

Laura Hallamäki

Samepistemenetelmien ja -laitteiden vertailu eri matriiseilla

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioala

Opinnäytetyö

10.1.2016

Tekijä Otsikko	Laura Hallamäki Samepistemien ja -laitteiden vertailu eri matriiseilla
Sivumäärä Aika	29 sivua + 1 liite 10.1.2016
Tutkinto	Laboratorioanalytikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaajat	Ryhmäpäällikkö Jouni Meriläinen Yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Opinnäytetyö suoritettiin Neste Oyj:n Porvoon jalostamon laadunvalvontalaboratoriossa. Työn tavoitteena oli tutkia syitä näytteistä saaduille poikkeaville rinnakaistuloksille. Tämä toteutettiin tekemällä samepistemien ja -laitteiden vertailu.</p> <p>Opinnäytetyössä käytettiin neljää eri samepistemien ja kahdeksaa laitetta. Eri samepistemien olivat samepiste käsimenetelmällä (ASTM D2500), samepiste ISL-automaatilla (ASTM D5771), samepiste ISL-minilaitteella (ASTM D7689) sekä samepiste Phase-automaatilla (ASTM D5773). Näytteitä työssä oli kuusi. Näytteistä kaksi oli NEXBTL-dieseleitä, yksi NEXBTL-dieselin ja fossiilisen dieselin seos sekä kolme eri laatuista perusöljyä.</p> <p>Saaduista tuloksista tutkittiin uusittavuutta ja toistettavuutta. Saadut toistettavuudet ja uusittavuudet olivat pääasiassa menetelmien toistettavuuksien ja uusittavuuksien rajoissa. Tuloksista huomattiin, että eri laitteiden välillä oli eroja tulostasoissa.</p>	
Avainsanat	samepiste, menetelmävertailu, öljytuotteet

Author Title Number of Pages Date	Laura Hallamäki Cloud point method and device comparison with different matrices 29 pages + 1 appendix 10 January 2016
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Jouni Meriläinen, Group Leader Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>This thesis was done in Neste Oyj's quality control laboratory in their Porvoo refinery. The aim of the thesis was to research reasons for differences in successive test results for certain samples. This was executed by making a cloud point method and apparatus comparison.</p> <p>Four different methods and eight different apparatuses were used in this thesis. The different methods used were Manual Measure of Cloud Point (ASTM D2500), Automatic Measure of Cloud Point (ASTM D5771), Mini Method (ASTM D7689) and Phase Method (ASTM D5773). The comparison included six different samples. Two of the samples were NEXBTL-diesels, one was a blend of NEXBTL-diesel and fossil diesel and three were various sorts of base oil.</p> <p>Repeatability and reproducibility were calculated from the results. The gained repeatability and reproducibility fell mainly within in the repeatability and reproducibility limits of the methods. Differences were found in the levels of the gained results.</p>	
Keywords	cloud point, method comparison, petroleum products

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Samepiste	2
3	Näytteet	3
4	Menetelmät ja laitteet	4
4.1	Näytteen esikäsittely	4
4.2	Samepiste käsimenetelmällä (ASTM D2500)	4
4.3	Samepiste ISL-automaatilla (ASTM D5771)	7
4.4	Samepiste ISL-minilaitteella (ASTM D7689)	10
4.5	Samepiste Phase-automaatilla (ASTM D5773)	12
5	Kokeellinen osa	18
5.1	Suunnitelma	18
5.2	Grubbsin testi	18
5.3	Toistettavuus	18
5.4	Uusittavuus	19
6	Toteutus ja tulokset	20
6.1	Toteutus	20
6.2	Tulokset	20
6.2.1	Grubbsin testi	23
6.2.2	Toistettavuus	24
6.2.3	Uusittavuus	26
7	Pohdinta	27
	Lähteet	29
	Liitteet	
	Liite 1. Samepistemäärittysten tulokset	

Lyhenteet

NEXBTL	Next Generation Biomass to Liquid. Neste Oyj:n kehittämä uusiutuva diesel.
ASTM	American Society for Testing and Material. Kansainvälinen standardoimisjärjestö.

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin Neste Oyj:n laadunvalvonnan laboratoriossa Porvoossa. Neste Oyj:n liiketoiminta-alueet ovat öljytuotteet, uusiutuvat tuotteet ja öljytuotteiden vähittäismyynti. Porvoossa valmistetaan sekä perinteisiä öljytuotteita että uusiutuvia tuotteita. Neste Oyj tutkii uusiutuvia raaka-aineita ja kehittää niistä uusiutuvia tuotteita.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tehdä eri näytematriiseilla samepistelaitteiden ja -menetelmien vertailua. Osa näytteistä koettiin ongelmallisina, koska rinnakkaismäärittäykset ja eri laitteiden tulokset saattoivat poiketa paljonkin toisistaan. Haluttiin selvittää eroavatko eri menetelmien antamat tulokset ja tuloksien toistettavuudet keskenään, jotta voitaisiin selvittää, mikä tai mitkä laitteet olisivat luotettavimpia.

2 Samepiste

Samepiste on lämpötila, jossa ensimmäiset parafiiniset yhdisteet kiteytyvät, aiheuttaen samentumista näytteessä. Samepistettä mitataan polttoaineista, joiden kylmäkäyttöominaisuuksista ollaan kiinnostuneita. Samepiste on polttoaineen alin varastointilämpötila. [1, s.30–31.]

Samepistemittauksessa suodatettua näytettä jäähdytetään tietyllä nopeudella ja sen samentumista tarkkaillaan visuaalisesti. Lämpötila jossa näyte samenee, on näytteen samepiste. Parafiinikiteet muodostuvat useimmiten ensin näyteastian pohjalle, jossa on kylmintä. Näytteen laatu vaikuttaa muodostuvien kiteiden kokoon ja havaittavuuteen. Samepisteen havaittavuuteen vaikuttavat parafiinikiteiden koko sekä näytteen samean ja kirkkaan osan rajapinnan selkeys. Näytteen alkaessa samentua kauttaaltaan samanaikaisesti, johtuu samentuminen hyvin luultavasti näytteessä olevasta kosteudesta. [1, s. 31; 2, s. 1–2.]

Polttoaineen alin varastointilämpötila on sen samepiste. Samentuneen polttoaineen parafiinikiteet voivat tukkia suodattimia tai pahimmillaan jopa polttoaineputkien ahtaita kohtia. Tukokset, vakavuudesta riippuen, voivat aiheuttaa moottorin tehon laskua ja jopa täyttä toimimattomuutta. Ajoneuvon polttoainejärjestelmän rakenne vaikuttaa siihen onko polttoaineen samentuminen vaaraksi moottorille. Hyvin rakennettu järjestelmä, jossa suodattimet lämpenevät ajon aikana, estää ongelmia vaikka ulkolämpötila olisi kylmempi kuin polttoaineen samepiste. [1, s. 30–31.]

3 Näytteet

Vertailussa mukana oli kuusi näytettä, joista kolme oli perusöljyjä, kaksi uusiutuvia NEXBTL-dieseileitä ja yksi NEXBTL-dieselin ja dieselin seos. Perusöljyt erosivat toisistaan viskoindeksin suhteen. NEXBTL-dieselit erosivat kylmäominaisuuksiltaan, laadut olivat eri vuodelle suunnatut.

Perusöljyistä valmistetaan voiteluöljyjä kuluttajan ja teollisuuden käyttöön [3]. NEXBTL-diesel on Nesteen kehittämä uusiutuva diesel. NEXBTL-dieseliä voidaan valmistaa vetykäsittelmällä eläinrasvajätettä ja erilaisia kasviöljyjä korkeassa lämpötilassa. Lopputuote on aina samaa, riippumatta raaka-aineesta ja se vastaa kemialliselta koostumukseltaan fossiilista dieseliä. NEXBTL-dieseliä ja dieseliä voidaan sekoittaa kaikissa seossuhteissa, samankaltaisen koostumuksen vuoksi. Neste Pro Diesel on dieselin ja NEXBTL-dieselin seos, jossa on vähintään 15 % NEXBTL-dieseliä. [4; 5.]

4 Menetelmät ja laitteet

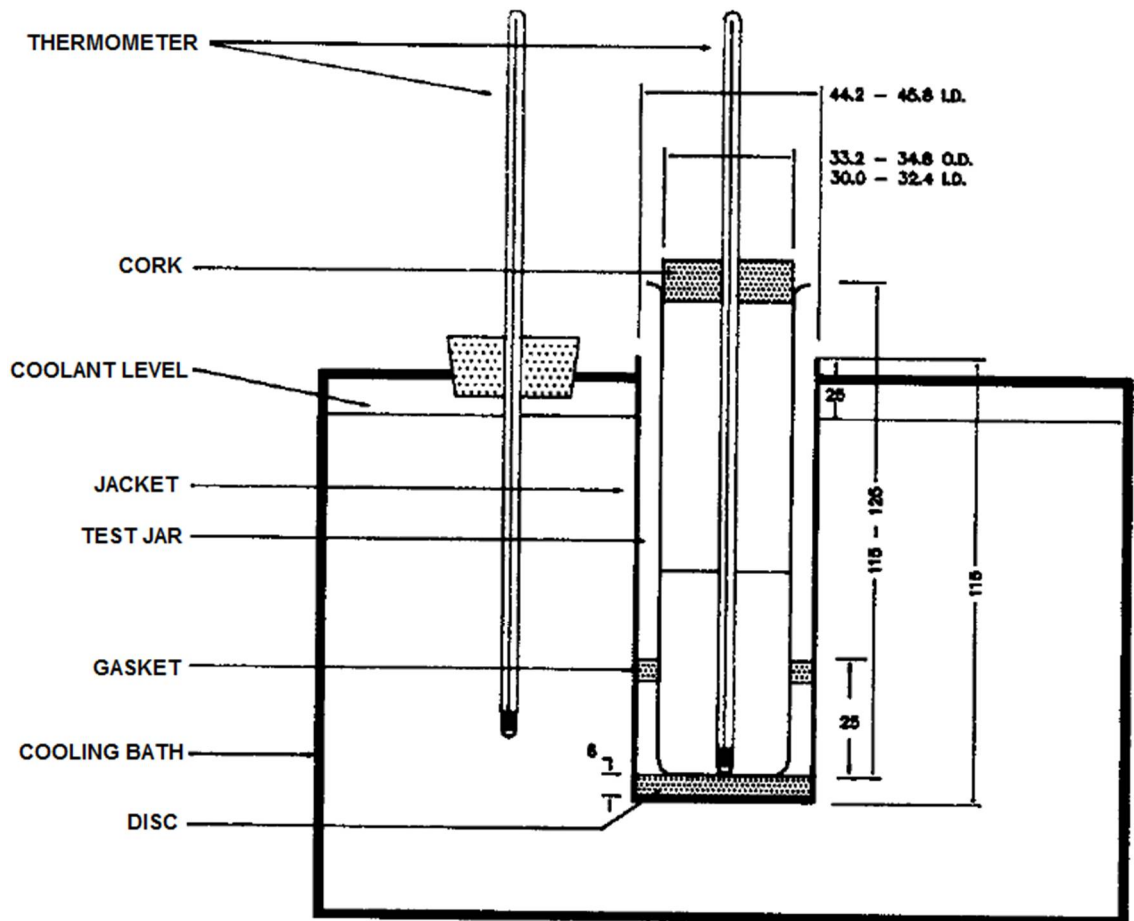
Menetelmien ja laitteiden vertailussa oli mukana neljä eri menetelmää ja kahdeksan laitetta, jos käsiamenetelmän hauteet lasketaan yhdeksi laitteeksi. Kaikki neljä menetelmää ovat ASTM:n standardoimia menetelmiä. Käytetyt menetelmät olivat samepiste käsimenetelmällä (ASTM D2500), samepiste ISL-automaatilla (ASTM D5771), samepiste ISL-minilaitteella (ASTM D7689) sekä samepiste Phase-automaatilla (ASTM D5773).

