

Tiia Laitinen

Pohjaöljy-yksikön tyhjiön raskaan kaasuöljyn vesimääritysmenetelmät

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Insinöörityö
29.11.2012

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Tiia Laitinen Pohjaöljy-yksikön tyhjiön raskaan kaasuöljyn vesimääritysmenetelmät 65 sivua + 12 liitettä 29.11.2012
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Prosessitekniikka
Ohjaajat	Käyttöpäällikkö Joni Kunnas Tutkija Merja Kouva Yliopettaja Veli-Matti Taavitsainen
<p>Insinööriyössä oli tarkoituksena tutkia Neste Oilin Porvoon jalostamon tuotantolinjalla 4 sijaitsevan pohjaöljy-yksikön tyhjötislauskolonnista tuotteena saatavan raskaan kaasuöljyn (LCF KART) vesipitoisuutta. Työn lopputuloksena oli valitun vesimääritysmenetelmän kehittäminen tutkittavalle näytteelle luotettavammaksi ja toistettavammaksi.</p> <p>Aloitettaessa työtä jalostamon laadunvalvontalaboratorio suoritti näytteen vesipitoisuuden analysoinnin volumetrisella Karl Fischer -titrausmenetelmällä ISO10336, jolla oli saatu varsin suuria vesipitoisuuksia LCF KARTille, eikä samasta näytepullostasta saatu kovin toistettavia tuloksia, jolloin analyysitulosten luotettavuuskin oli heikkoa. Työssä haluttiin selvittää näytteen todellinen vesimäärä myös siitä syystä, että suuren kosteuspitoisuuden epäiltiin olevan mahdollisena tekijänä lämmönvaihtimien kokaantumiseen prosessissa.</p> <p>Volumetrisen menetelmän lisäksi vertailuun otettiin kulometrinen KF-titrausmenetelmä ISO12937 eli ns. uunimenetelmä. Kummallakin vesimääritysmenetelmällä tehtiin vertailumittauksina tunnetun veden lisäyksiä tutkittavaan näytteeseen, jotta pystyttiin havaitsemaan erot menetelmien välillä ja se, kuinka paljon vettä kummallakin menetelmällä voitiin määrittää kokeellisesti teoreettiseen lisättyyn veteen nähden. Mittauksissa tutkittiin myös erilaisten näytteen esikäsittelyjen vaikutuksia huoneenlämpötilassa kiinteän näytteen vesipitoisuuteen, jotta voitiin vähentää näytteeseen ilmasta absorboituvaa kosteutta ja siten virheellisiä mittaustuloksia. Uunimenetelmällä tutkittavan näytteen vesipitoisuudet olivat volumetriseen menetelmään verrattuna huomattavasti pienempiä ja menetelmän toistettavuuskin oli parempaa luokkaa. Havainnon perusteella päädyttiin ottamaan laboratorioissa käyttöön uunimenetelmä raskaalle kaasuöljylle, jota lähdettiin kehittämään näytteelle sopivaksi etsimällä sille optimaalisinta ajolämpötilaa väliltä +90..250 °C. Lopputuloksena päädyttiin valitsemaan näytteelle 160 °C:n lämpötila, joka ei ollut enää liian alhainen tukkimaan laitteesta näytteen injektoruiskua, muttei myöskään liian korkea ryöpsäyttämään näytettä. Työssä määritetyistä mittaustuloksista oli havaittavissa, että LCF KARTin oletettavasti hyvin alhainen vesipitoisuus ei ollut syynä prosessin ongelmiin. Laboratorioille tehtiin työn päätyttyä ehdotus suorittaa raskaan kaasuöljyn vesipitoisuuden määrittäminen ensimmäisenä analyysinä sekä muuttaa näytteen sulatustapa tapahtuvaksi jatkossa lämpökaapissa.</p>	
Avainsanat	vesipitoisuus, Karl Fischer -titraus, vesimääritysmenetelmät

Author Title	Tiia Laitinen Water determination methods of heavy vacuum gas oil of the bottom oil unit
Number of Pages Date	65 pages + 12 appendices 29 November 2012
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	Process Engineering
Instructors	Joni Kunnas, Plant Manager Merja Kouva, Researcher Veli-Matti Taavitsainen, Principal Lecturer
<p>The purpose of this thesis was to study Neste Oil Porvoo refinery's product of heavy vacuum gas oil (HVGO) out of vacuum distillation column of the bottom oil unit at production line 4 and to find out the water content of the product. The outcome of this work was choosing the water determination method and to improve the method to be more reliable and reproducible for the investigated sample.</p> <p>At the beginning of this project the quality control laboratory of the refinery was analyzing the water content of the sample using a volumetric Karl Fischer titration method ISO10336 which had given rather big results for HVGO. The collected results were not reproducible even from the same sample bottle and that caused the method to be less reliable. The real amount of water was also to be investigated because a high content level of moisture was suspected to be a possible factor for coking the heat exchangers in the process.</p> <p>In addition to the volumetric method a coulometric KF titration method ISO12937, the so called oven method, was taken into comparison. Both water determination methods were used in comparison measurements and some known water additions were made to the investigated sample in order to detect the differences between the methods and how much water both methods can carry out experimentally compared to the theoretical water addition. Different kinds of sample preparations and their effects on the water content of the sample, which was in solid state in room temperature, were investigated in the measurements in order to minimize the absorption of air humidity to the sample and therefore causing incorrect measurement results. The water contents of the sample were remarkably smaller with the oven method in comparison to the volumetric method and the reproducibility had also gotten better. Based on that observation the oven method was introduced for the HVGO. The method had to be improved for the sample and an optimal analyzing temperature between +90..+250 °C had to be found. A temperature of 160 °C was chosen which was not too low for clogging the injection syringe of the device but neither too high for gushing the sample. The measurement results of the project showed that assumingly very low water content of the HVGO was not causing problems in the process. After the research a proposition of executing the water content measurement of the HVGO as the first analysis and performing the melting of the sample in a heating cabin from then on was made to the laboratory.</p>	
Keywords	water content, Karl Fischer titration, water determination methods

