

Merja Heimala

**HAPPI KIINTEISTÄ NÄYTTEISTÄ PEL-
KISTÄVÄLLÄ PYROLYYSILLÄ
ASTM D5622
Menetelmän validointi**

Opinnäytetyö

Tekniikan ammattikorkeakoulututkinto

Biotuotetekniikan koulutus

2022



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tutkintonimike	Insinööri (AMK)
Tekijä	Merja Heimala
Työn nimi	Happi kiinteistä näytteistä pelkistävällä pyrolyysillä, menetelmän validointi
Toimeksiantaja	Neste Oyj
Vuosi	2022
Sivut	28 sivua, liitteitä 5 sivua
Työn ohjaaja	Miia Vilve

TIIVISTELMÄ

Uusiutuvien nestemäisten polttoaineiden jalostaja Neste Oyj:n organisaatiosta Innovation, Research & Analytics annettiin toimeksianto happianalysaattorin validoinnista kiinteille näytteille.

Päämääränä validoinnissa oli pudottaa 0,2 %:n määritysrajaa 0,01 %:iin. Validointi tai verifiointi tehtiin saksalaisvalmisteiselle Elementar Rapid Oxy Cube-laitteelle ASTM D5622 menetelmän mukaan.

Happianalysaattorin toiminta perustuu pyrolyysiin, jolloin happi saadaan pelkistettyä hiilimonoksidiksi laitteen pyrolyysiputkessa heliumatmosfäärissä hiilimustan toimiessa hiilen lähteenä. Tässä työssä kokonaishappipitoisuuden tunnistusanturina käytettiin lämmönjohdotokydetektoria.

Näytteinä käytettiin tunnettuja reagensseja sekä vanhemmalla laitteella mitattuja näytteitä. Laitteen lineaarisuus todennettiin tunnetuilla reagensseilla, tehdyt saantokokeet todistivat laitteen tarkkuuden. Määritysraja määritettiin tyhjien näytekääreiden avulla. Tulos oli toivotunlainen 0,01 %. Toistettavuus laskettiin 15 rinnakkaisnäytteen ajoista, tulokset vaihtelivat 0,02 %:sta 0,13 %:iin. Laitteen uusittavuus vaihteli näytteen mukaan 1,5 %:sta 40 %:iin. Mittausepävarmuus laskettiin kahdessa osassa alle 1 % ja yli 1 % analyysituloksista. Näiden tulosten keskiarvona mittausepävarmuudeksi saatiin 28 %.

Asiasanat: ASTM D5622, kokonaishappi, Elementar Rapid OXY Cube, Neste Oyj, validointi

Degree title	Bachelor of Engineering
Author	Merja Heimala
Thesis title	Oxygen from solid samples by reductive pyrolysis, validation of the method
Commissioned by	Neste PLC
Time	2022
Pages	28 pages, 5 pages of appendices
Supervisor	Miia Vilve

ABSTRACT

Renewable liquid fuels refiner Neste Corporation's Innovation Research Analytics organization was commissioned to validate the oxygen analyzer for solid samples.

The goal in validation was to drop the 0,2% limit of quantification to 0,01%. Validation or verification was performed on the German Elementar Rapid Oxy Cube according to ASTM D5622 method.

The operation of the oxygen analyzer is based on pyrolysis, oxygen can be reduced to carbon monoxide in the pyrolysis tube of the device in a helium atmosphere with carbon black as the reagent. In this work, a thermal conductivity detector was used as a detection sensor for the total oxygen content.

Known reagents and samples measured with an older device were used as samples. The linearity of the device was verified with known reagents, the performed yield tests proved the accuracy of the device. The detection limit was determined using empty sample wrappers. The result was a hopeful 0.01%. Reproducibility was calculated from the times of 15 replicate samples, the results ranged from 0.02% to 0.13%. The reproducibility of the device varied from 1.5% to 40% depending on the sample. The measurement uncertainty was calculated in two parts below 1% and above 1% of the analysis results. As an average of these results, the measurement uncertainty was 28%

Keywords: ASTM D5622, total oxygen, Elementar Rapid OXY Cube, Neste PLC, validation

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	NESTE OYJ.....	6
3	ELEMENTAR RAPID OXY CUBE-HAPPIANALYSAATTORI.....	7
3.1	Hapen analysoinnin merkitys.....	9
3.2	Laitteen huoltotoimenpiteet.....	11
3.3	Analysoinnin periaate	14
4	VALIDOINTI.....	18
4.1	Toistettavuus	22
4.2	Uusittavuus.....	23
4.3	Määritysraja	23
4.4	Mittausepävarmuus	24
5	YHTEENVETO	26
	LÄHTEET.....	28

LIITTEET

- Liite 1. Toistettavuusmäärityksiä
- Liite 2. Saantokoelaskelmia
- Liite 3. Uusittavuusmäärityksiä
- Liite 4. Määritysrajalaskelma
- Liite 5. Mittausepävarmuus

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tilaajana on Neste Oyj. Työ tilattiin, jotta uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineiden happipitoisuus voitaisiin määrittää luotettavasti entistä pienemmistä pitoisuuksista happianalysaattorilla. Happianalysaattori perustuu pyrolyysimenetelmään. Helium on happilaitteessa kantokaasuna. Näyte hajotetaan termisesti 1450 asteen lämpötilassa erityisessä pyrolyysiputkessa. (Technical Note 2019).

Huoli raakaöljyn riittävydestä ja ympäristön tilasta on saanut aikaan kiinnostuksen vaihtoehtoisten ja uusiutuvien syöttöaineiden käytöstä polttoaineteollisuuden peruskemikaalien valmistuksessa. Raaka-aineissa on paljon tuntematonta näytevirtaa. Bensiinikomponenttien, kuten olefiinien valmistukseen päätyneet kontaminoituneet happea sisältävät kemikaalit aiheuttavat haasteita pilkottaessa hiilivetyketjuja höyryn avulla. (29 th Ethylene Producers Conference 2017.) Raaka-aineiden liian korkea happipitoisuus valmistusprosessissa vaikuttaa ennen kaikkea arvokkaan katalyytin kestävyteen.

Dieselpolttoaineiden valmistuksessa korkea happipitoisuus vaikeuttaa isomeroitiprosessia. Isomerointi uusiutuvien dieselpolttoaineiden valmistuksessa tarkoittaa prosessia, jossa öljyistä ja rasvoista on saatu vetykrakattua suora- ketjuisia hiilivetyjä ja niitä haaroitetaan metyyliiryhmillä. Isomeroinnilla säädetään polttoaineen samepistettä, joka on lämpötila, jolloin osa polttoaineen komponenteista alkaa muodostaa kiteitä. Samepiste kertoo siis sen, missä lämpötilassa tuotetta voi säilyttää. (Pakkala, M. 2020).

Hapen vaikutuksien ymmärtämiseksi uusiutuviissa raaka-aineissa tehdään paljon tutkimusta erilaisten mallinnusten avulla. Happipitoisuuksia tulee voida määrittää luotettavasti laskelmiin ja prosesseja varten. Työssäni esittelen saksalaisen Elementar Analysensysteme GmbH:n valmistamaa Rapid Oxy Cube-happianalysaattorilaitetta ja sen validointiprosessia. Prosessiin sisältyi laitteen antamien pitoisuuksien varmentaminen, lineaarisuustestit, uusittavuus, määrittämissärajien määrittäminen sekä mittausepävarmuuden laskeminen.

2 NESTE OYJ

Neste osakeyhtiö on perustettu vuonna 1948. Aluksi yhtiö perustettiin turvaamaan Suomen energia- ja öljyvarastoja. Huoltovarmuusvarastoista Neste huolehtii vielä nykyäänkin.

Ensimmäinen öljynjalostamo perustettiin Naantaliin vuonna 1957 yhdysvaltalaiseen teknologiaan tukeutuen. Naantalin jalostamon erikoisosaamiseen kuuluivat mm. pienkonebenssiinit, bitumi ja liuottimet.

Maailmalaajuisen koronapandemian myötä polttoaineiden kulutus kääntyi laskuun ja Naantalin jalostamon toiminta päätettiin maaliskuun loppuun 2021. Naantalissa jatketaan satama- ja varastotoiminnoilla, mutta öljytuotteiden valmistus on lopetettu. (Neste Oyj, intranet)

Porvoon Kilpilahteen jalostamo rakennettiin vuonna 1965. Jalostamon tuotanto aloitti valmistamaan öljy- ja kaasutuotteita. Samalla Neste kehitti muutaakin kemianteollisuutta. Neste Chemicalsin toimipisteitä oli ympäri Eurooppaa. Neuvostoliiton hajotessa 1991 raakaöljyä piti alkaa etsiä muiltakin markkinoilta. Kemian- ja öljyteollisuuden markkinahinnat laskivat. Neste myi kemianteollisuuden pois. Yrityskauppojen seurauksena Nesteen naapurissa jatkaa muoviteollisuuden parissa itävaltalais-abu-dhabilais-omisteinen Borealis Polymers yritys. (hs.fi/talous 2016)

Taloudellisuus ja kierrätys kehitysideana Porvooseen rakennettiin vuonna 2006 tuotantolinja neljä. Sen tarkoituksena on hyödyntää tislauksesta jäävät pohjajakeet uudelleen kierrätettäväksi dieselin valmistuksessa. Niitä, mitä ei voida hyödyntää dieselin valmistuksessa, tehdään esim. asfaltin raaka-ainetta tai teollisuuskattiloihin polttoainetta.