4.1 Näytteen esikäsittely

Ennen samepisteen mittausta näytteen täytyy olla vedetön ja roskaton. Näyte suodatetaan ruiskusuodattimella tai suodatinpaperilla, jotta näyte on mahdollisimman puhdas. Näytteen täytyy olla vähintään 14 °C samepistettä lämpimämpi suodatettaessa ja mittauksen alussa. Näyte voidaan lämmittää esimerkiksi vesihauteessa ennen suodatusta. Osassa laitteissa on valittavana esilämmitystoiminto. [2, s. 3.]

4.2 Samepiste käsimenetelmällä (ASTM D2500)

Samepisteen määrittämiseen käsimenetelmällä tarvitaan sopivia lämpöhauteita, lasinen näyteastia, jossa on paikka korkille lämpömittarilla sekä sylinteri, johon näyteastia laitetaan. Näyteastian alla on oltava korkista tai huovasta tehty levy ja astian ympärillä tiivisterengas, ettei näyteastia huuru osuessaan sylinteriin. Lämpömittarin on oltava keskellä näyteastiaa, kiinni pohjassa. Laitteisto on esitelty kuvassa 1. [2, s. 2.]



Kuva 1. Kaavakuva käsisamemenetelmästä [2, s. 2]

Standardissa on määritelty tarvittavien hauteiden lämpötilat ja lämpötilat, joissa näyte siirretään kylmempään hauteeseen (taulukko 1) [2, s. 3–4].

Taulukko 1. Hauteiden ja näytteiden lämpötilat [2, s. 4]

Hauteiden ja näytteiden lämpötilat		
Haude	Hauteen lämpötila, °C	Näytteen lämpötila-alue, °C
1	$0 \pm 1,5$	Alku...9
2	$-18 \pm 1,5$	9...-6
3	$-33 \pm 1,5$	-6...-24
4	$-51 \pm 1,5$	-24...-42
5	$-69 \pm 1,5$	-42...-60

Käsisamemääritys aloitetaan kaatamalla näytettä näyteastiassa olevaan viivaan asti. Astiaan laitetaan korkki ja tarkistetaan, että lämpömittari on sopivalla paikalla. Näyteastian ympärille laitetaan 2,5 cm:n korkeudelle tiivisterengas ja tarkistetaan, että sylinterin pohjalla on eristyslevy. Tämän jälkeen näyteastia laitetaan lämpimimmän hau-

teen sylinteriin. Näyteastia ja sylinteri ovat kuvassa 2. Sylinterien, joihin näyteastiat laitetaan, tulisi olla hauteissa vähintään 10 minuuttia ennen määrittystä. Tällöin ne ehtivät jäähtyä hauteen lämpöiseksi. Näyte nostetaan varoen hauteesta yhden lämpöasteen välein, mahdollisen samentumisen havaitsemiseksi. Tämä ei saa kestää yli 3 sekuntia tarkastusta kohden. Näyteastiaa siirretään kylmempiin hauteisiin taulukossa 1 olevien lämpötilojen mukaisesti ja tarkkailua jatketaan, kunnes samepiste löytyy. Samepisteen löytyttyä jäähdytystä jatketaan varmuuden vuoksi. Saatu tulos merkitään yhden asteen tarkkuudella. [2, s. 3.]



Kuva 2. Käsiamemenetelmän näyteastia ja sylinteri

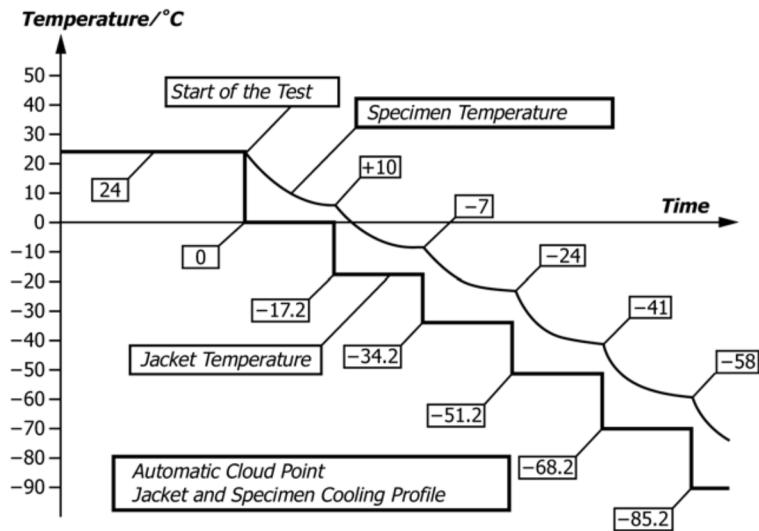
Käsiamemenetelmän etuna on sen sopivuus ns. vaikeiden näytteiden analysointiin. Joidenkin näytteiden samentuminen tapahtuu niin erikoisesti, että automaattilaitteiden on vaikea erottaa niiden samepistettä. Käsiamelaitteisto on halpa hankkia. Menetelmän haittoihin voidaan laskea sen kesto, joka voi olla monta tuntia. Määrittys vaatii analyysoijan paikalle koko ajaksi, toisin kuin automaattilaitteet. Huonoa on myös se, että menetelmän vaatimat useat lämpöhauteet (kuva 3) vievät paljon tilaa. Määrittymiseen kuluu myös melko paljon näytettä (noin 40 ml). [2.]



Kuva 3. Lämpöhauteita samepisteen mittaukseen käsin

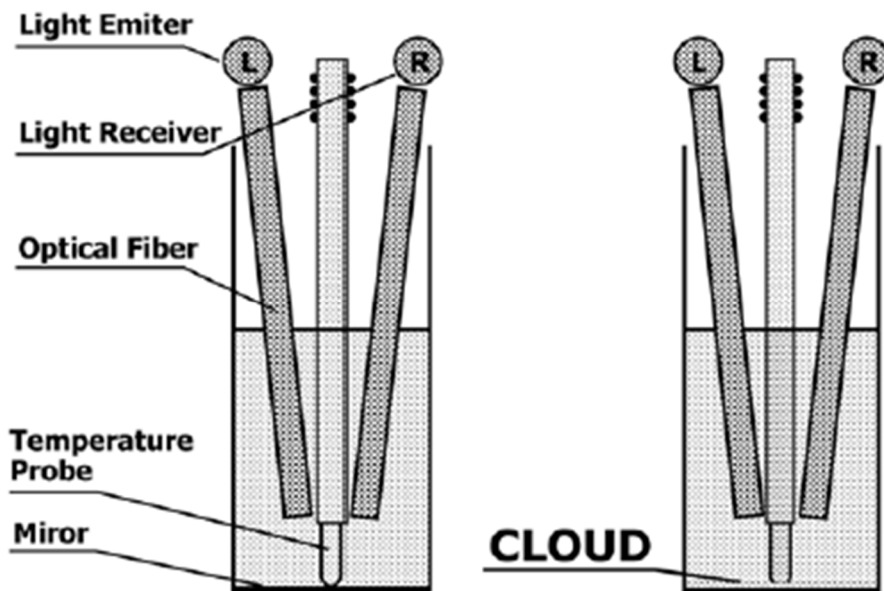
4.3 Samepiste ISL-automaatilla (ASTM D5771)

Samepisteen määrittäminen ISL-automaatilla muistuttaa paljon käsisamemennettä. Menetelmän standardissa todetaan tämän menetelmän olevan automatisoitu versio käsisamemennestä ja menetelmien olevan vastaavia keskenään. Näyteastia on samanlainen, laitteessa olevassa näytepaikassa on pohjalla eristelevä ja näyteastian ympärille tulee tiivisterengas. Laitteen jäähdytys toimii lähes samoin kuin käsisamemennettä. Laite jäähdyttää näytteet portaittain (kuva 4); jäähdytyksen lämpötilat ovat lähes vastaavia käsisamemennettä hauteiden lämpötilojen kanssa. [6, s. 1–3.]



Kuva 4. ISL-automaattilaitteen jäähdytysprofiili [6, s. 3]

ISL-automaattilaitteessa on optinen detektori ja valolähde (kuva 5). Detektorin toiminta perustuu valonsirontaan. Näytteen ollessa kirkas, valolähde heijastaa näyteastian peili-pintaisesta pohjasta valoa detektorille. Kun näyte samenee, valo alkaa sirota ja detektorille menevä valomäärä pienenee. Laite tunnistaa sameapisteen valomäärän vähene- misestä. [6, s. 2.]



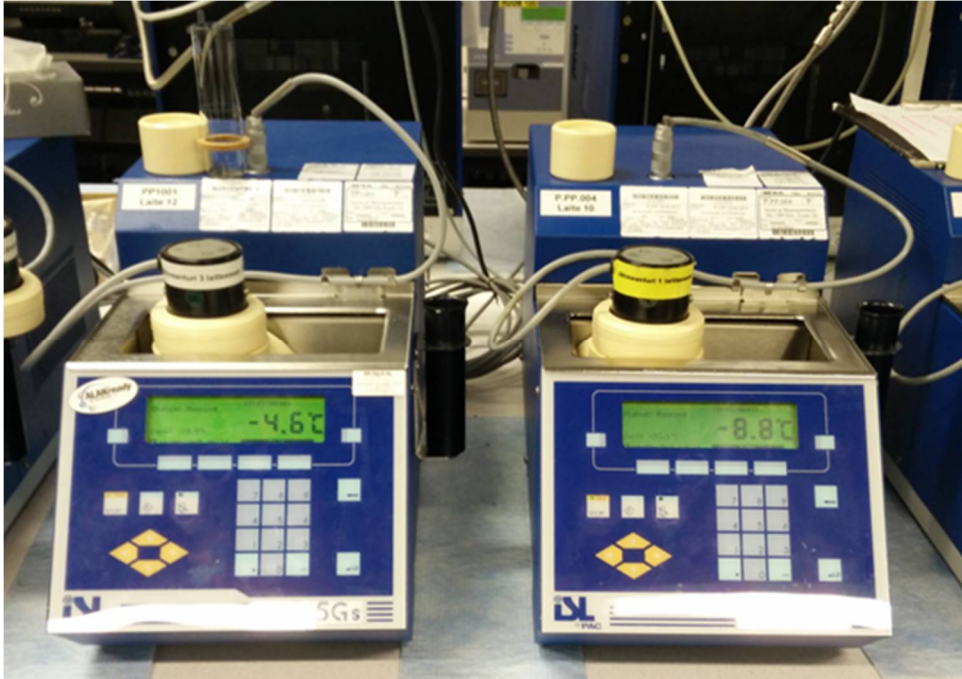
Kuva 5. Kaavakuva ISL-automaatista [6, s. 3]

Määrityksen suoritus ISL-automaatilla aloitetaan kaatamalla näytettä näyteastian viivaan saakka. Astian ympärille laitetaan tiivisterengas, kuten käsisamemenetelmässäkin. Näyteastia asetetaan laitteen sisälle, jossa on pohjalla eristelevy. Laitteessa anturiosa toimii samalla näyteastian kantena, joka kierretään laitteeseen kiinni näytteen päälle. Anturiosa on kuvassa 6. Anturiosat kannattaa kuivata linssipaperilla, jotta ne ovat puhtaat. Laite käynnistetään laiteohjeen mukaan. Mittauksen valmistuttua tulos 0,1 °C:n tarkkuudella näkyy laitteen näytöllä. Näyteastia poistetaan laitteesta. [6, s. 5–6.]



