817	0,01	1,83	1,87	1,73	2,4
P3	P2A	2,295	2,345	2,370	0,04	2,34			
P3	P2A	2,212	2,193	2,220	0,01	2,21	2,27	1,73	2,4
P3	P2B	2,648	2,651	2,643	0,00	2,65			
P3	P2B	2,622	2,664	2,654	0,02	2,65	2,65	2,28	2,6
P1	P2B	2,205	2,256	2,221	0,03	2,23			
P1	P2B	2,236	2,221	2,213	0,01	2,22	2,23	2,28	2,6
P3	P2C	3,038	3,018	2,984	0,03	3,01			
P3	P2C	3,027	3,021	3,051	0,02	3,03	3,02	2,42	3,1
P1	P2C	2,588	2,565	2,568	0,01	2,57			
P1	P2C	2,622	2,638	2,667	0,02	2,64	2,61	2,42	3,1
P1	P2D	1,869	1,859	1,890	0,02	1,87			
P1	P2D	1,881	1,855	1,875	0,01	1,87	1,87	1,80	2,6
P3	P2D	2,226	2,236	2,234	0,01	2,23			
P3	P2D	2,247	2,285	2,228	0,03	2,25	2,24	1,80	2,6
P1	P4A	2,840	2,830	2,877	0,02	2,85			
P1	P4A	2,872	2,880	2,891	0,01	2,88	2,87	3,13	3,5
P3	P4A	3,341	3,354	3,342	0,01	3,35			
P3	P4A	3,335	3,345	3,335	0,01	3,34	3,34	3,13	3,5

## Liite 6. Residuaalit Excel-taulukossa ja laskuissa käytettävät tiedot

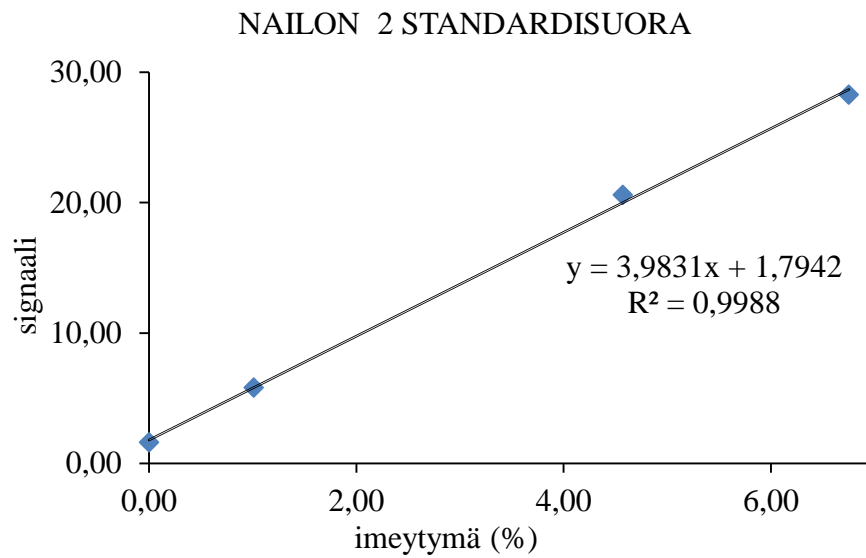
UTDATASAMMANFATTNING									
<i>Regressionsstatistik</i>									
Multipel-R	0,99982178								
R-kvadrat	0,99964359								
Justerad R-kvadrat	0,99946538								
Standardfel	0,22972339								
Observationer	4								
ANOVA									
	<i>fg</i>	<i>KvS</i>	<i>Mkv</i>	<i>F</i>	<i>värde för F</i>				
Regression	1	296,02646	296,026	5609,45	0,00018				
Residual	2	0,1055457	0,05277						
Totalt	3	296,132							
	<i>Koefficienter</i>	<i>Standardfel</i>	<i>t-kvot</i>	<i>p-värde</i>	<i>Vedre 95%</i>	<i>Övre 95%</i>	<i>nedre 95,0%</i>	<i>Övre 95,0%</i>	<i>nedre 95,0%</i>
Konstant	4,58801601	0,220719	20,7867	0,00231	3,63834	5,53769	3,63834	5,53769	
ilmoitettu imeytymä (%)	3,38925186	0,0452526	74,8962	0,00018	3,19455	3,58396	3,19455	3,58396	
RESIDUALUTDATA									
<i>Observation</i>	<i>öskattat signa</i>	<i>Residualer</i>	<i>diserade residual</i>						
1	10,1124965	-0,220497	-1,1756						
2	13,6373185	0,1206815	0,6434						
3	18,3483786	0,1866214	0,99495						
4	32,7188064	-0,086806	-0,4628						