Vuonna 2007 Kilpilahteen nousi uusiutuvia raaka-aineita hyödyntävä prosessiyksikkö Nexbtl 1 ja seuraavana vuonna Nexbtl 2. Vuonna 2009 Neste valtasi tuoteideallaan Malesian niemimaan. Singapore alkoi tuottaa uusiutuvaa dieseliä raaka-aineenaan mm. kalan rasvoja ja perkuujätteitä. Raaka-aineiden saatavuuden turvaamiseksi Hollantiin Rotterdamiin valmistui Nexbtl-jalostamo vuonna 2011.

2019 Neste teki aluevaltauksen uusiutuvaan lentopetroltiin sekä biopohjaisiin muoveihin. Vuonna 2020 Neste teki yhteistyötä naapurirytyksen Borealikes kanssa valmistamalla hiilivetyä uusiutuvista materiaaleista. Borealis prosessoi hiilivedystä fenolia raaka-aineeksi Polykarbonaattimuovia valmistavalle Covestro-nimiselle yritykselle. Polykarbonaattimuovia on käytössä autoteollisuudessa esimerkiksi ajovaloissa ja ikkunoissa.

Nykyisin Neste työllistää noin 4200 henkilöä 14:sta eri maassa. Tutkimus ja Kehitys työllistää noin 290 henkilöä ja suunta on kasvava uusien kehitteillä olevien innovaatioiden myötä. Innovation & Analytics-organisaatio työskentelee kehitteillä olevien innovaatioiden, yksiköiden käyntiongelmien ratkomisten ja uusien materiaalien testaamisen parissa.

Yhteistyötä tehdään kansainvälisesti yliopistojen ja kierrätysmateriaaleja käsittelevien yritysten kanssa, jotta voidaan turvata polttoaineiden raaka-aineiden materiaali sekä osaamisen kehitys. (Neste Oyj, intranet)

3 ELEMENTAR RAPID OXY CUBE-HAPPIANALYSAATTORI

Saksalaisvalmisteinen Elementar Rapid Oxy Cube-happianalyssaattori on vartannut polttoaineteollisuudessa esiintyviin haasteisiin uusiutuvien raaka-aineiden tutkimuksessa happipitoisuuksien osalta. Mittauksen pääperiaatteena on mitata näytteen kokonaishappipitoisuus muuntamalla happi hiilirikkaassa ympäristössä hiilimonoksidiksi ja pitoisuus tunnistetaan laitteen lämmönjohtokykydetektorin tai infrapunadetektorin avulla. Opinnäytetyössäni oli käytössä lämmönjohtokykydetektori (*thermal conductivity detector, TCD*). Happi saadaan pelkistettyä hiilimonoksidiksi laitteen pyrolyysiputkessa heliumatmosfäärissä hiilimustan toimiessa reagenssina. Lämpötilan tulee olla yli 1400 astetta. Mikäli lämpötila olisi alle 1400 asteen tai tasan 1400 astetta, pyrolyysireaktiosta syntyisi ei toivottua hiilidioksidia. (Technical Note 2019).

Validoinnin kohteena on saksalaisvalmisteinen happianalyssaattori Elementar Rapid Oxy Cube. Kuvissa 1 ja 2 on laitteen ulkoasua. Elementarin laitteet ovat palkittuja ulkonäkönsä ansiosta. Vastaavanlaisen tyypianalyssaattorin edusta on keltainen, CHN-laite (hiili- vety- typpi) puolestaan on musta.



Kuva 1. Happianalysointilaitteeseen edestä.

Kuva 2 on otettu niin, että nähtäisiin mihin näytteet laitetaan laitteelle analysointiin. (Näytesampleri). Laitteen katto on kiinni magneettien avulla, nopeuttaa huoltotehtävien aloittamista.



Kuva 2. Laite yläviistosta. Kattotason numeroitu kiekko on näytesampleri.

3.1 Hapen analysoinnin merkitys

Hapen määrä on tärkeä parametri tuotteen karakterisoinnissa, laadunvalvon-
nassa ja tutkimuksessa. Mikäli happikomponenttia on tuotteessa liian vähän,
tuotteen palaminen hidastuu. Rungas happipitoisuus kiihdyttää palamista, jopa
aiheuttaa räjähdysten. (M. Pakkala 2021; Hapen turvallinen käsittely ja varas-
tointi.2003)

Ennen nykyistä hapen analyysitekniikan olemassaoloa happi analysoitiin or-
gaanisesta matriisista ASTM3176 mukaisen määrityksen lopputuotteesta vä-
hennyslaskun avulla: 100 % – tuhka – hiili – vety – typpi ja rikinpitoisuus
(CHNS), ja jäljelle jäänyt osuus oli happea. Menetelmän määritysraja oli 2 %:n
luokkaa ja uusittavuus $\pm 1-2$ %. Nykymenetelmällä hapen määritysraja on 100

ppm ts.100 mg/l ja uusittavuus $\pm 0,01-0,1$ %. (Technical Note, Elementar 2019)

Polttoaineteollisuudessa pieni happipitoisuus on toivottavaa lämpötilastabiiliisuuden vuoksi. Lämpötila vaikuttaa polttoaineen tiheyteen, kylmänä polttoaineen tiheys kasvaa, kun taas lämpimänä tiheys pienenee. Bensiinin laatustandardi EN 228 säätelee myynnissä olevien bensiinien ominaisuuksia koko Euroopan unionin alueella. Bensiinin tiheyden kirjallisuusarvo ilmoitetaan 750 kg/m^3 mitattuna 15 asteen lämpötilassa. (Bensiiniopas, Neste 2015; Hapen turvallinen käsittely ja varastointi.2003.).

Laboratoriossa suoritettiin tiheysmittaukset bensiinilaaduista BE95 oktaanisesta ja BE98 oktaanisesta oppimistarkoituksessa lämpötilan vaikutuksesta bensiinin tiheyteen. Viiden asteen lämpötilan nosto tiheyslaitteella vaikutti bensiinin tiheyteen n. $0,005 \text{ g/cm}^3$ verran. Kuutiota kohden ero tekisi noin 5 kg. Mittaustulokset taulukossa 1 on ilmoitettu grammaa/kuutiosenttimetriä. Mittauksessa käytettiin Anton Paar DMA 4500 M merkkistä laitetta. Tiheysmittaus perustuu EN ISO 12185–1996-standardiin. Tiheystulos saadaan Anton Paar -tiheyslaitteesta siten, että näyte syötetään laitteen u-putkeen, jossa näytteen massa alkaa värähdellä. Tulos ilmoitetaan digitaalisena näytteen massan värähtelytaajuuden muutoksena, esimerkiksi $0,750 \text{ g/cm}^3$ (grammaa/kuutiosenttimetriä). (Tuomi M. 2012)

Taulukko 1. Lämpötilan vaikutus eri bensiinilaatujen tiheyteen

	BE 95	BE98
15° C	$0,7531 \text{ g/cm}^3$	$0,7538 \text{ g/cm}^3$
20° C	$0,7479 \text{ g/cm}^3$	$0,7489 \text{ g/cm}^3$

Bensiini koostuu ASTM standardin D5622 mukaan useista eri komponenteista. Bensiinissä happikomponentit edesauttavat täydellisempää palamista moottoreissa ja siten päästöt vähenevät. Vuoden 1992 Puhtaan Ilmaston Sopimuksessa esitetään tietyillä maantieteellisillä alueilla myytäviin bensiinituot-

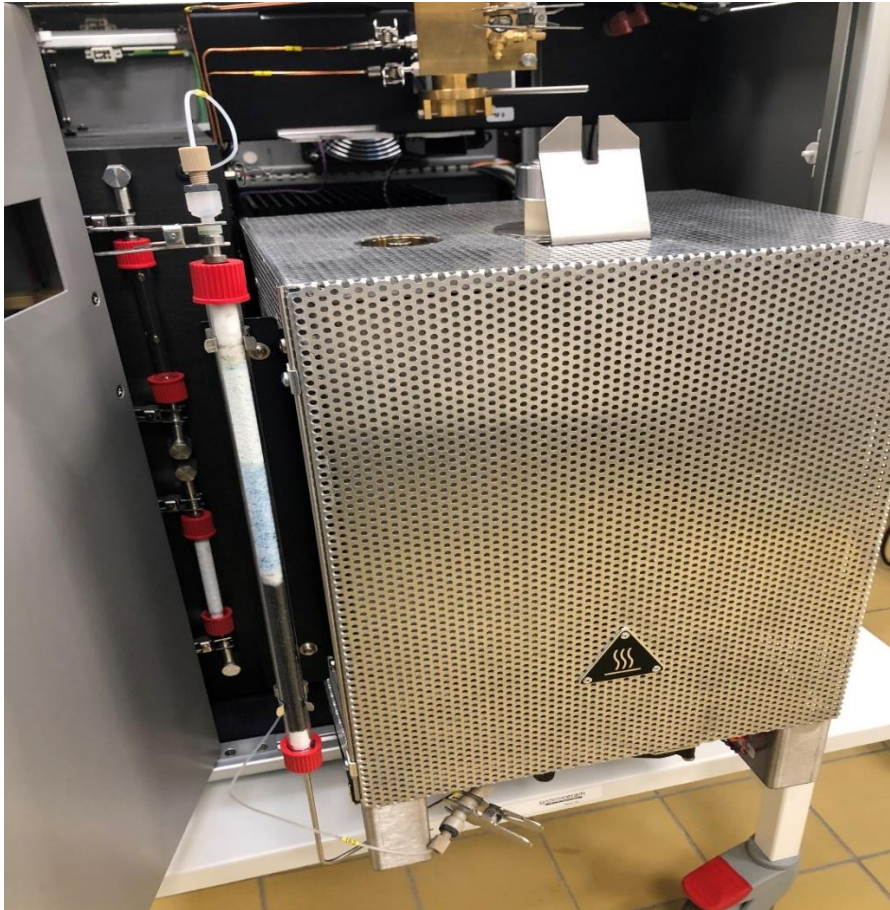
teisiin minimi happipitoisuudet. Happipitoisuuden vaatimukset bensiinin valmistuksessa saavutetaan sekoittamalla metyyli-tertiääri-butyylieetteriä, etyyli-tertiääristä butyyli eetteriä ja etanolia. (ASTM D5622)