Kuva 6. ISL-automaattilaitteen samepisteanturi

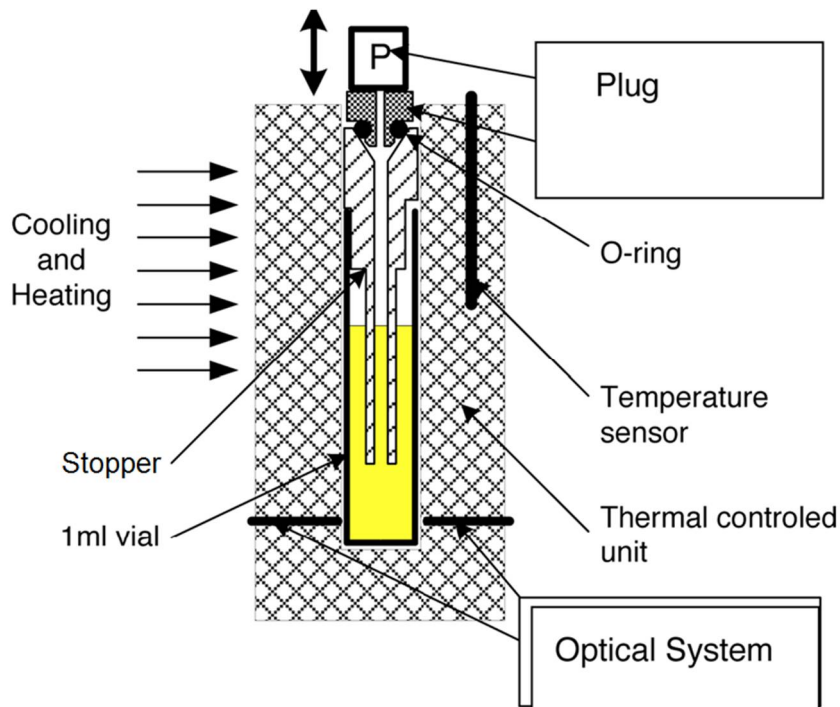
ISL-automaatilla (kuva 7) tehtävän samepistemäärityksen etuina on helppokäyttöisyys ja automaattisuus. Laite ilmoittaa äänimerkein määrityksen valmistumisesta. Huonoja puolia ovat määrityksen pitkä kesto (yli tunnin) verrattuna Phase-laitteeseen ja laitteen vaatima suurehko näytemäärä (noin 40 ml). [6.]



Kuva 7. ISL-automaattilaitteet ja näyteastia

4.4 Samepiste ISL-minilaitteella (ASTM D7689)

ISL-minilaitteisto koostuu alumiinisesta näytekammioista, jossa on integroitu lämmitys ja jäähdytys, lämpömittarista ja optisesta detektorista. Laitteissa on useampi näytepaikka, jolloin laitteella voidaan teettää useamman mittauksen sarjoja. Laitteiston rakenne on kuvassa 8. [7, s. 2, 4.]



Kuva 8. ISL-minilaitteen kaavakuva [7, s. 5]

Laite jäädyttää näytettä $1,5 \pm 0,15$ °C minuutissa, kunnes samepiste detektoidaan. Jos näytteen samepiste on tunnettu, laitteeseen voidaan asettaa oletusarvo samepisteelle. Näin tehtäessä laite jäädyttää näytteen 10 ± 1 °C minuutissa 10 °C lämpimmäksi kuin oletusarvo ja alkaa sitten jäädyttää näytettä $1,5 \pm 0,15$ °C minuutissa. Jos samepiste saavutetaan nopeamman jäähdytyksen aikana, laite lämmittää näytteen ja alkaa jäädyttää näytettä uudestaan $1,5 \pm 0,15$ °C minuutissa. [7, s. 3.]

Määrityksen suoritus ISL-minilaitteella aloitetaan pipetoimalla $0,5 \pm 0,1$ ml näytettä näytevialiin, jonka päälle asetetaan ns. hattu. Näyte laitetaan laitteeseen ja mittaus käynnistetään laiteohjeen mukaan. Näytteen esilämmitykselle on laitteessa oma asetus. Mittauksen valmistuttua tulos näkyy näytöllä $0,1$ °C:n tarkkuudella ja näyte poistetaan laitteesta. [7, s. 2–3.]

Minilaitteen (kuva 9) etuja ovat helppokäyttöisyys ja pieni näytemäärä. Pieni näytemäärä mahdollistaa samepistemääritykset esimerkiksi koeajonäytteistä. Laitteella on myös helppo tehdä usean määrityksen sarjoja. Haittana on melko pitkä analyysiaika, ainakin Phase-laitteeseen verrattuna. Analyysin kesto on noin 35 min -35 °C samepisteisen näytteen kanssa, jos samepistettä ei tiedetä. Analyysiaika nopeutuu kuitenkin huomattavasti, jos samepiste on tunnettu.

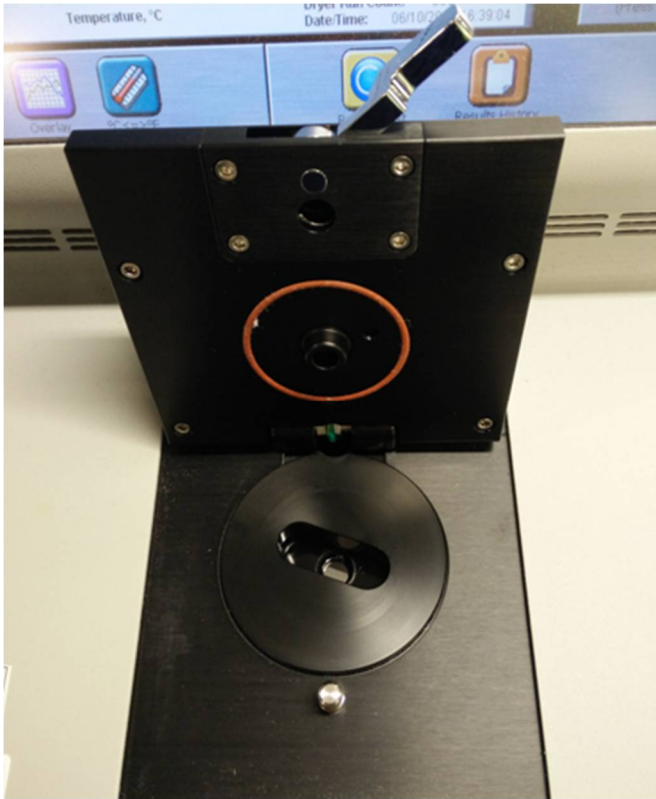
tavasti, jos näytteen samepiste on tunnettu (noin 20 min $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ samepisteisen näytteen kanssa). [7.]



Kuva 9. ISL-minilaite ja näyteastia

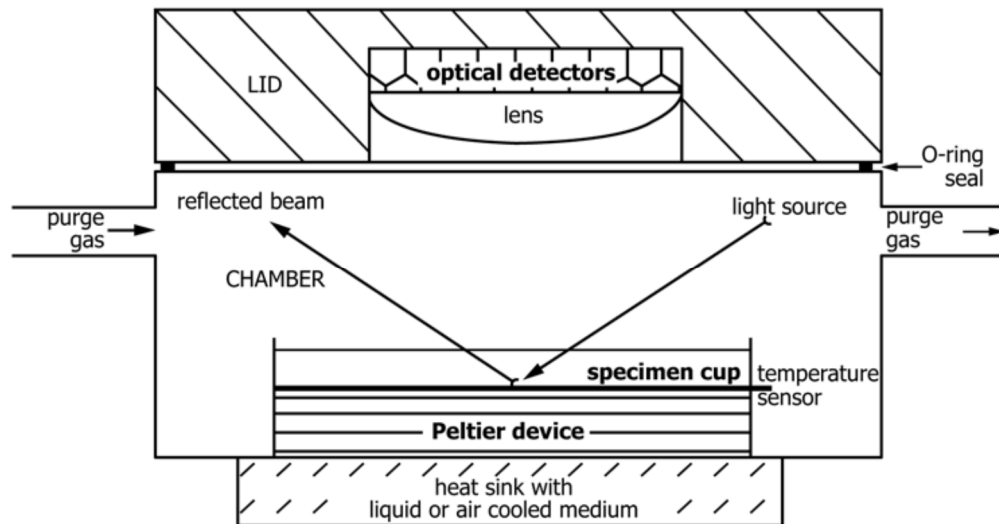
4.5 Samepiste Phase-automaatilla (ASTM D5773)

Phase-laite eroaa tekniikaltaan muista käsitellyistä samepistelaitteista, eikä laite juurikaan muistuta käsisamelaitteistoa. Laitteiston testikammion (kuva 10) tärkeimpiä osia ovat peilipohjainen näytekuppi, valon lähde, optinen detektori, peltier-elementti ja lämpömittari. Näytekammio on tehty peilipohjaista näytekuppia lukuun ottamatta mustista osista, joiden tarkoitus on heijastaa mahdollisimman vähän valoa. [8, s. 2–3, 5.]