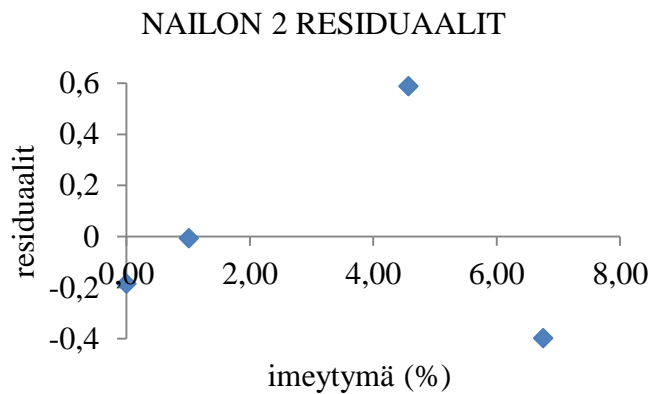
**NYLON 1 RESIDUAALIT**



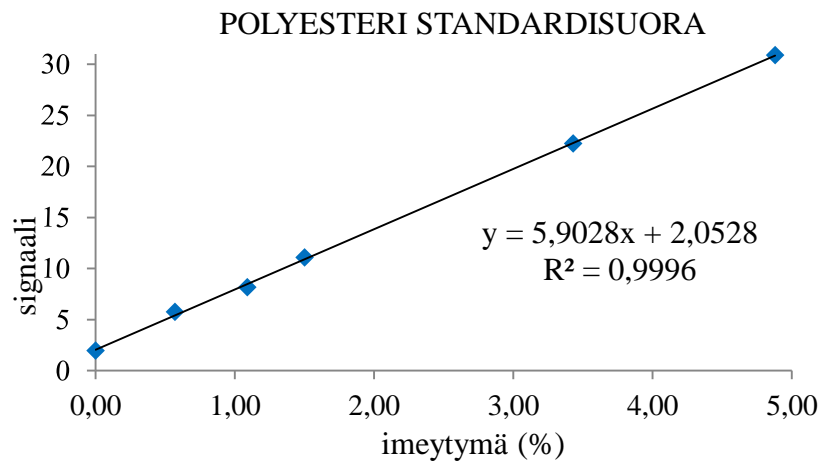
## Liite 7. Standardisuorat ja niiden residuaalit



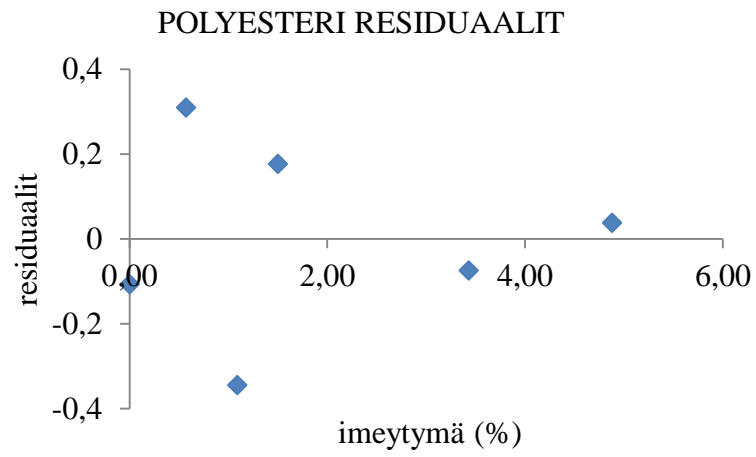
KUVIO 14. Nailon 2 standardisuora ja selitysaste



KUVIO 15. Nailon 2 residuaalit olivat normaalijakautuneita



KUVIO 16. Polyesterin standardisuora ja selitysaste



KUVIO 17. Polyesterin residuaalit olivat normaalijakautuneita