Opinnäytetyöni teoriaosuuden ohjaaja Miikka Pakkala mainitsi happimäärityksiä käytettävän prosessi- ja tuoteongelmien kartoittamiseksi. Hapen tiedetään olevan kiinteä osa polttoaineen komponentteja ja analysoimalla epäselviä näytteitä voidaan päätellä, onko näytteissä tarvittava määrä happea vai tulisi siko hapen määrää säätää. (Pakkala, M. 2020)

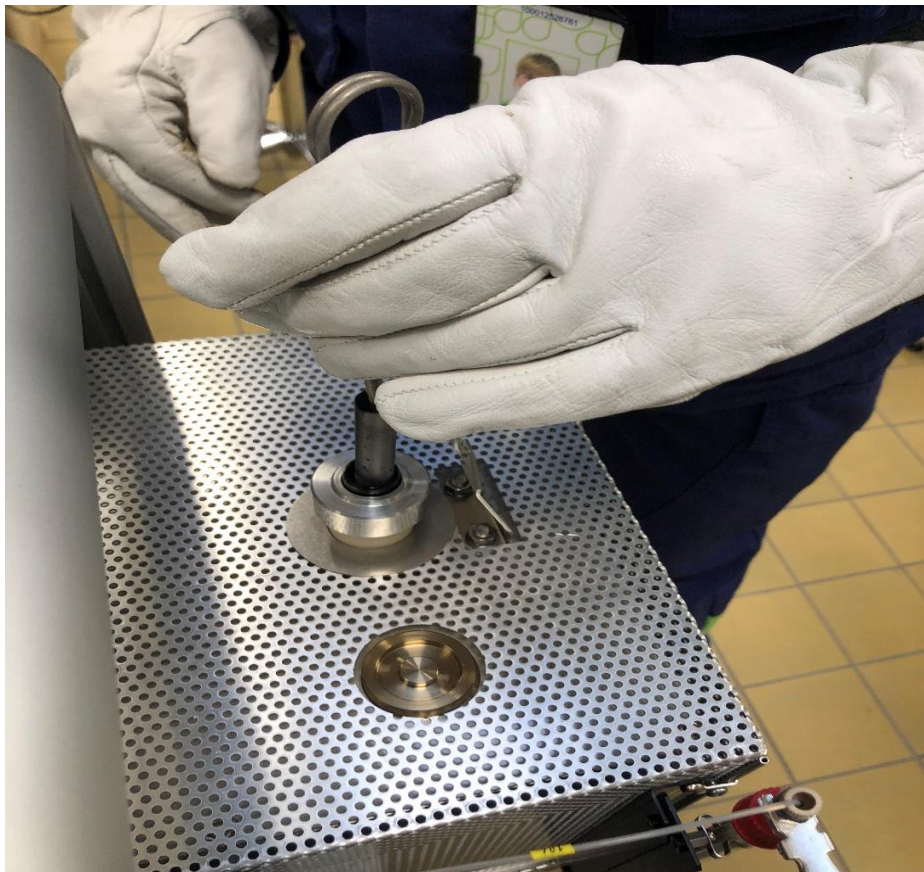
Prosessissa höyrykrakkereiden syöttöjen epäpuhtaudet vaikuttavat hiilivetyketjujen pilkkoutuvuuteen ja niistä saatavien propaanikaasun ja n-parafiinisten tuotteiden puhtauteen. (29 th Ethylene Producers Conference 2017; Pakkala, M. 2020)

3.2 Laitteen huoltotoimenpiteet

Laitteella on huoltovaatimuksina absorptioputkien ja tuhkakupin vaihtaminen sekä 1500 näytteen jälkeen palloventtiilin puhdistus. Huoltotoimenpiteitä on esitelty kuvissa 3–7. Absorptioputkien täyttäminen tapahtuu laitevalmistajan antamien ohjeiden mukaan. Kuvassa 3 putket ovat laitteen sivussa. Putkissa oleva musta aine on natriumhydroksidia NaOH ja vaalea sinertävä on Sicapent P_2O_5 . Tuhkakupin vaihtamisessa on omanlaiset ottimet (kuva 4). Turvallisuusriskinä on tuhkakupin kuumuus, johon on varustauduttava kuumuutta kestävällä levyllä ja suojahanskoilla. Kuvassa 5 on nähtävillä, että tuhkakuppi on suoran putken mallinen, joka on mitoitettu pyrolyysiputkeen sopivaksi. Laitteen käyttöönoton edetessä 1500:n näyteanalyysin määrä täyttyi ja oli aika puhdistaa palloventtiili. Kuvassa 6 palloventtiili on purettu osiksi puhdistusta varten. Puhdistuksen jälkeen kuvassa 7 palloventtiili on koottu uudelleen ja laitteen ohjelman avulla suoritettiin palloventtiilin säädöt ja kohdennus, että näytteet päätyisivät polttoputkeen oikein.



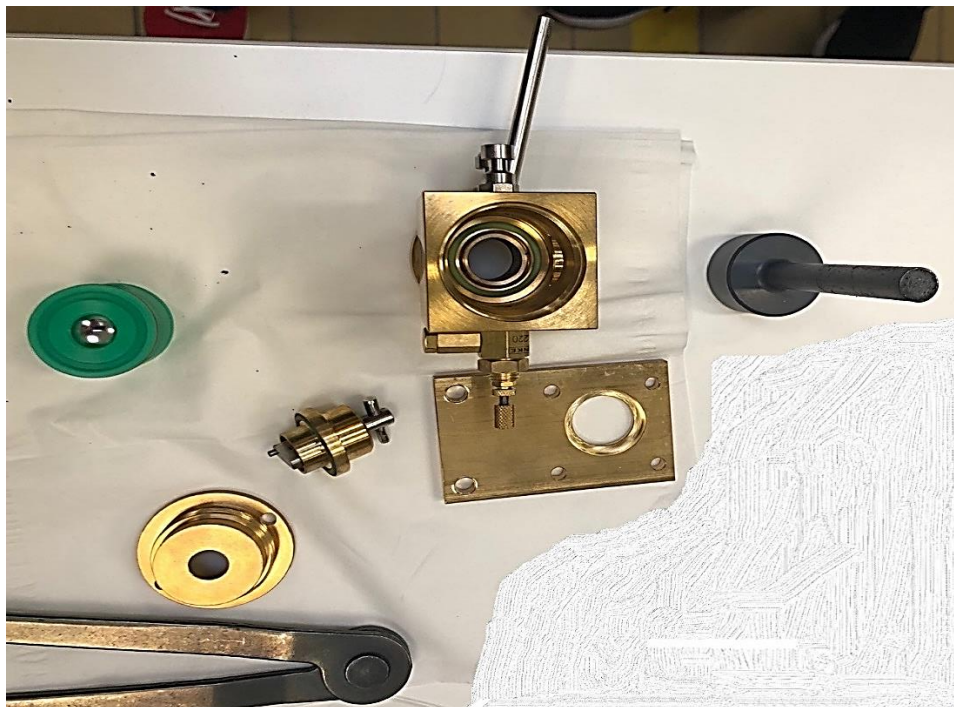
Kuva 3. Laitteen etuoven takaa paljastuvat absorptioputket ja pyrolyysiuuni.