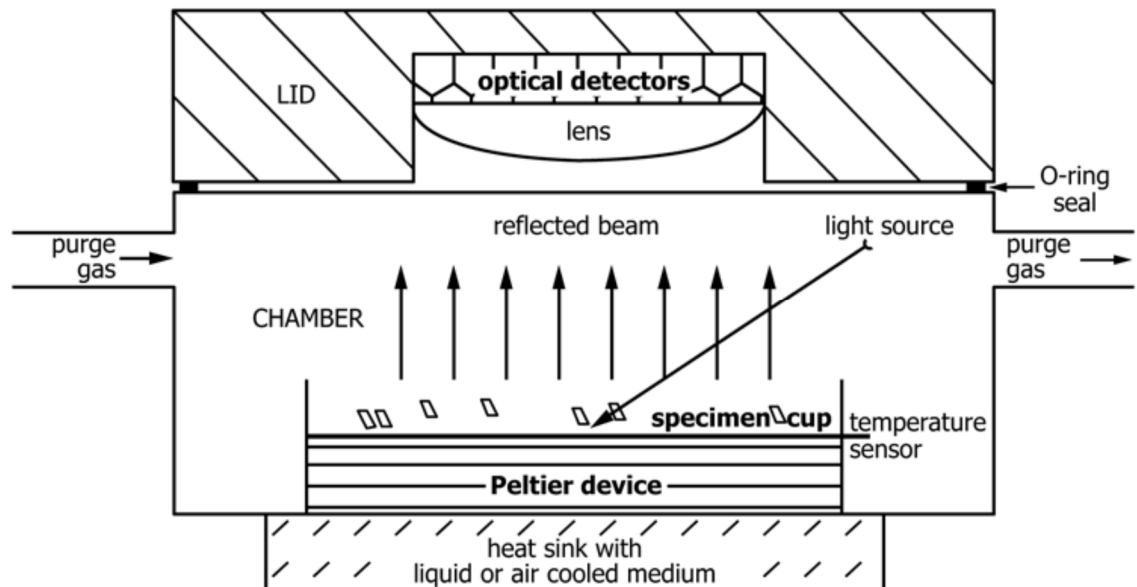


Kuva 10. Phase-laitteen peilipohjainen näyttekuppi

Laitteistossa oleva valonlähde valaisee näytettä niin, että valo heijastuu ohi optisen detektorin silloin, kun näyte on kirkas (kuva 11). Kun näyte alkaa samentua, muodostuneet parafiinikiteet aiheuttavat valon sirontaa (kuva 12). Kun detektorille tuleva valomäärä kasvaa, laitteen samaan aikaan mittaama lämpötila on näytteen samepiste. [8, s. 5-6.]



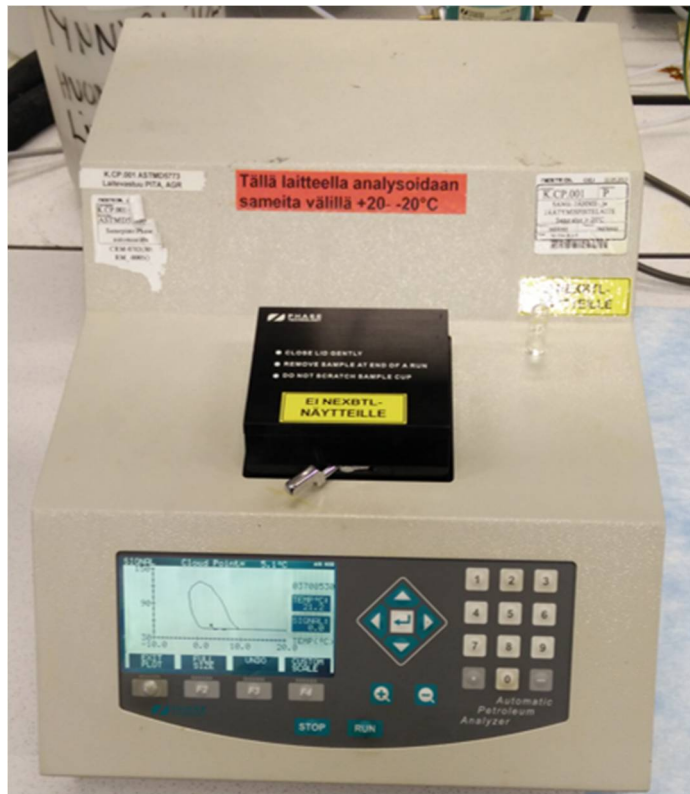
Kuva 11. Kaavakuva Phase-laitteen näyttekupista, kun näyte on kirkas [8, s. 6]



Kuva 12. Kaavakuva Phase-laitteen näyttekupista, kun näyte on samentunut [8, s. 6]

Polttoaineita mitatessa Phase-laite jäähdyttää näytettä huomattavasti nopeammin, niin kauan kunnes detektorin signaali kasvaa. Tämän jälkeen laite lämmittää näytteen takaisin kirkkaaksi ja jäähdyttää näytteen $1,5 \pm 0,1$ °C minuutissa samepisteeseen, jolloin laite mittaa tarkan tuloksen. Tämän mittausohjelman etu on nopeus. Perusöljyille ja voiteluöljyille on laiteohjelma, joka vain jäähdyttää näytettä menetelmän vaatimalla nopeudella, kunnes samepiste saavutetaan. [8, s. 2.]

Määrittämisen suoritus Phase-laitteella, jossa ei ole automaattista näytteen syöttöä (kuvat 13 ja 14), aloitetaan puhdistamalla näytekuppi kaksi kertaa tutkittavalla näytteellä. Näytekuppiin pipetoidaan $0,15 \text{ ml} \pm 0,01 \text{ ml}$ näytettä, jonka jälkeen kuppi puhdistetaan hellävaraisesti vanupuikoilla, niin että kaikki näyte imeytetään vanuun. Kupin ollessa erityisen likainen se voidaan ennen näytteellä puhdistusta puhdistaa samaan tapaan esimerkiksi n-heptaanilla. Näytekuppiin pipetoidaan $0,15 \text{ ml} \pm 0,01 \text{ ml}$ näytettä ja näytekammion kansi suljetaan varoen, jotta kannessa oleva optiikka ei vaurioidu. Näytteen esilämmitykselle on laitteessa oma asetus. Mittaus käynnistetään laitemallille sopivaan tapaan. Mittauksen valmistuttua samepisteen tulos $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$:n tarkkuudella ja laitteen piirtämä kuvaaja näkyvät näytöllä. Näytekammion kansi avataan ja mitattu näyte puhdistetaan vanupuikoilla kupista. [8, s. 3–4.]

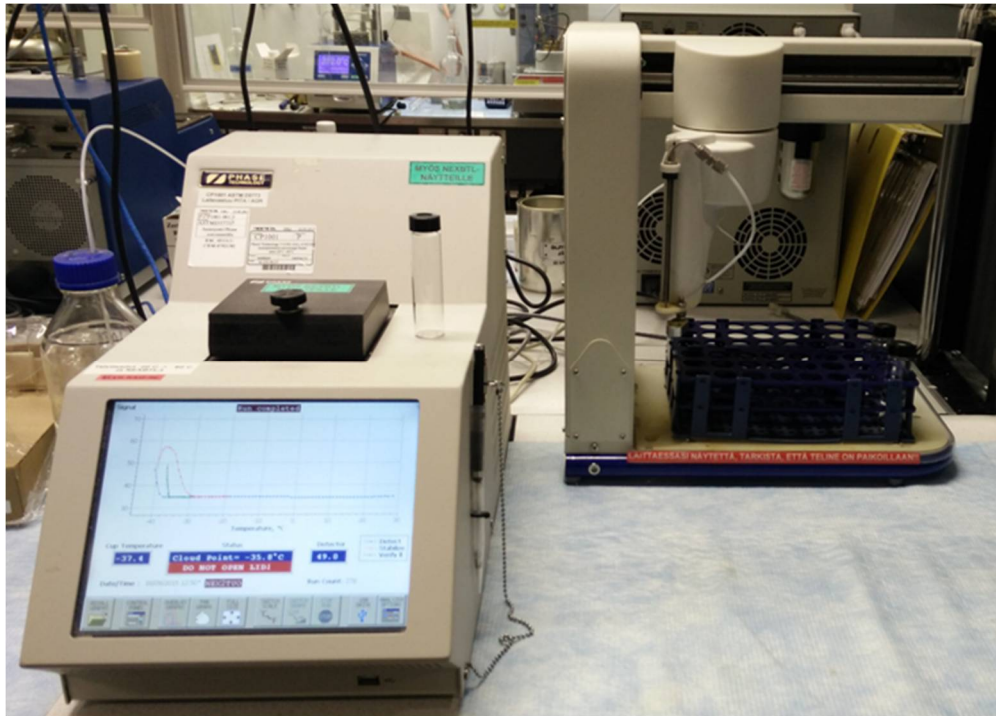


Kuva 13. Kesälaaduille kalibroitu Phase-laite



Kuva 14. Talvilaaduille kalibroitu Phase-laite

Automaattisen näytteensyöttäjän omaavalla Phase-laitteella (kuva 15) määrittämisen suoritus aloitetaan laittamalla näytettä sopivaan näytevialiin. Näytteen kulutus on noin 25 ml. Laitetta ei tarvitse erikseen puhdistaa, ellei edellinen näyte ole ollut jostain syystä erityisen sotkeva, laitteisto huuhtelee itse itsensä tutkittavalla näytteellä osana ajosekvenssiä. Jos laite on jäänyt likaiseksi, autosampleriin voidaan laittaa vialillinen n-heptaania ja ajaa huuhteluajo. Näyteviali laitetaan autosamplerin telineeseen ja ajo käynnistetään laitemallille sopivaan tapaan. Näytteen esilämmitykselle on laitteessa oma asetus. Mittauksen valmistuttua mittaustulos 0,1 °C:n tarkkuudella ja laitteen piirtämä mittauskäyrä näkyvät näytöllä. Näyteviali poistetaan laitteesta. [8, s. 3–4.]



Kuva 15. Phase-laite automaattisella näytteensyöttäjällä ja näyteastia

Phase-laitteiston etuna on, varsinkin polttoaineita mitattaessa, määrittämisen lyhyt kesto (noin 10 min -30 °C samepisteinen dieselnäyte). Kesto riippuu toki samepisteestä ja esilämmityksen tarpeesta, mutta Phase-laitteisto on nopein laite NEXBTL-dieseleille verrattuna muihin tässä opinnäytetyössä käsiteltäviin laitteisiin. Määrittämisellä on myös parhaat toistettavuudet ja uusittavuudet. Manuaalisella Phase-laitteella tehdyn määrittämiseen ei myöskään vaadita kuin alle millilitra näytettä. Autosamplerilla varustetulla Phase-laitteella on puolestaan helppo tehdä usean mittauksen sarjoja. Manuaalisen Phase-laitteen haittana on se, ettei laitteeseen saa kuin yhden näytteen kerrallaan. [8.]

5 Kokeellinen osa

5.1 Suunnitelma

Ennen mittausten alkua, tehtiin suunnitelma, jonka mukaan oli tarkoitus edetä. Kaikista näytteistä oli suunnitelmana tehdä 10 rinnakkaista kaikilla laitteilla. Phase-laitteiden osalta haluttiin tutkia myös huuhteluiden vaikutusta tulosten hajontaan ja toistettavuuteen. Omien näytteiden lisäksi tehtiin ylimääräisiä mittauksia referenssimateriaalista, ja tällä tutkittiin laitteiden mahdollista likaantumista ja sen vaikutuksia tuloksiin. Phase-laitteilla vertailumateriaalia mitataan aikataulutetusti päivittäin, minilaitteella ja ISL-automaateilla kerran viikossa.

5.2 Grubbsin testi

Grubbsin testin tarkoitus on saada poistettua tulosjoukosta mahdolliset poikkeavat tulokset. Grubbsin testillä voidaan määrittää poikkeako tulos niin paljon rinnakkaisista, että sen voi poistaa tulosjoukosta. Jos epäilyttävästä tuloksesta saatu laskettu arvo on suurempi kuin Grubbsin testin taulukkoarvo, tulos on selvästi poikkeava ja se voidaan jättää pois. Poikkeavan suurta arvoa voidaan tutkia kaavan 1 avulla, poikkeavan pientä tulosta kaavan 2 avulla. [9, s. 12–13.]

$$\text{Grubbsin testi, laskettu arvo} = \frac{(\text{poikkeavan suuri arvo} - \text{keskiarvo})}{\text{keskihajonta}} \quad (1)$$

$$\text{Grubbsin testi, laskettu arvo} = \frac{(\text{keskiarvo} - \text{poikkeavan pieni arvo})}{\text{keskihajonta}} \quad (2)$$

5.3 Toistettavuus

Toistettavuutta tutkitaan niin, että sama henkilö mittaa samalla laitteella useita rinnakkaismäärittäyksiä samasta näytteestä. Mittaukset suoritetaan mahdollisimman lyhyellä aikavälillä. [10, s. 37.] Toistettavuus laskettiin kertomalla keskihajonta kahden neliöjuurella ja Studentin t-testin taulukkoarvolla [11, s. 36].

$$\text{Toistettavuus} = s * t * \sqrt{2} \quad (3)$$

jossa s = Keskihajonta ja t = t-jakauman arvo

5.4 Uusittavuus

Uusittavuus muistuttaa käsitteenä toistettavuutta, mutta uusittavuudessa puhutaan useista mittaussarjoista. Mittaussarjoilla, joiden välille uusittavuutta lasketaan, on jokin tai joitain muuttujia. Uusittavuutta laskettaessa mittaussarjoissa voi erota tekijä, laboratorio, laite, menetelmä, vertailumateriaali, paikka, olosuhteet tai aika. [12.] Uusittavuus (kaava 4) laskettiin uusittavuuden varianssin (kaava 5) avulla [9, s. 13–14, 25–26; 12].

$$\text{Uusittavuus eli } R = \sqrt{2} * t * \sqrt{(s_{Rj}^2/n)} \quad (4)$$

$$\text{Uusittavuuden varianssi eli } s_{Rj}^2 = s_{rj}^2 + s_{Lj}^2 \quad (5)$$

$$\text{jossa toistettavuuden varianssi eli } s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1)s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1)} \quad (6)$$

$$\text{ja laboratorioden välinen varianssi eli } s_{Lj}^2 = \frac{s_{dj}^2 - s_{rj}^2}{\bar{n}_j} \quad (7)$$

$$\text{jossa } s_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 \quad (8)$$

$$\text{ja } \bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right] \quad (9)$$

jossa n = rinnakkaisten tulosten määrä (yhden näytteen, yhdelle laitteelle), \bar{y} = keskiarvo ja $\bar{\bar{y}}$ = lukujoukkojen keskiarvojen keskiarvo

6 Toteutus ja tulokset

6.1 Toteutus

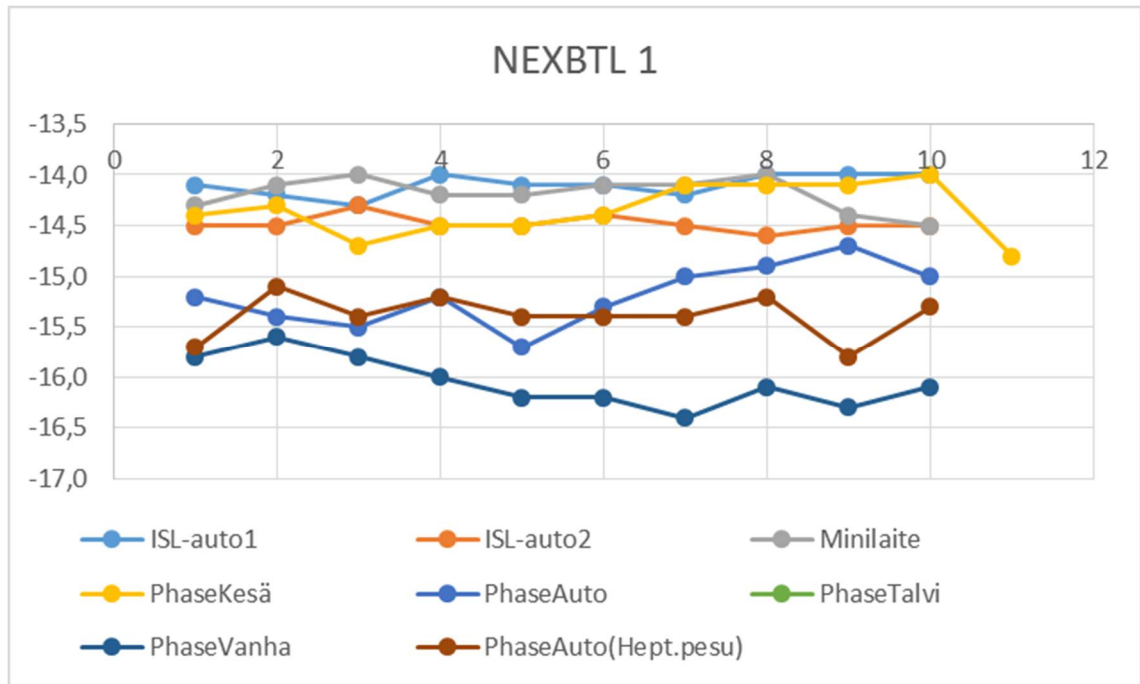
Suunnitelman mukaiset mittaukset saatiin suurilta osin tehtyä. Mittaukset suoritettiin menetelmä- ja laiteohjeiden mukaisilla tavoilla. Phase-laitteilla tutkittiin myös välissä tehtyjen n-heptaanihuuhteluiden vaikutusta.

Perusöljyjen Phase-laitemittaukset jäivät osittain tekemättä, koska kaikilla Phase-laitteilla ei ollut perusöljyjen mittauksiin soveltuvaa ohjelmaa. Kokeilut polttoaineille suunnatulla ohjelmalla eivät antaneet tuloksia. Phase-laitteissa tapahtui myös muutosta laitekannassa, yksi vanhempi Phase-laite jäi pois käytöstä ja tilalle tuli uusi. Pois käytöstä jääneellä laitteella ei ehditty mittauksia juurikaan tekemään, eikä laitetta oikeastaan kannata vertailla enää sen poistuttua. Lämpimän alueen samelaitteella ei pystytty tekemään kylmempien näytteiden samepisteitä; laitteen jäähdytys ei ollut tarpeeksi tehokas. Tuloksia kyllä tuli, mutta suurella hajonnalla ja paljon matalampia kuin muilla laitteilla.

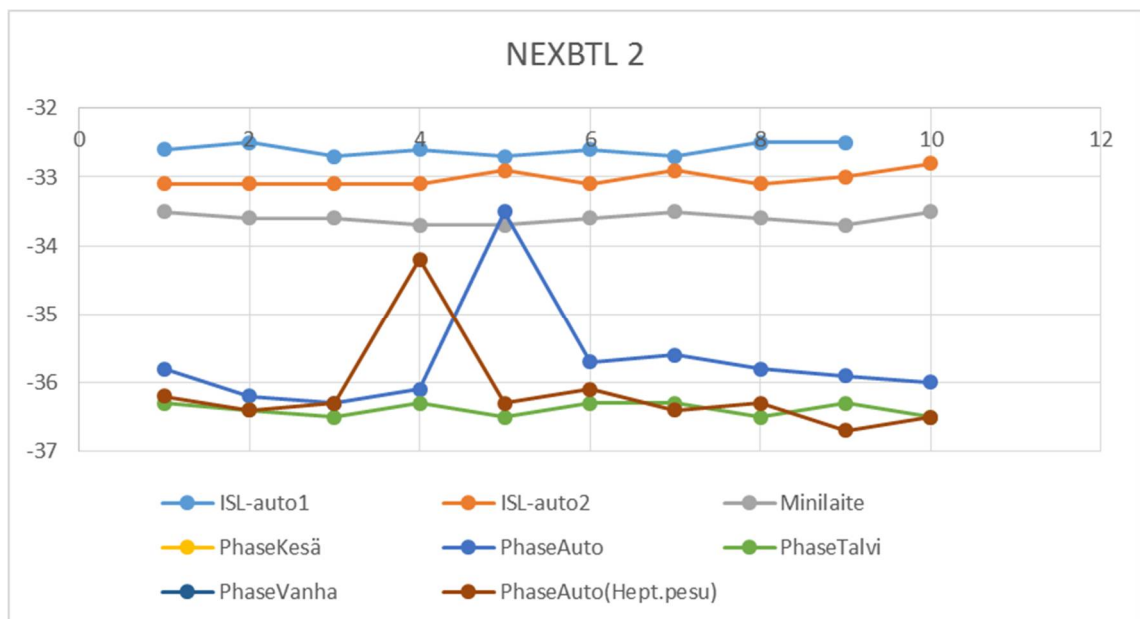
Käsisamemittauksia ei tehty montaakaan. Mittausajat olivat todella pitkiä ja kahden näytteen mittaukseen meni noin kolme tuntia (samepiste noin -15 °C), joka vaati jatkuvaa läsnäoloa. Kylmempien samepisteiden näytteiden mittaus olisi kestänyt vielä kauemmin.

6.2 Tulokset

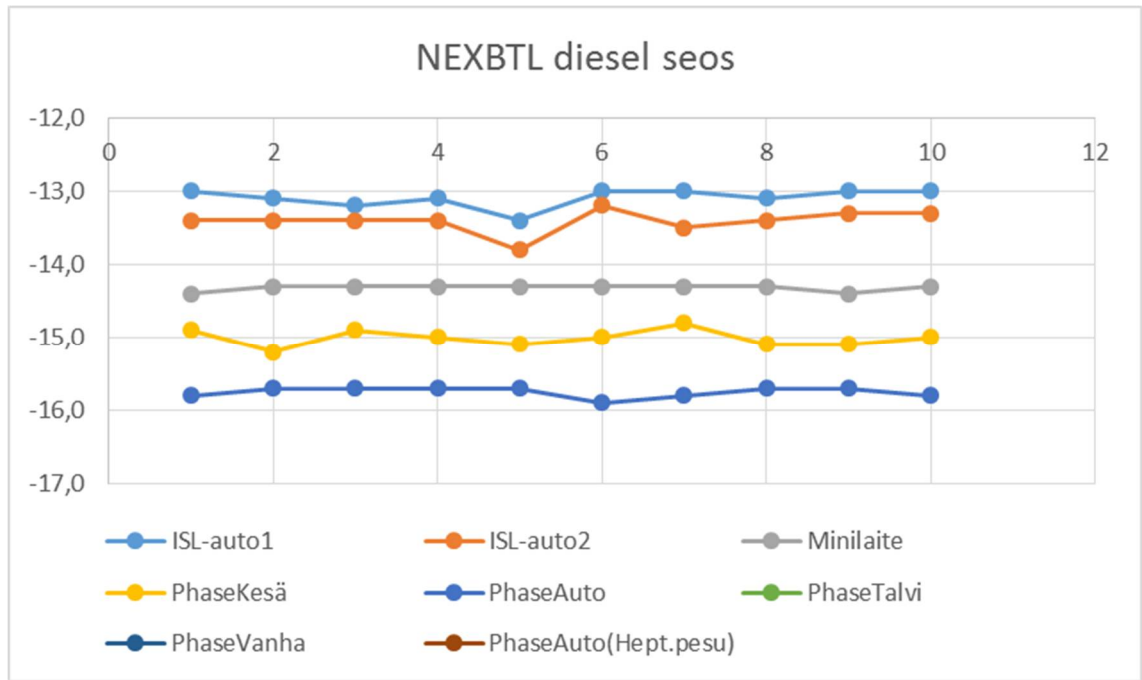
Kaikki saadut mittaustulokset ovat liitteessä 1. Tuloksista tutkittiin Grubbsin testillä selvästi poikkeavia tuloksia sekä laskettiin uusittavuudet ja toistettavuudet. Alla ovat kuvaajat (kuvat 16–21) jokaisen näytteen tuloksista. Kuvaajissa on jokaiselle laitteelle oma väri, jolla tulokset on merkitty. Kuvaajista näkyy eri laitteiden antamien tulosten tasoerot.