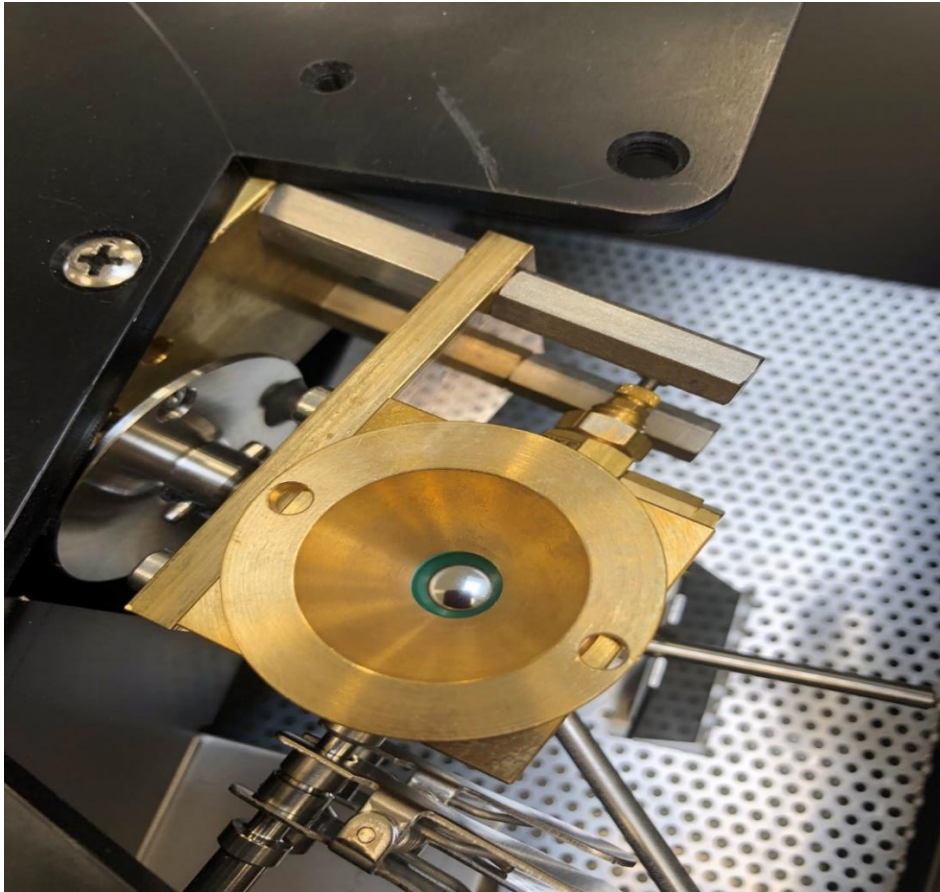
Kuva 4. Tuhkakupin poisto pyrolyysiputkesta erityisten ottimien avulla.



Kuva 5. Tuhkakuppi ja kiinnityskappale. Tuhkakupin päälle kerrostuu näyteistä hiiltä ja näytekupista hopeahilettä.



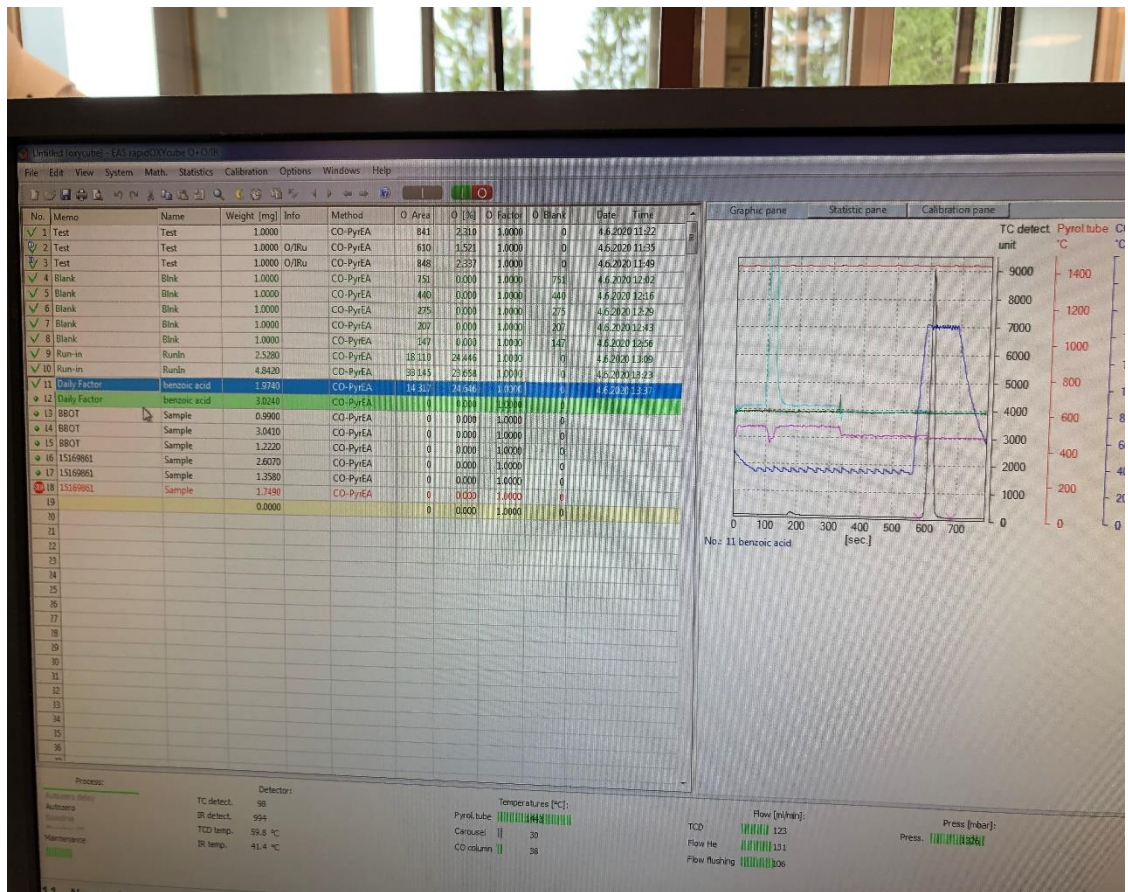
Kuva 6. Palloventtiili on purettu osiin puhdistusta varten.



Kuva 7. Puhdistuksen jälkeistä palloventtiilin toiminnan testausta ja hienosäätöä.

3.3 Analysoinnin periaate

Näyteajoja aloitettaessa varmistetaan heliumin virtaus, laite herätetään ja annetaan sen lämmitä n. 20 minuuttia. Kuvassa 8 on malli näytelistasta ja grafiikasta, jonka laite antaa 14 minuuttia kestäväen ajon aikana. Laitteen lämpötila ja säädöt voidaan nähdä ja tarkastaa kuvan alapalkista.



Kuva 8. Ajolista ja oikealla puolella grafiikkaa meneillään olevasta näytteestä.

Happianalysoinnin aikaa vievin osuus kiinteistä näytteistä on näytteiden punnitseminen kymmenesosamilligramman (0,1 mg) tarkkuudella ja punnitun näytteen kääriminen hopeiseen kääreeseen. Mikäli näyte on nestemäinen, sulaa rasvaa tms. on suositeltavaa käyttää ns. kahden kapselin tekniikkaa. Kuvassa 9 vaa'alla on taarattu kaksi hopeakäärettä tai tyhjää näytekapselia. Niistä toiseen punnitaan näyte tarkasti ja se kääritään ja laitetaan viereiseen tyhjään näytekapseliin. Tyhjä näytekapseli toimii ikään kuin suojakuorena, ettei nestemäinen, sulaa rasvaa oleva näyte pursua suojakääreestä liian aikaisin pyrolyysiputkessa poltettaessa ja anna vääränlaista tulosta.



Kuva 9. Hopeiset näytekapselit tai kääreet milligrammavaa'alla.

Analysointiin menevä valmis kahden kapselin "kääre" on kuvassa 10. Näytekapselit ovat hopeaa, poltossa reagoimatonta jalometallia.



Kuva 10. Vaa'alla on analysointiin valmis näytettä.

Happianalysaattorille on luotu laskentaohjelmat ja sisäinen kalibrointi laitteen valmistajien toimesta. Mikäli olisi tarve tarkastella tuloksen oikeellisuutta, laite käyttää seuraavia kaavoja 1 ja 2.

Standardinäytteen pitoisuus lasketaan kaavalla 1:

$$a = \frac{wc}{100} \quad (1)$$

jossa a = absoluuttinen alkuainepitoisuus milligrammoina

w = näytteen paino milligrammoina

c = alkuaineen pitoisuus prosentteina

Näytteen pitoisuuslaskenta ratkaistaan kaavalla 2:

$$y = a + b * x + c * x^2 + d * x^3 + e * x^4 \quad (2)$$

jossa y = absoluuttinen alkuainepitoisuus milligrammoina

$a.e$ = kalibrointikertoimet

x = piikin pinta-ala

4 VALIDOINTI

Validoinnin suunnitteluopas 2016 määrittelee validoinnin tai verifiointin siten, että se on tasapuolisesti tehty näyttö jostakin kohteesta, ja että se täyttää sille määritellyt vaatimukset. Validointi on myös varmentamista siitä, että määritellyt vaatimukset ovat kohteen käyttötarkoitukseen soveltuvat. Validointi ja verifiointi eroavat toisistaan siten, että validoinnissa on luotu jotakin uutta ja verifiointissa tarkastellaan jo keksityn tai käytössä olevan menetelmän soveltuvuutta tai tarkkuutta. Näiden tietojen pohjalta työni on enemmän verifiointia, joka pohjautuu ASTM D5622 menetelmään. (Validoinnin suunnitteluopas 2016).