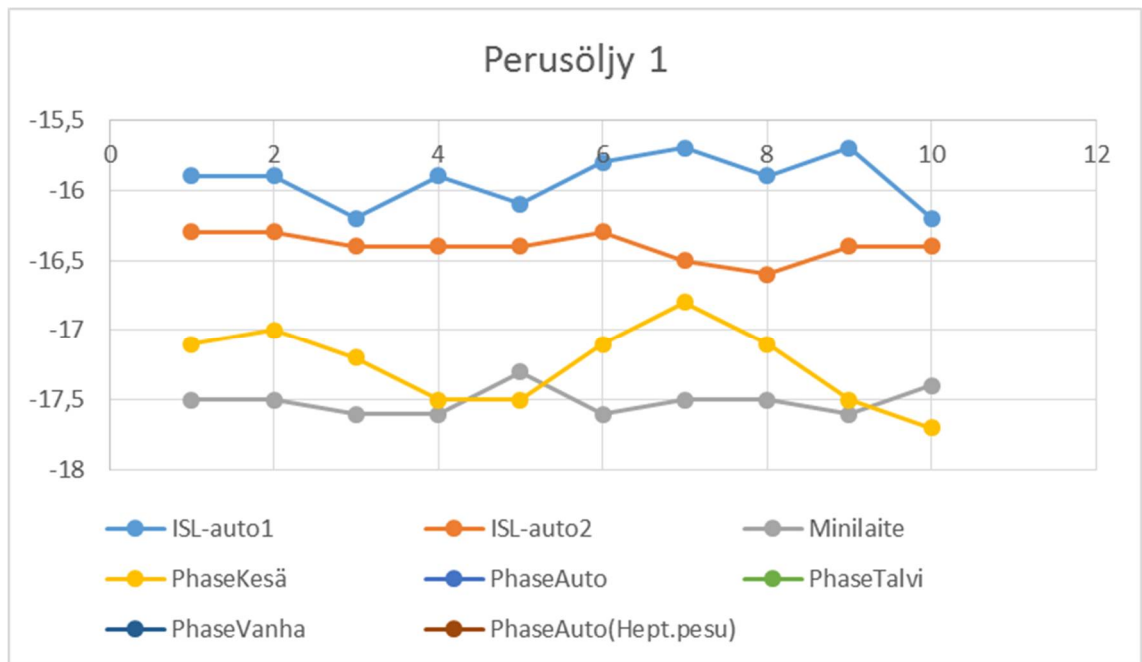
Kuva 16. Kuvaaja näytteen NEXBTL-diesel 1:n tuloksista



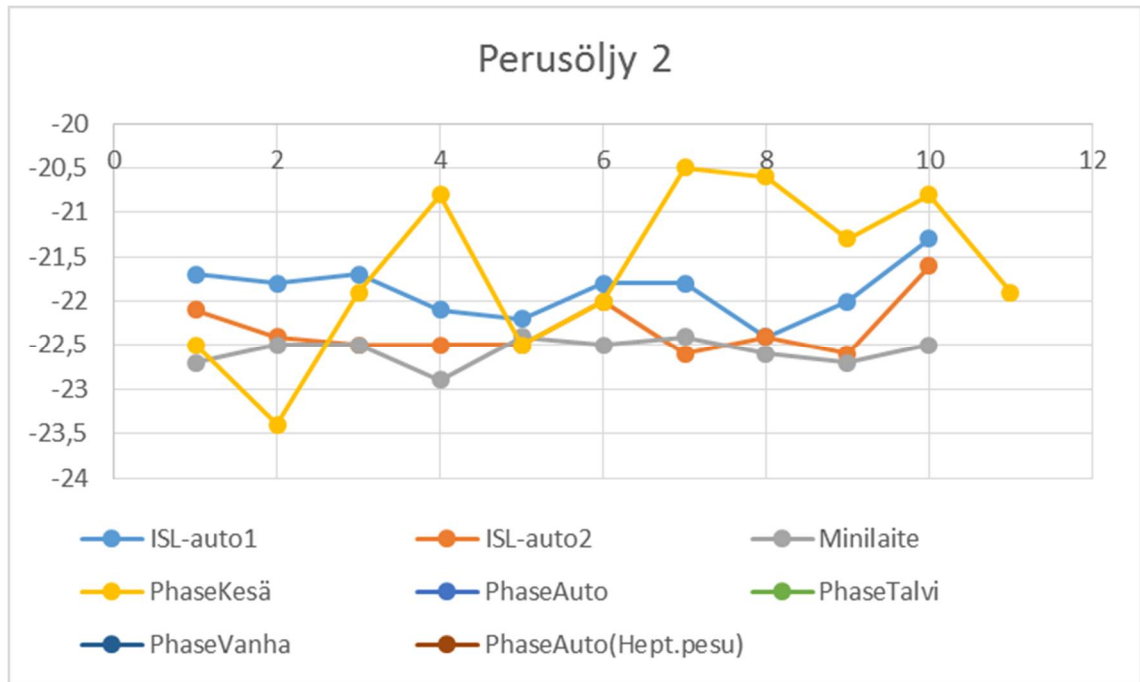
Kuva 17. Kuvaaja näytteen NEXBTL-diesel 2:n tuloksista



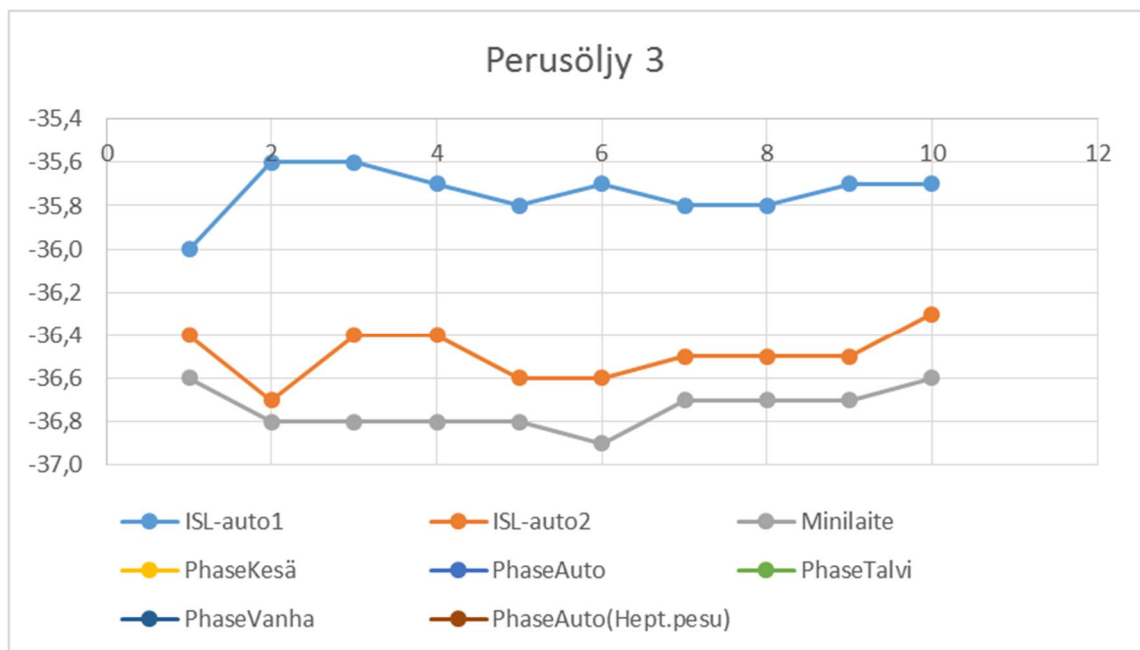
Kuva 18. Kuvaaja näytteen NEXBTL-dieselin ja dieselin seoksen tuloksista



Kuva 19. Kuvaaja näytteen perusöljy 1:n tuloksista



Kuva 20. Kuvaaja näytteen perusöljy 2:n tuloksista

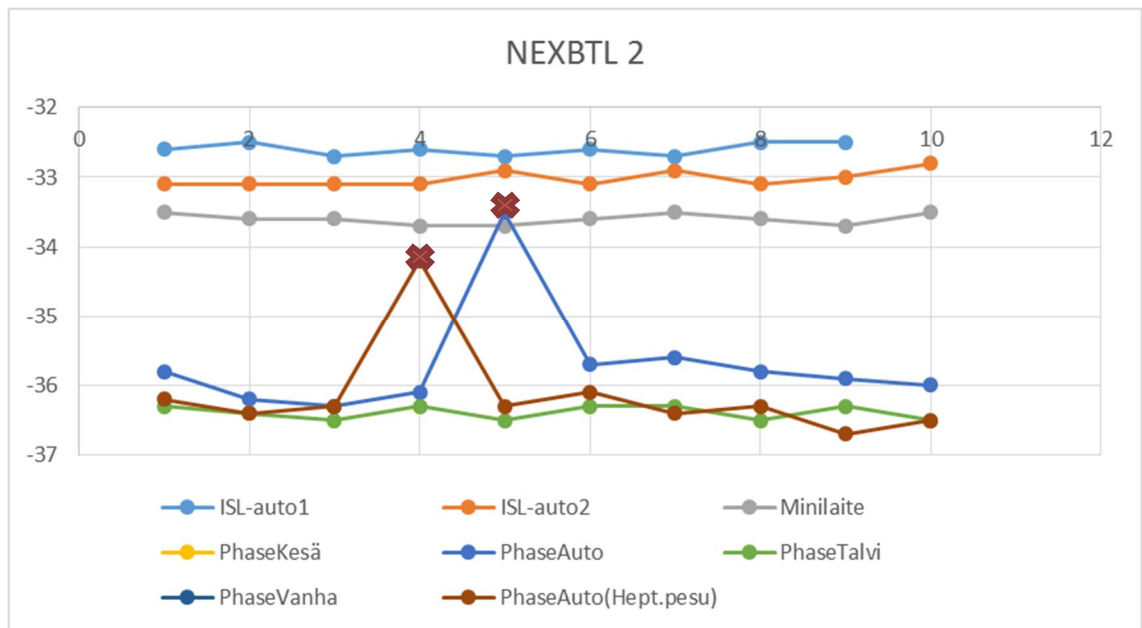


Kuva 21. Kuvaaja näytteen perusöljy 3:n tuloksista

6.2.1 Grubbsin testi

Tuloksista tutkittiin Grubbsin testillä, voiko mittauksista poistaa pienimmän tai suurimman arvon poikkeavana. Kaikista rinnakkaisista laskettiin arvot ja verrattiin niitä Grubb-

sin testin taulukkoarvoihin. Testin mukaan poikkeavia tuloksia löydettiin jonkin verran, mutta osa tuloksista ei poikennut keskiarvosta kuin parilla desimaalilla. Poikkeavuuksia löytäminen johtui tulosten pienestä keskihajonnasta. Löydettiin kaksi testin mukaan poikkeavaa tulosta, jotka myös kuvaajien visuaalisen arvioinnin jälkeen vaikuttivat selvästi poikkeavilta. Alla olevassa kuvaajassa (kuva 22) poikkeavat tulokset on merkitty rasteilla.