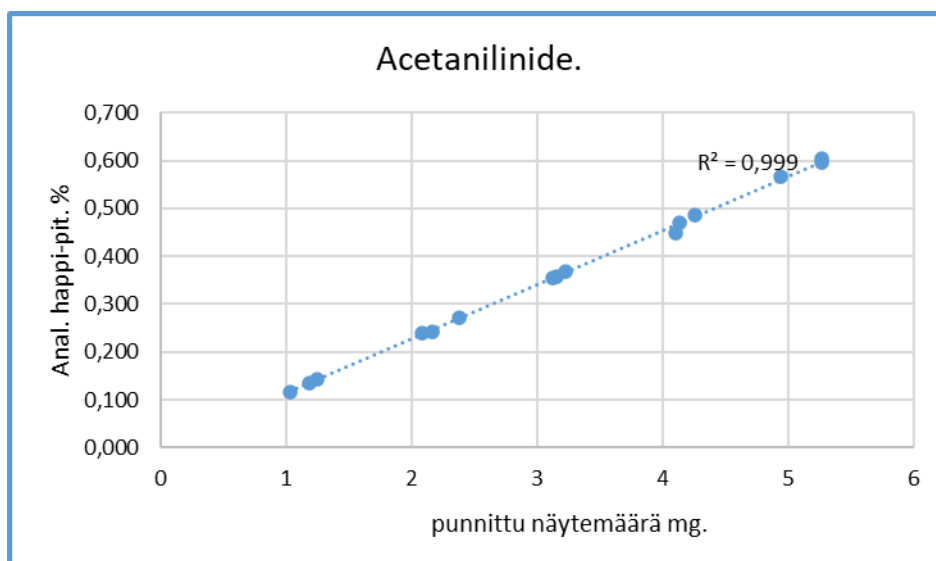
Opinnäytetyöni tarkoitus oli saada uudella happianalyssaattorilla analysoitua pieniä pitoisuuksia luotettavasti. Nykyisen vanhemman laitteen 0,2 %:n tasosta pyritään 0,01 %:n tasoon.

Näytteiksi valikoitui synteettisiä kiinteitä kemikaaleja, kuten bentsoehappo ja asetaniiliini sekä Lecon kaupallinen sertifioitu referenssi materiaali *CRM BBOT*. Kemikaalien kirjallisuusarvot hapen osalta olivat: bentsoehappo 26,20 % happea, asetaniiliini 11,83 % happea ja BBOT 7,57 % happea. Tunnettujen kemikaalien käyttäminen tässä työssä oli erityisen tärkeää. Toinen näyteryhmä muodostui öljyistä ja rasvoista. Näytteet olivat analysoitu jo vanhemmalla laitteella ja siten saatiin näytteisiin vertailuarvo.

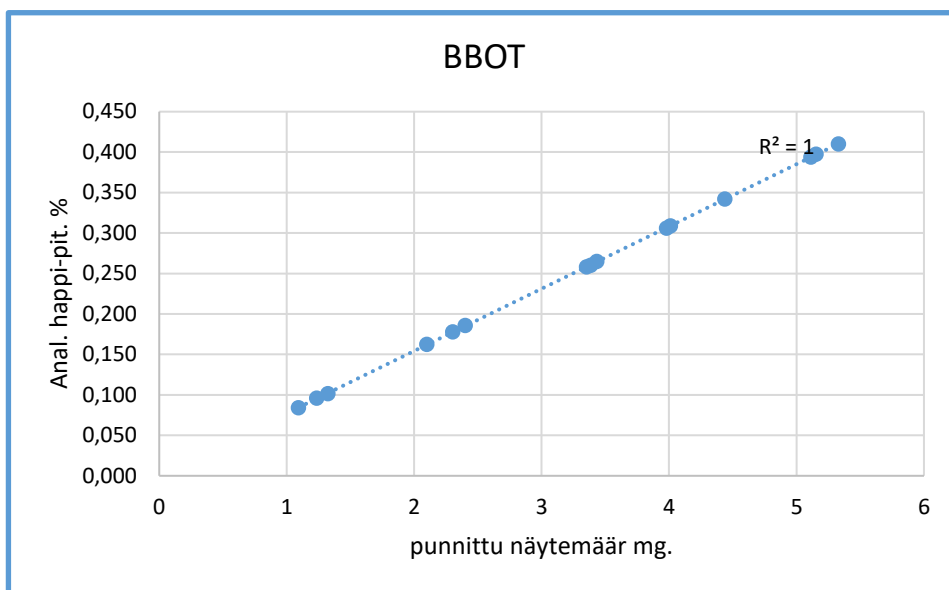
Ensimmäiset neljä näytettä olivat kirkkaita nesteitä huoneenlämpötilassa. Niiden toistettavuus tällä validoinnin kohteena olevalla laitteen kiinteällä puolella ei ollut niin hyvä, mitä alkuun oli mietitty. Kirkkaat näytteet jätettiin odottamaan

laitteeseen myöhemmin kytkettävää injektointitornia nestemäisille näytteille. Testausta jatkettiin kolmella raskaammalla keltaisella öljyllä, joiden käsittely oli hivenen helpompaa. Neljänneksi näyteryhmäksi otettiin rasvoja, jotka olivat huoneenlämmössä kiinteitä sekä yksi pyrolyysiöljy. Rasvanäytteen homogeenisuuden varmistamiseksi näyte lämmitettiin lämpökaapissa ja sekoitettiin huolella. Yksi näyte neljästä kiinteytyi aika pian punnituksen alettua, joten näytteen punnitus tapahtui spaattelin päältä näytelusikan piikkimäisellä päällä raaputtamalla.

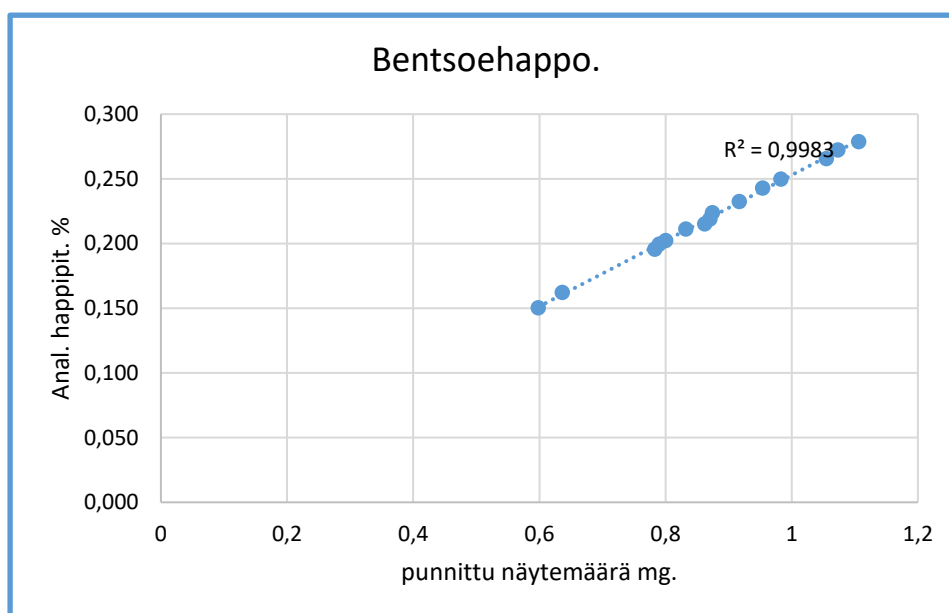
Happianalyssaattorin lineaarisuus todettiin jo edellä mainituilla asetaniilinilla, BBOT:illa ja bentsoehapolla (kuvat 11–13). Laadukkaan Mittaamisen Perusteet 2011 mukaan ”lineaarisuudella tarkoitetaan analyttisen menetelmän kykyä antaa tietyllä alueella hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio tulosten ja näytteiden tutkittavan aineen pitoisuuden välillä”. VTT:n julkaisussa 2011 todetaan myös, että ” Mikäli järjestelmän ulostulon muutoksen suhde sisäänmenon muutokseen on vakio, järjestelmän sanotaan olevan lineaarinen”. Kuvista 11–13 voidaan nähdä, että suoran yhtälön sovittaminen laitteelta saatuihin mitaustuloksiin antaa R^2 (Pearsonin korrelaatiokertoimen neliö) korrelaatiokertoimeksi kaikissa kolmessa kuvaajassa $> 0,9$. Lineaarisuuden tulee olla noin 1. Laitteen antamat happipitoisuudet muodostavat lineaarisia suoria. Analyssaattorin lineaarisuuden todentaminen on onnistunut. Punnitut näytteet on esitetty taulukoissa 2–4.



Kuva 11. Happianalyssaattorin antamat happipitoisuudet asetaniilinille.



Kuva 12. Happianalysaattorin antamat happipitoisuudet LECON BBOT-referenssille.



Kuva 13. Happianalysaattorin antamat happipitoisuudet bentsoehapolle.

Taulukko 2. Asetaniliini punnitukset ja laitteen antamat happipitoisuudet

Acetanilide	
punnittu mg	Anal. O-pit. %
1,027	0,115
1,183	0,135
1,245	0,142
2,083	0,239
2,163	0,243
2,383	0,272
3,221	0,369
3,121	0,355
3,157	0,359
4,106	0,449
4,257	0,485
4,13	0,471
4,936	0,566
5,268	0,595
5,265	0,603

Taulukko 3. BBOT:n punnitukset ja laitteen antamat happipitoisuudet

B-BOT	
punnittu mg	Anal. O-pit. %
1,237	0,096
1,092	0,084
1,323	0,102
2,099	0,162
2,402	0,186
2,304	0,178
3,433	0,265
3,354	0,258
3,385	0,260
4,012	0,309
4,438	0,342
3,982	0,306
5,153	0,397
5,114	0,394
5,33	0,410

Taulukko 4. Bentsoehapon punnitustulokset ja laitteen antamat happipitoisuudet

Bentsoehappo	
punnittu mg	Anal. O-pit. %
0,983	0,250
0,783	0,196
1,073	0,272
0,832	0,211
0,874	0,224
0,862	0,215
0,954	0,243
1,055	0,266
0,636	0,162
0,598	0,150
1,106	0,279
0,790	0,200
0,800	0,202
0,870	0,219
0,917	0,232

Laitteen tarkkuutta mitattiin saantokokeiden avulla. Kokeisiin valittiin rasva-näyte ja näytteen mukaan punnittiin tarkasti synteettistä BBOT:ia. Analysaattorin tuli antaa BBOT:n pitoisuus ulos 80–120 %:sti. Saantokokeet onnistuivat suunnitellusti, sillä tulokset olivat 98 %:n ja 106 %:n välillä (liite 2).

4.1 Toistettavuus

Menetelmän toistettavuudesta puhuttaessa tarkoitetaan samassa tilassa (laboratoriossa) tehtyjä useita määryksiä saman analysoijan toimesta (Validoinnin Suunnitteluopas 2016). Laitteen validointia varten toistettavuuksia samasta näytteestä tehtiin 15 ajoa. Tuloksia on esitetty liitteessä 1. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin vuodelta 1996 kerrotaan myös, että toistettavuudella saadaan pienin mahdollinen hajonta, mihin analyysin suorittaja voi päästä kyseisellä näyttemateriaalilla. Toistettavuus näytteille laskettiin keskihajonnan avulla. Esimerkkinä CRM BBOT: 15 määryksen happipitoisuuden keskiarvo yhden päivän ajoista oli 7,7 %, tulosten keskihajonta, s oli 0,019 %. Toistettavuudeksi eli rinnakkaismäärytysten väliseksi satunnaisvirheeksi saadaan 0,019 % tai 190 mg/kg.

4.2 Uusittavuus

Menetelmän uusittavuudella tarkoitetaan, että näytettä analysoidaan eri olosuhteissa eri päivinä. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin vuodelta 1996 mukaan uusittavuutta voidaan tehdä eri henkilöiden toimesta, eri laboratorioissa ja eri laitteilla. Työssäni näytteen uusittavuutta tehtiin 3–4 ajoa eri päivinä.

Jauhemaisten tunnettujen näytteiden uusittavuudet olivat pieniä, 1,5 % luokkaa. Uusittavuus tunnetuilla näytteillä on hyvällä tasolla. Tulokseen on vaikuttanut se, että tunnetut jauhemaiset näytteet säilytetään eksikaattorissa, minne ilman kosteus ei pääse vaikuttamaan näytteisiin. Ns. ”keltaisten öljyjen” uusittavuus oli keskimäärin 14 % (liite 3). Tuloksiin on vaikuttanut päivittäinen laskentafaktori, joka määritetään standardimateriaalista ennen näytteitä. Laskentafaktoriin ja varsinaisiin näytteisiin on voinut vaikuttaa laboratorion ilmankosteus. Työ tehtiin kesäaikana, jolloin kosteus oli haittaavana tekijänä yrityksen lähes kaikissa laboratoriotiloissa.

4.3 Määrittäysraja

Määrittäysrajasta puhuttaessa tarkoitetaan tutkittavan materiaalin pienintä pitoisuutta, joka voidaan analysoitaessa materiaalia luotettavasti ja tarkasti selvittää. Määrittäysrajan työstämisen tukena on käytetty (Laadukkaan Mittaamisen Perusteet 2011) sekä (Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin 1996). Laskennat perustuivat tyhjiin näytekuppien (blankkien) antamaan happitulokseen prosentteina. Laskennalliseksi määrittäysrajaksi tuli 104,6 mg/kg eli noin 104,6 ppm. Laskennassa käytettiin kaavaa 3. Tulos on asiakkaan toivomalla tasolla 100 ppm tai 0,01 %. Määrittäysrajalaskut ovat liitteessä 4.

$$s = \sqrt{\Sigma d^2 : 2m} \quad (3)$$

jossa s = keskihajontaa
 d = nollanäytteiden erotus
 m = näytesarjojen lukumäärää.

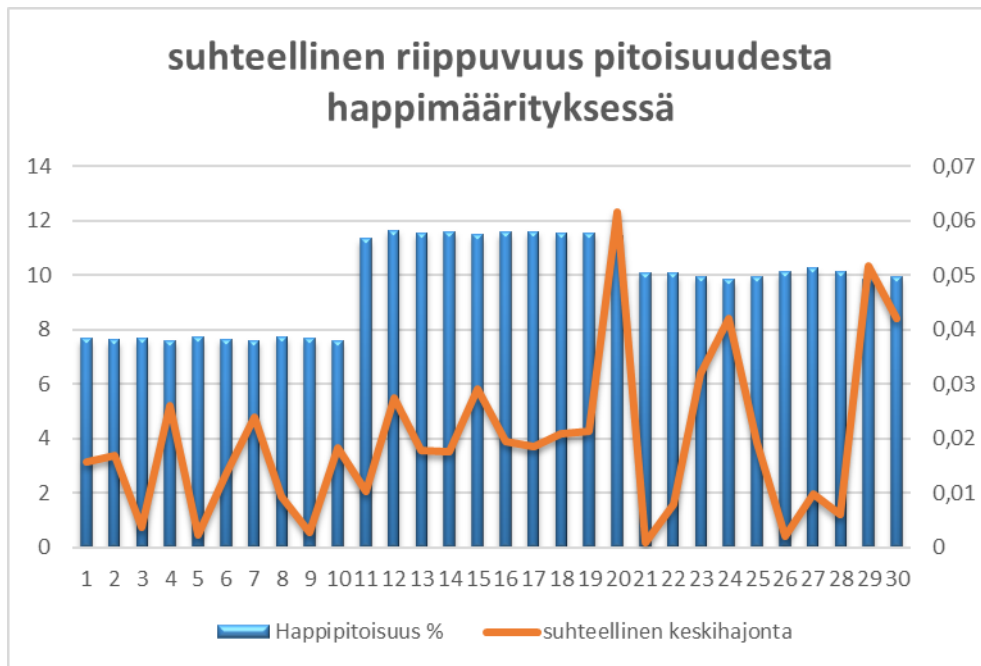
4.4 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus on tärkeää määrittää, jotta analyysitulokset on jäljitettävissä ja verrattavissa näytteestä aiemmin saatuihin tuloksiin. Mittausepävarmuus selventää myös analyysitulosten laadukkuutta. Mittausepävarmuuden laskenta perustuu raporttiin Nordtest TR 537 lisäksi ISO 11352 standardiohjeeseen. Pienillä pitoisuuksilla Mittausepävarmuus ilmoitetaan absoluuttisena tuloksena esimerkiksi (1,2 µg/l). Kun mittausepävarmuutta määritetään suurissa pitoisuuksissa, mittausepävarmuus ilmoitetaan prosentteina, esimerkiksi 16 %.

Mittausepävarmuuden määrittämisessä käytetään tunnettuja vertailumateriaaleja, jolloin selviää systemaattinen virhe. Käytettävissä olivat Asetaniliini, LECO:n CRM BBOT ja vanhalla laitteella mitattuja näytteitä. Mittaustulokset ovat liitteessä 5.

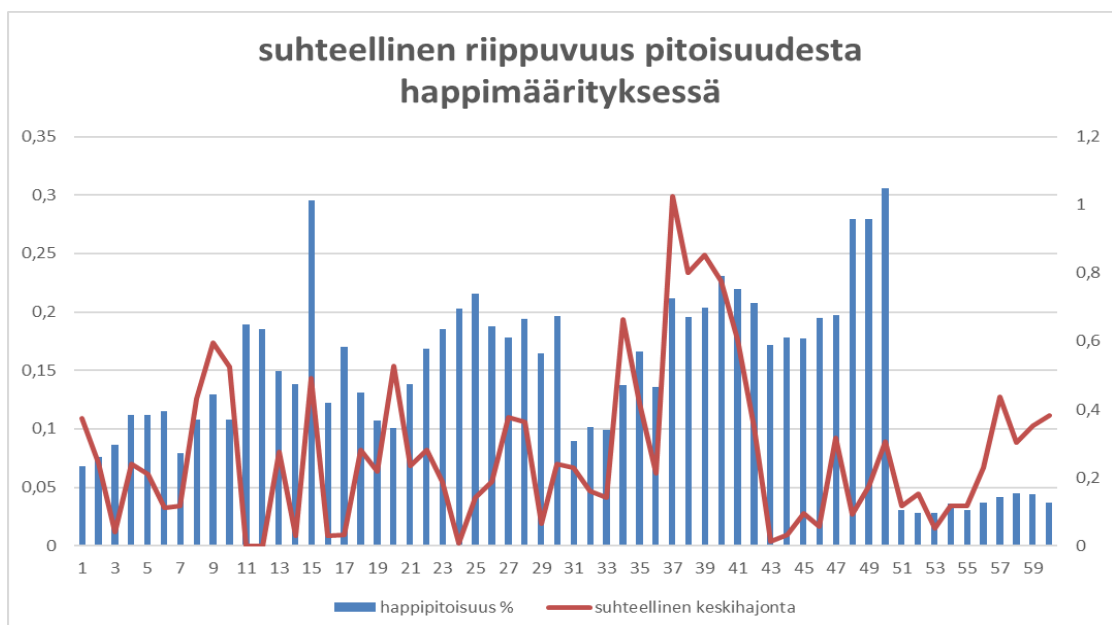
Mittausepävarmuutta laskettiin kahdessa osassa. Näytteet jaoteltiin happiprosentin mukaan: näytteet yli 1 % ja alle 1 %.