Kuva 22. Kuvaaja NEXBTL 2:n tuloksista, johon Grubbsin testin poikkeavat on merkitty rastein

Grubbsin testin ja kuvaajien visuaalisen tulkinnan jälkeen huomattavan poikkeaviksi todetut tulokset jätettiin pois tulosten laskusta. Liitteen 1 taulukoissa, laskuista jätetyt tulokset on merkitty keltaisella.

6.2.2 Toistettavuus

Rinnakkaisten tulosten sarjoista laskettiin toistettavuudet. Toistettavuudet olivat pääasiassa hyviä, varsinkin kun Grubbsin testin poikkeavat tulokset poistettiin. Toistettavuudet ovat alla olevassa taulukoissa 2, 3 ja 4 sekä liitteessä 1. Minilaitemenetelmän toistettavuus laskettiin kaavalla $0,0206 \cdot (30\text{-samepiste})$, joka on minilaitemenetelmän ASTM-standardista. Kaavassa samepisteen arvona käytettiin tulossarjan keskiarvoa. [6.]

Taulukko 2. Phase-laitteiden toistettavuudet

	PhaseKesä	PhaseAuto	PhaseTalvi	PhaseVanha	PhaseAuto(Hept.pesu)
Menetelmän toistettavuus	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Saatu toistettavuus NEXBTL1	0,7	1,0		0,8	0,7
Saatu toistettavuus NEXBTL2		0,8	0,3		0,6
Saatu toistettavuus NEXBTL diesel seos	0,4	0,2			
Saatu toistettavuus Perusöljy1	0,9				
Saatu toistettavuus Perusöljy2	2,9				
Saatu toistettavuus Perusöljy3	0,4				

Taulukko 3. ISL-automaattilaitteiden toistettavuudet

	ISL-auto1	ISL-auto2
Menetelmän toistettavuus	2,2	2,2
Saatu toistettavuus NEXBTL1	0,3	0,3
Saatu toistettavuus NEXBTL2	0,3	0,4
Saatu toistettavuus NEXBTL diesel seos	0,4	0,5
Saatu toistettavuus Perusöljy1	0,6	0,3
Saatu toistettavuus Perusöljy2	1,0	1,0
Saatu toistettavuus Perusöljy3	0,4	0,4

Taulukko 4. Minilaitteen toistettavuudet

	Minilaite
Menetelmän toistettavuus NEXBTL1	0,9
Saatu toistettavuus NEXBTL1	0,5
Menetelmän toistettavuus NEXBTL2	1,3
Saatu toistettavuus NEXBTL2	0,3
Menetelmän toistettavuus NEXBTL diesel seos	0,9
Saatu toistettavuus NEXBTL diesel seos	0,1
Menetelmän toistettavuus Perusöljy1	1,0
Saatu toistettavuus Perusöljy1	0,3
Menetelmän toistettavuus Perusöljy2	1,1
Saatu toistettavuus Perusöljy2	0,5
Menetelmän toistettavuus Perusöljy3	1,3
Saatu toistettavuus Perusöljy3	0,9

Ainoa menetelmien toistettavuutta huonompi toistettavuus, oli perusöljy 2:lle kesälaatu-
jen Phase-laitteella saatu tulos. Tämän huonon tuloksen syynä oli luultavasti se, että
kyseinen laite on kalibroitu lämpimämpien samepisteiden mittaukseen.

6.2.3 Uusittavuus

Saaduista tuloksista laskettiin erilaisia uusittavuuksia. Uusittavuudet laskettiin kaikille
laitteille ja samanlaisille laitteille keskenään aina yhden näytteen tuloksista. Kaikkien
laitteiden uusittavuutta verrattiin käsisamemenetelmän uusittavuuteen (4 °C). Alla ole-
vassa taulukossa 5 on kerrottu lasketut uusittavuudet sekä menetelmien uusittavuudet.

Taulukko 5. Tuloksista lasketut uusittavuudet

	Kaikki laitteet	Phase-laitteet	ISL-auto
Menetelmä		2,5	3,9
NEXBTL 1	2,1	2,2	0,8
NEXBTL 2	5	0,9	0,9
NEXBTL diesel seos	3,2	1,6	0,8
Perusöljy 1	2,2		1,1
Perusöljy 2	1,9		1,3
Perusöljy 3	1,5		1,6

Saadut uusittavuudet olivat hyviä. Ainoastaan NEXBTL-diesel 2 -näytteen kaikkien
laitteiden uusittavuus ei osunut halutun uusittavuuden sisälle.

7 Pohdinta

Eri menetelmien vertailussa keskenään pohdin määrittelyn kestoja, menetelmien helpokäyttöisyyttä, näytemäärää, menetelmien toistettavuutta ja standardin lupaamaa toistettavuutta sekä uusittavuutta. Normaalisti Nesteellä laadunvalvonnassa käytetään dieselin ja NEXBTL-dieselin samepistemäärittelyyn Phase-laitteita ja perusöljyjen samepistemäärittelyyn ISL-automaatteja ja minilaitetta. NEXBTL:n määrittelyyn on käytössä Phase-laite, joka on tarkoitettu -20...-60 °C:n näytteille.

Saadut toistettavuudet olivat hyviä: lähes kaikkien menetelmien ja laitteiden osalta päästiin parempaan kuin standardin lupaama menetelmän toistettavuus. Ainoastaan yksi toistettavuus oli Grubbsin testin jälkeen suurempi kuin menetelmän toistettavuus. Tällöinkin mittaukset olivat laitteen kalibroidun mitta-alueen ulkopuolella, koska laite pystynyt jäädyttämään näytettä tarpeeksi kylmäksi.

Saadut uusittavuudet olivat hyviä ja osuivat hyvin menetelmien uusittavuuksiin. Kaikkien laitteiden uusittavuuskin lähes kaikki osuivat käsin määritetyn samepisteen uusittavuuden sisälle.

Tulosten oikeellisuutta on todella vaikea kommentoida. Eri laitteilla saatiin hyviä toistettavuuksia, mutta laitteiden tulostasoissa on parinkin asteen eroja. Toki tuloksia joissa laitteen määrittelyalue ei ole ollut sopiva, voidaan pitää epäilyttävinä. Laitteissa on omalle mitta-alueelleen sopivat vertailumateriaalit, ja työtä varten tehtyjen mittausten aikana käytetyt mittaustulokset pysyivät annetuissa rajoissa. Käytetyt vertailumateriaalit ovat työpaikalla tehtyjä, ja niiden rajat on laskettu rinnakkaisten mittausten avulla, jolloin saman vertailuaineen rajat voivat hiukan erota eri laitteilla.

Tulosten ja pohdinnan pohjalta mielestäni NEXBTL ja NEXBTL-diesel-seokset olisi hyvä analysoida sopivan lämpötila-alueen omaavalla Phase-laitteella. Laitteiden näytekammio on syytä huuhdella n-heptaanilla mittauksen jälkeen, kuten muidenkin mahdollisesti likaavien näytteiden jälkeen. Phase-laitteet on kuitenkin syystä kalibroitu eri lämpötila-alueille. Laitteella joilla NEXBTL-näytteet mitataan tällä hetkellä (mitta-alue -20...-60 °C), saatiin noin -15 °C:n samepisteelle korkeampia tuloksia kuin laitteella, jonka mitta-alueelle (+20...-20 °C) mitattava näyte sopi. Kaikilla Phase-laitteilla saatiin kuitenkin hyviä toistettavuuksia, ja mielestäni ongelma on enemmänkin ero tulosta-

soissa. Jos yhdestä näytteestä tekee rinnakkaiset eri mittausalueiden laitteilla, nämä rinnakkaiset poikkeavat toisistaan tulostasojen eron vuoksi.

Lähteet

- 1 Neste Oyj. Dieselpolttoaineopas. 2007.
- 2 ASTM International. D2500-11 Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products. 2011.
- 3 Perusöljyt. Verkkodokumentti. Neste Oyj.
<<https://www.neste.com/fi/fi/yritysasiakkaille/ratkaisut/perus%C3%B6ljyt>>. Luettu 20.9.2015
- 4 Miten NEXBTL eroaa biodieselistä? 24.6.2014. Verkkodokumentti. Neste Oyj.
<<https://www.neste.com/fi/fi/miten-nexbtl-eroaa-biodieselist%C3%A4>>. Luettu 9.9.2015
- 5 NEXBTL-teknologia. Verkkodokumentti. Neste Oyj.
<<https://www.neste.com/fi/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/tutkimus-ja-kehitys/nexbtl-teknologia>>. Luettu 9.12.2015
- 6 ASTM International. D5771-15 Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products (Optical Detection Stepped Cooling Method). 2015.
- 7 ASTM International. D7689-11 Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products (Mini Method). 2011.
- 8 ASTM International. D5773-15 Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products (Constant Cooling Rate Method). 2015.
- 9 ISO. ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. 1994.
- 10 Metrologian neuvottelukunta. Kemia metrologian opas. 2005.
- 11 Eurachem. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. 2014.
- 12 Menetelmän tarkkuus. Verkkodokumentti. Kemia seurati.
<<http://kemianseurat.fi/finntesting/wp-content/uploads/2014/03/Menetelm%C3%A4n-tarkkuus.pdf>>. Luettu 24.9.2015.

Samepistemäärittysten tulokset

Tässä liitteessä ovat kaikki saadut mittaustulokset näytteittäin taulukoituna.