Näytteet, joissa oli korkeampi happipitoisuus, laskennalliseksi mittausepävarmuudeksi muodostui 14 %. Tulos on analysoitujen näytemäärien valossa hyvä ja alhaisempi tulos, mitä yrityksen sisäisissä menetelmäohjeissa ilmoitetaan mittausepävarmuudeksi. Tulosta tukee myös kuva 14 ”suhteellinen riippuvuus pitoisuudesta happimäärityksessä”.



Kuva 14. Näytteet, joissa happipitoisuus oli 7–12 % välillä.

Pienissä happipitoisuuksissa mittausepävarmuus kasvoi huomattavasti. Laskennalliseksi mittausepävarmuudeksi muodostui 43 %. Suuri mittausepävarmuus voi osaltaan selittyä sillä, että pieniä pitoisuuksia sisältäneitä näytteitä oli mitattu vanhemmalla laitteella ja niitä määritystuloksia käytettiin ns. oikeina arvoina. Uusi laite antoi joillekin näytteille alhaisempia pitoisuuksia, mihin vanhalla oli päästy. Kuvassa 15 on esitetty suhteellinen riippuvuus alle 1 % näytteille.



Kuva 15. Näytteet, jossa happipitoisuus oli alle 1 %.

5 YHTEENVETO

Happianalysointilaitteiden on laboratorioalan ammattilaiselle helppokäyttöinen. Ohjelmisto on samantyyppinen mitä omalla työpaikallani Keskuslaboratoriossa olevalla typpianalysointilaitteella. Sain happianalysointilaitteelle hyvän perehdytyksen laborantti Erja Paajaselta ja työni teknisen sisällön ohjaajalta laboratorioinsinööri Minna Rantaselta. He olivat auttamassa myös laitteen huoltotehtävissä.

Happianalysointilaitteella määritettiin kiinteillä näytteillä aluksi lineaarisuus, jotta voitiin varmistua laitteen mittauskyvystä. Laite todettiin toimivaksi, sillä laitteen antamat happipitoisuudet muodostivat punnittujen näytemäärien suhteilla lineaarisia suoria ja niiden korrelaatiokertoimet olivat lähelle yhtä.

Saantokokeilla varmistettiin laitteen tarkkuus. Tulokset olivat 96 % - 106 % välillä. Saantokokeiden kirjallisuusarvot sijoittuvat 80 % - 120 % välille.

Menetelmän toistettavuus (s) vaihteli näytteen mukaan 0,02–0,18 %. Prosentuaaliset vaihtelut olivat 0,3–57 % välillä. Prosentuaalisesti vaihtelu on suurta verrattuna standardin antamiin arvoihin. Yli puolet työssäni käytetyistä näytteistä sisälsivät alle prosentin happea. ASTM Standardi D5622 muotoilee toistettavuuden kahden testituloksen eroavaisuudeksi, kun tulokset ovat saman analysoijan ja samalla laitteella vakio olosuhteissa suoritettuja. Näytteen happipitoisuuden ollessa välillä 1–5 % standardi antaa toistettavuudeksi 0,06 % ja näytteen sisältäessä 40–50 % happea, toistettavuus saisi olla 0,81 %.

Uusittavuus vaihteli näytteiden mukaan 1,14 %:sta jopa 47 %:iin. Pienimmät uusittavuustulokset muodostuivat tunnetuille näytteille ja huoneenlämmössä kiinteälle rasvalle. ASTM Standardi D5622 antaa uusittavuuden arvoiksi eri analysoijien toimesta ja eri päivinä tehdyille analyyseille, joiden happipitoisuus sijoittuu välille 1–5 % uusittavuudeksi 0,26 %. 40–50 % happipitoisuuksissa uusittavuudeksi on määritetty 0,81 %.

Asiakkaan toive toteutui laitteen määritysrajan suhteen. Määritysraja putosi vanhemman laitteen 0,2 %:n pitoisuudesta 0,01 %:iin.

Menetelmän mittausepävarmuudeksi muodostui yli 1 % happipitoisuuksissa 14 %. Alle 1 % happipitoisissa näytteissä mittausepävarmuudeksi laskettiin 43 %. Laskettaessa mittausepävarmuuksista keskiarvo saatiin arvoksi 28 %. Yrityksen sisäisissä menetelmäohjeissa mittausepävarmuudeksi on saatu pienille pitoisuuksille (0,01–0,05 %) 25 % ja (0,05–4,1 %) 22 %. Nämä arvot ovat laskettu suuremmasta datan määrästä.

Työssäni on melkoisia eroavaisuuksia, mutta työssäni käytetyt materiaalitkin poikkeavat standardin materiaaleista. Analyysien toistettavuusmääriä olisi voinut kasvattaa. Käsityön vaikutus, näytekääreiden käsittely ehkä parani tai vakiintui toistojen karttuessa. Vanhan laitteen ns. oikeat tulokset vs. uuden laitteen matalammat tulokset vaikuttavat varmasti laskennoissa.

Näytteitä laitettaessa happianalysaattorille analysoitavaksi ei ole tiedossa minkä pitoinen näyte on kyseessä. ASTM Standardissa D5622-17 ilmoitetut toistettavuus ja uusittavuus ovat määritetty metanoli- ja bensiinieristä, joihin on lisätty eri happiyhdisteitä.

Laitte on jo runsaassa käytössä. Analysaattoriin asennettiin myöhemmin lisäosa, jolla voidaan määrittää luotettavammin happipitoisuudet nestemäisistä näytteistä. Elementar-laitteen tekniikka todettiin nestepuolella paremmaksi verrattuna vanhempaan laitteeseen, joten kiinteille näytteille Elementar Rapid Oxy Cube toimii nykyisin varalaitteena.

LÄHTEET

ASTM D5622 Standard Test Methods for Determination of Total Oxygen in Gasoline and Methanol Fuels by Reductive Pyrolysis.

EN ISO 12185–1996 Crude petroleum and petroleum products. Determination of density. Oscillating U-tube method.

Hapen turvallinen käsittely ja varastointi.2003. Turvatekniikan keskus. www-dokumentti. 10.4.2003. Saatavissa: tukes.fi/documents/5470659/6410029/Hapen+turvallinen+k%C3%A4sittely+ja+varastointi.pdf [viitattu 14.10.2022].

Hiltunen, E., Linko, L., Hemminki, S., Hägg, M., Järvenpää, E., Saarinen, P., Simonen, S., Kärhä, P.(toim.) 2011. Laadukkaan Mittaamisen Perusteet. Espoo: Mittatekniikan Keskus ja Työ- ja elinkeinoministeriö.

Hägg, M. 2016. Validoinnin suunnitteluopas. ESPOO: Teknologian Tutkimuskeskus VTT OY. Verkkojulkaisu 276. Saatavissa: <https://www.vttresearch.com/> [viitattu 14.10.2022].

Juva Ari, et al (toim.) 2015. Bensiiniopas. Espoo: Neste Oyj. pdf. Saatavissa: www.neste.fi. [viitattu 14.10.2022].

Muñoz G., A. E. 2017. Oxygen-containing contaminants and steam cracking: Understanding their impact using COILSIM1D. Feedstock contaminants in ethylene plants – 2017 update, The Dow Chemical Company, 29 th Ethylene Producers Conference 26.3.-30.3.2017. Abstract. Saatavilla: <https://www.aiche.org/conferences/> [viitattu 14.10.2022].

Nesteen vuodet.[hs.fi/talous/art-2000002893147.html](https://www.hs.fi/talous/art-2000002893147.html) 26.3.2016.[luettu 14.5.2021].

Mäkinen I., Suortti, A-M., Saares, R., Niemi, R. (toim.) Marjanen, Jari J. 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Helsinki: Suomen Ympäristökeskus.

Neste oyj. 2021.Öljytuotteet.PDF. Intranet

Nordtest TR 537-raportti. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. 2003.

Pakkala, M. 2020. FT, tutkija. Sähköpostiviesti 7.9.2020. Neste Oyj.

Technical Note. 2019. Elementar High precision oxygen concentration analysis using unique pyrolysis technology.EN.pdf Art.-No23.40-5201, 11/2019

Tuomi, M. Laitteiden ja menetelmien käyttöönotto laadunvarmistuslaboratoriossa, Turun Ammattikorkeakoulu 2012, opinnäytetyö.

Toistettavuusmäärityksiä

Menetelmä: D5622												
TOISTETTAVUUS JA TARKKUUS (samana päivänä, peräkkäiset mittaukset).												
Tekijä: MH												
Tulokset ajalta:	4.8.2020	3.8.2020	20.8.2020	24.8.2020	16.7.2020	17.7.2020	15.7.2020	6.7.2020	7.7.2020	11.6.2020	15.7.2020	
Analyytti	15165028	15194305	15158465	15159919	15169861	15147420	15066392	B-BOT	Acetanlide	Bentsoehappo	Blank	
ns. oikeat arvot	0,18	10	0,157	0,2	0,200	0,33	0,300	7,570	11,825	26,203		
1	0,05	10,079	0,189	0,15	0,115	0,075	0,13	7,75	11,245	25,412	0,033	
2	0,063	10,017	0,185	0,155	0,135	0,090	0,16	7,71	11,410	24,983	0,031	
3	0,089	10,178	0,12	0,143	0,161	0,089	0,17	7,67	11,391	25,377	0,029	
4	0,131	10,111	0,135	0,251	0,202	0,073	0,17	7,73	11,456	25,361	0,033	
5	0,095	10,088	0,398	0,21	0,194	0,117	0,19	7,73	11,247	25,609	0,028	
6	0,106	10,13	0,125	0,194	0,163	0,115	0,20	7,73	11,401	24,946	0,031	
7	0,086	10,324	0,174	0,188	0,131	0,058	0,24	7,71	11,446	25,441	0,029	
8	0,075	10,189	0,105	0,218	0,144	0,085	0,26	7,70	11,367	25,175	0,035	
9	0,075	10,196	0,091	0,265	0,157	0,081	0,25	7,69	11,363	25,473	0,033	
10	0,068	10,223	0,063	0,225	0,163	0,104	0,24	7,70	10,926	25,138	0,027	
11	0,068	10,093	0,11	0,236	0,142	0,113	0,26	7,71	11,393	25,198	0,027	
12	0,063	10,175	0,123	0,23	0,166	0,080	0,31	7,69	11,396	25,259	0,028	
13	0,076	10,156	0,091	0,219	0,128	0,085	0,21	7,71	11,457	25,279	0,028	
14	0,067	9,914	0,092	0,213	0,132	0,130	0,14	7,70	11,292	25,157	0,029	
15	0,061	10,244	0,118	0,185	0,110	0,109	0,44	7,69	11,448	25,346	0,030	
ka	0,0782	10,141	0,1413	0,20547	0,150	0,09	0,224	7,708	11,349	25,277	0,030	
Sd	0,0206	0,0985	0,07960	0,03619	0,026	0,02	0,079	0,019	0,136	0,182	0,002	
tarkkuus, oikeellisuus %	56,56	1,41	10,02	2,73	25,23	71,64	25,22	1,82	4,02	3,534		
RSD% (Toistettavuus %)	26,32	0,97	56,35	17,61	17,62	21,40	35,08	0,25	1,20	0,719	8,288	
T-testiarvo	-4,95	1,43	-0,20	0,15	-1,92	-11,80	-0,96	7,11	-3,50	-5,096		
Syst.virheen arionti												
Systemaattinen virhe (bias) %				jääkaappi-	-25,23	-71,64	-25,22	1,82	-4,02	-3,534		
Tarkkuus, oikeellisuus%				usittavuudet	25,23	71,64	25,22	1,82	4,02	3,534		
Määrittysraja					0,263	0,200	0,787	0,194	1,359	1,817		
Toteamisraja					0,079	0,060	0,236	0,058	0,408	0,545		

Uusittavuusmäärityksiä

Tähän taulukkoon tulokset eri päivinä.				kelt.öljy		
	15165028	15194305	15158465	15159919	15169861	15147420
1	0,0860	10,0930	0,1890	0,1550	0,1610	0,1040
2	0,0890	10,1300	0,1850	0,1940	0,2020	0,1130
3	0,0840	9,7290	0,1780	0,2230	0,2100	0,1090
4	0,0930	9,5270	0,141	0,1970	0,2040	0,2020
5	0,1280	9,8180	0,1930	0,2090	0,2370	0,2150
6	0,124	10,102	0,1200	0,1780	0,2130	0,1560
7	0,0730	10,183	0,1660	0,1560	0,2260	0,3650
8	0,1410	10,1020	0,1570		0,2440	0,3070
9	0,1840	9,4770	0,1240		0,1720	0,3270
10	0,1480	9,6330	0,1380		0,2300	0,3570
keskiarvo, %	0,12	9,88	0,16	0,19	0,21	0,23
Sd (s), %	0,04	0,27	0,03	0,03	0,03	0,11
RSD% Sis.uusittavuus %	31,09	2,77	17,09	13,77	12,80	46,79
2 ^o Sd	0,07	0,55	0,05	0,05	0,05	0,21
3 ^o Sd	0,11	0,82	0,08	0,08	0,08	0,32
Näytteiden lukumäärä	10,000	10,000	10,000	7,000	10,000	10,000

15066392	B-BOT	Acetanilide	Blank
0,3140	7,5750	11,4100	0,0280
0,2590	7,5290	11,8610	0,0250
0,1730	7,6350	11,6820	0,0270
0,1820	7,4520	11,7440	0,0390
0,165	7,7060	11,7210	0,0330
0,187	7,5810	11,7200	0,0430
0,1530	7,4560	11,7510	0,0550
0,2980	7,7990	11,7090	0,0540
0,3140	7,6600	11,7130	0,0550
0,3720	7,5020	11,9210	0,0470
0,24	7,59	11,72	0,0406
0,08	0,11	0,13	0,01
32,61	1,48	1,14	29,47
0,16	0,22	0,27	0,02
0,24	0,34	0,40	0,04
10,000	10,000	10,000	10,000

Määrittäysraja

uusittav. Blank	toist.Blank	erotus d	d2	
0,028	0,033	-0,005	0,000025	
0,025	0,031	-0,006	0,000036	
0,027	0,029	-0,002	4,00E-06	
0,039	0,033	0,006	0,000036	
0,033	0,028	0,005	0,000025	
0,043	0,031	0,012	0,000144	
0,055	0,029	0,026	0,000676	
0,054	0,035	0,019	0,000361	
0,055	0,033	0,022	0,000484	
0,047	0,027	0,02	0,0004	
			0,002191	
			0,010466614	%
			104,67	mg/kg

Mittausepävarmuus

pit7-12 %									
uusit	toist.	ka.	si	si %	ka.-T	dr			
7,575	7,745	7,66	0,1202	0,0157	0,09	0,0119			
7,529	7,712	7,6205	0,1294	0,017	0,0505	0,0067			
7,635	7,674	7,6545	0,0276	0,0036	0,0845	0,0112			
7,452	7,731	7,5915	0,1973	0,026	0,0215	0,0028			
7,706	7,73	7,718	0,017	0,0022	0,148	0,0196			
7,581	7,727	7,654	0,1032	0,0135	0,084	0,0111			
7,456	7,712	7,584	0,181	0,0239	0,014	0,0018			
7,799	7,696	7,7475	0,0728	0,0094	0,1775	0,0234			
7,66	7,689	7,6745	0,0205	0,0027	0,1045	0,0138			
7,502	7,699	7,6005	0,1393	0,0183	0,0305	0,004			
11,41	11,245	11,328	0,1167	0,0103	-0,4975	-0,0421			
11,861	11,41	11,636	0,3189	0,0274	-0,1895	-0,016			
11,682	11,391	11,537	0,2058	0,0178	-0,2885	-0,0244			
11,744	11,456	11,6	0,2036	0,0176	-0,225	-0,019			
11,721	11,247	11,484	0,3352	0,0292	-0,341	-0,0288			
11,72	11,401	11,561	0,2256	0,0195	-0,2645	-0,0224			
11,751	11,446	11,599	0,2157	0,0186	-0,2265	-0,0192			
11,709	11,367	11,538	0,2418	0,021	-0,287	-0,0243			
11,713	11,363	11,538	0,2475	0,0214	-0,287	-0,0243			
11,921	10,926	11,424	0,7036	0,0616	-0,4015	-0,034			
10,093	10,079	10,086	0,0099	0,001	0,086	0,0086			
10,13	10,017	10,074	0,0799	0,0079	0,0735	0,0073			
9,729	10,178	9,9535	0,3175	0,0319	-0,0465	-0,0047			
9,527	10,111	9,819	0,413	0,0421	-0,181	-0,0181			
9,818	10,088	9,953	0,1909	0,0192	-0,047	-0,0047			
10,102	10,13	10,116	0,0198	0,002	0,116	0,0116			
10,183	10,324	10,254	0,0997	0,0097	0,2535	0,0253			
10,102	10,189	10,146	0,0615	0,0061	0,1455	0,0146			
9,477	10,196	9,8365	0,5084	0,0517	-0,1635	-0,0163			
9,633	10,223	9,928	0,4172	0,042	-0,072	-0,0072			
						-0,0044			
						0,0662			
15194305						6,6186	%		
Acetanilide									
						0,0036	t-arvo		
B-BOT									
						6,9142	7 %		
					laajennettu	13,828	14 %		