NEXBTL-diesel 1

	PhaseVanha	PhaseAuto	PhaseKesä	PhaseAuto (heptaanipe- sut)
Keskiarvo	-16,1	-15,2	-14,4	-15,4
Keskihajonta	0,3	0,3	0,2	0,2
Menetelmän toistetta- vuus	1,3	1,3	1,3	1,3
Saatu toistettavuus, r	0,8	1,0	0,7	0,7
t-kerroin	2,3	2,3	2,2	2,3
Tuloksia yht.	10,0	10,0	11,0	10,0
Varianssi	0,1	0,1	0,1	0,0
Menetelmän uusittavuus	2,5	2,5	2,5	2,5
min	-16,4	-15,7	-14,8	-15,8
max	-15,6	-14,7	-14,0	-15,1
Grubbs min	1,4	1,7	2,0	1,9
Grubbs max	1,8	1,6	1,6	1,3
Grubbs taulukkoarvo				
	PhaseVanha	PhaseAuto	PhaseKesä	PhaseAuto (heptaanipe- sut)
1	-15,8	-15,2	-14,4	-15,7
2	-15,6	-15,4	-14,3	-15,1
3	-15,8	-15,5	-14,7	-15,4
4	-16,0	-15,2	-14,5	-15,2
5	-16,2	-15,7	-14,5	-15,4
6	-16,2	-15,3	-14,4	-15,4
7	-16,4	-15,0	-14,1	-15,4
8	-16,1	-14,9	-14,1	-15,2
9	-16,3	-14,7	-14,1	-15,8
10	-16,1	-15,0	-14,0	-15,3
11			-14,8	

NEXBTL-diesel 1 jatkuu

	ISL- auto2	ISL- auto1	Minilaite	Käsisame
Keskiarvo	-14,5	-14,1	-14,2	
Keskihajonta	0,1	0,1	0,2	
Menetelmän toistettavuus	2,2	2,2	0,9	2,0
Saatu toistettavuus, r	0,3	0,3	0,5	
t-kerroin	2,3	2,3	2,3	
Tuloksia yht.	10,0	10,0	10,0	
Varianssi	0,0	0,0	0,0	
Menetelmän uusittavuus	3,9	3,9	2,5	4,0
min	-14,6	-14,3	-14,5	
max	-14,3	-14,0	-14,0	
Grubbs min	1,5	1,9	1,9	
Grubbs max	2,3	0,9	1,1	
Grubbs taulukkoarvo	2,3			
	ISL- auto2	ISL- auto1	Minilaite	Käsisame
1	-14,5	-14,1	-14,3	-16
2	-14,5	-14,2	-14,1	-16
3	-14,3	-14,3	-14,0	
4	-14,5	-14,0	-14,2	
5	-14,5	-14,1	-14,2	
6	-14,4	-14,1	-14,1	
7	-14,5	-14,2	-14,1	
8	-14,6	-14,0	-14,0	
9	-14,5	-14,0	-14,4	
10	-14,5	-14,0	-14,5	
11				

NEXBTL-diesel 2

	PhaseAuto	PhaseAuto (poikkeava pois)	PhaseAuto (Heptaaniflush)
Keskiarvo	-35,7	-35,9	-36,1
Keskihajonta	0,8	0,2	0,7
Menetelmän toistettavuus	1,3	1,3	1,3
Saatu toistettavuus, r	2,6	0,8	2,2
t-kerroin	2,3	2,3	2,3
Tuloksia yht.	10,0	9,0	10,0
Varianssi	0,6	0,1	0,5
Menetelmän uusittavuus	2,5	2,5	2,5
min	-36,3	-36,3	-36,7
max	-33,5	-35,6	-34,2
Grubbs min	0,8	1,6	0,8
Grubbs max	2,7	1,4	2,8
Grubbs taulukkoarvo	2,3		2,3
	PhaseAuto	PhaseAuto (poikkeava pois)	PhaseAuto (Heptaaniflush)
1	-35,8	-35,8	-36,2
2	-36,2	-36,2	-36,4
3	-36,3	-36,3	-36,3
4	-36,1	-36,1	-34,2
5	-33,5	-35,7	-36,3
6	-35,7	-35,6	-36,1
7	-35,6	-35,8	-36,4
8	-35,8	-35,9	-36,3
9	-35,9	-36,0	-36,7
10	-36,0		-36,5

NEXBTL-diesel 2 jatkuu

	PhaseAuto Heptaanipesu (poikkeava pois)	PhaseTalvi	ISL- auto1
Keskiarvo	-36,4	-36,4	-32,6
Keskihajonta	0,2	0,1	0,1
Menetelmän toistettavuus	1,3	1,3	2,2
Saatu toistettavuus, r	0,6	0,3	0,3
t-kerroin	2,3	2,3	2,3
Tuloksia yht.	9,0	10,0	9,0
Varianssi	0,0	0,0	0,0
Menetelmän uusittavuus	2,5	2,5	3,9
min	-36,7	-36,5	-32,7
max	-36,1	-36,3	-32,5
Grubbs min	2,0	1,1	1,2
Grubbs max	1,5	0,9	1,2
Grubbs taulukkoarvo			
	PhaseAuto Heptaanipesu (poikkeava pois)	PhaseTalvi	ISL- auto1
1	-36,2	-36,3	-32,6
2	-36,4	-36,4	-32,5
3	-36,3	-36,5	-32,7
4	-36,3	-36,3	-32,6
5	-36,1	-36,5	-32,7
6	-36,4	-36,3	-32,6
7	-36,3	-36,3	-32,7
8	-36,7	-36,5	-32,5
9	-36,5	-36,3	-32,5
10		-36,5	

NEXBTL-diesel 2 jatkuu

	ISL- auto2	Minilaite	PhaseKesä	PhaseVanha
Keskiarvo	-33,0	-33,6		
Keskihajonta	0,1	0,1		
Menetelmän toistettavuus	2,2	1,3	1,3	1,3
Saatu toistettavuus, r	0,4	0,3		
t-kerroin	2,3	2,3		
Tuloksia yht.	10,0	10,0	2,0	2,0
Varianssi	0,0	0,0		
Menetelmän uusittavuus	3,9	3,6	2,5	2,5
min	-33,1	-33,7		
max	-32,8	-33,5		
Grubbs min	0,7	1,2		
Grubbs max	1,9	1,2		
Grubbs taulukkoarvo				
	ISL- auto2	Minilaite	PhaseKesä	PhaseVanha
1	-33,1	-33,5	-34,8	-36,4
2	-33,1	-33,6	-25,1	-36,5
3	-33,1	-33,6		
4	-33,1	-33,7		
5	-32,9	-33,7		
6	-33,1	-33,6		
7	-32,9	-33,5		
8	-33,1	-33,6		
9	-33,0	-33,7		
10	-32,8	-33,5		

NEXBTL-dieselin ja
dieselin seos

	Phase- Auto	PhaseKe- sä	ISL- auto1	ISL- auto2	Minilaite	Käsi- same
Keskiarvo	-15,8	-15,0	-13,1	-13,4	-14,3	
Keskihajonta	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	
Menetelmän toistettavuus	1,3	1,3	2,2	2,2	0,9	2,0
Saatu toistettavuus, r	0,2	0,4	0,4	0,5	0,1	
t-kerroin	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	
Tuloksia yht.	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	2,0
Varianssi	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Menetelmän uusittavuus	2,5	2,5	3,9	3,9	2,5	4,0
min	-15,9	-15,2	-13,4	-13,8	-14,4	
max	-15,7	-14,8	-13,0	-13,2	-14,3	
Grubbs min	2,1	1,6	2,4	2,4	1,9	
Grubbs max	0,7	1,8	0,7	1,3	0,5	
Grubbs taulukkoarvo			2,3	2,3		
	Phase- Auto	PhaseKe- sä	ISL- auto1	ISL- auto2	Minilaite	Käsi- same
1	-15,8	-14,9	-13,0	-13,4	-14,4	-16,0
2	-15,7	-15,2	-13,1	-13,4	-14,3	-16,0
3	-15,7	-14,9	-13,2	-13,4	-14,3	
4	-15,7	-15,0	-13,1	-13,4	-14,3	
5	-15,7	-15,1	-13,4	-13,8	-14,3	
6	-15,9	-15,0	-13,0	-13,2	-14,3	
7	-15,8	-14,8	-13,0	-13,5	-14,3	
8	-15,7	-15,1	-13,1	-13,4	-14,3	
9	-15,7	-15,1	-13,0	-13,3	-14,4	
10	-15,8	-15,0	-13,0	-13,3	-14,3	

Perusöljy 1

	PhaseKesä	ISL- auto1	ISL-auto2	Minilaite
Keskiarvo	-17,3	-15,9	-16,4	-17,5
Keskihajonta	0,3	0,2	0,1	0,1
Menetelmän toistettavuus	1,3	2,2	2,2	1,0
Saatu toistettavuus, r	0,9	0,6	0,3	0,3
t-kerroin	2,3	2,3	2,3	2,3
Tuloksia yht.	10,0	10,0	10,0	10,0
Varianssi	0,1	0,0	0,0	0,0
Menetelmän uusittavuus	2,5	3,9	3,9	2,7
min	-17,7	-16,2	-16,6	-17,6
max	-16,8	-15,7	-16,3	-17,3
Grubbs min	1,6	1,5	2,1	0,9
Grubbs max	1,6	1,3	1,1	2,1
Grubbs taulukkoarvo				
	PhaseKesä	ISL- auto1	ISL-auto2	Minilaite
1	-17,1	-15,9	-16,3	-17,5
2	-17,0	-15,9	-16,3	-17,5
3	-17,2	-16,2	-16,4	-17,6
4	-17,5	-15,9	-16,4	-17,6
5	-17,5	-16,1	-16,4	-17,3
6	-17,1	-15,8	-16,3	-17,6
7	-16,8	-15,7	-16,5	-17,5
8	-17,1	-15,9	-16,6	-17,5
9	-17,5	-15,7	-16,4	-17,6
10	-17,7	-16,2	-16,4	-17,4

Perusöljy 2

	PhaseKesä	ISL- auto2	ISL- auto1	Minilaite
Keskiarvo	-21,7	-22,3	-21,9	-22,6
Keskihajonta	0,9	0,3	0,3	0,2
Menetelmän toistettavuus	1,3	2,2	2,2	1,1
Saatu toistettavuus, r	2,9	1,0	1,0	0,5
t-kerroin	2,2	2,3	2,3	2,3
Tuloksia yht.	11,0	10,0	10,0	10,0
Varianssi	0,9	0,1	0,1	0,0
Menetelmän uusittavuus	2,5	3,9	3,9	2,9
min	-23,4	-22,6	-22,4	-22,9
max	-20,5	-21,6	-21,3	-22,4
Grubbs min	1,9	0,9	1,7	2,1
Grubbs max	1,2	2,2	1,9	1,1
Grubbs taulukkoarvo				
	PhaseKesä	ISL- auto2	ISL- auto1	Minilaite
1	-22,5	-22,1	-21,7	-22,7
2	-23,4	-22,4	-21,8	-22,5
3	-21,9	-22,5	-21,7	-22,5
4	-20,8	-22,5	-22,1	-22,9
5	-22,5	-22,5	-22,2	-22,4
6	-22,0	-22,0	-21,8	-22,5
7	-20,5	-22,6	-21,8	-22,4
8	-20,6	-22,4	-22,4	-22,6
9	-21,3	-22,6	-22,0	-22,7
10	-20,8	-21,6	-21,3	-22,5
11	-21,9			