Sisälllys

Lyhenteet ja määritelmät

1	Johdanto	1
2	Neste Oil ja öljyteollisuus	3
3	Prosessikuvaus	4
3.1	Pohjaöljy-yksikkö	4
3.1.1	LCF-reaktio-osa	4
3.1.2	MHC-reaktio-osa	5
3.1.3	Atmosfäärinen tislaukosa (ATM)	5
3.1.4	Tyhjötislaukosa	6
3.1.5	Membraaniyksikkö	7
4	Näytteenotto	8
4.1	Näytteenottoprosessi	8
4.2	Vesipitoisuusnäytteet	9
5	Näytteen esikäsittely	10
5.1	Sulatus	10
5.2	Sekoitus	11
6	Veden esiintyminen	12
6.1	Vesi prosessissa	12
6.2	Vesi öljyssä	12
7	Vesianalyysimenetelmät	13
7.1	Karl Fischer -titraus laboratorio-olosuhteissa	13
7.1.1	Tausta	13
7.1.2	Titrausreaktioon vaikuttavat tekijät	15
7.1.3	Volumetrinen KFT	17
7.1.4	Kulometrinen KFT	20
7.2	Online-analysointi	26
8	Teollinen sovellus	28

8.1	Toimintaperiaate	29
8.2	Erotuspatruunat	29
9	Mittausten tilastollinen analysointi	31
10	Mittausten suoritus	32
10.1	Johdanto	32
10.2	Esikäsittelyn ja menetelmän valinta	32
10.2.1	Yleistä	32
10.2.2	Alinäytteet	33
10.2.3	Menetelmävertailut ja kehityskohteet	34
10.2.4	Analysointi volumetrisella KF-titraattorilla	35
10.2.5	Analysointi kulometrisella KF-titraattorilla	36
10.3	Mittausten tilastolliset analyysit	40
11	Tulokset	42
11.1	Menetelmävertailut	42
11.2	Lämpötilamittaukset +90..+200 °C:ssa	45
11.2.1	Vesilisäysmittaukset +140..+200 °C:ssa	47
11.2.2	Vesipitoisuusmittaukset kolmessa eri lämpötilassa	50
11.2.3	Lämpötilamittausten jatkaminen	55
11.3	Mittaustulosten tilastolliset analyysit	59
12	Yhteenveto	63
	Lähteet	66
	Liitteet	
	Liite 1. PÖY:n virtauskaavio	
	Liite 2. Tunnettujen vesimäärien mittaustulokset kullakin esikäsittelyllä	
	Liite 3. Lämpötilasarjan +90..+200 °C titrauskäyriä	
	Liite 4. Vesilisäystulokset lämpötilavälillä +140..+200 °C sekä niiden titrauskäyriä	
	Liite 5. Näytteen vesipitoisuus perustitrauksena ja vesilisäyksenä kolmessa eri lämpötilassa sekä niiden titrauskäyriä	
	Liite 6. Mittaustulokset käänteisessä lämpötilajärjestyksessä sekä niiden titrauskäyriä	
	Liite 7. Ilman välilämmityksiä ajettut mittaustulokset sekä sen titrauskäyrä	
	Liite 8. Ilman välilämmityksiä ajettu vesilisäysnäyte laimentamalla näyte ksyleeniin	
	Liite 9. Ilman välilämmityksiä ajettujen näytteiden tulokset suoraan ja käänteisesti	
	Liite 10. Pullon 1 perustitrauskäyrä; 160 °C	

Liite 11. Regressioanalyysien tulostukset

Liite 12. Keskiarvot ja keskihajonnat kaikista tehdyistä mittauksista

Lyhenteet

TL4	Tuotantolinja 4
PÖY	Pohjaöljy-yksikkö
LCF	Lummus Cities Fining. PÖY:n pohjaöljysyötön reaktoriosa
KART	Tyhjötislattu raskas kaasuöljy
VAC	PÖY:n tyhjötislausosa
ATM	PÖY:n atmosfäärinen tislausosa
MHC	Mild Hydrocracker. PÖY:n tisleiden vetykrakkausosa
BIY	Bitumiyksikkö
VY2	Vetylaitos 2
TT2	Tyhjötislaus 2
KFT	Karl Fischer -titraus

1 Johdanto

Tämä työ tehtiin Neste Oilin Porvoon jalostamolle, jossa tarkoituksena oli tutustua jalostamon tuotantolinja 4:n (TL4) pohjaöljy-yksikön (PÖY) valmistaman tyhjötislaturaskaan kaasuöljyn (LCF KART) vesimääritysmenetelmiin ja niiden kehitykseen.

Työ on tilaajalleen tutkimuksellisesti tärkeä, sillä ennen työn aloittamista yksikön tyhjötislaus-osion prosessoinnissa oli ongelmia. Prosessin lämmönvaihdinten tiedettiin koksautuvan, joka aiheuttaa siten suuria taloudellisia menetyksiä. Prosessi joudutaan ajamaan alas eri laitteiden koksista puhdistamisen vuoksi, sillä suuret koksimäärät aiheuttavat myös turvallisuusriskin. Yhtenä mahdollisena syynä koxsin muodostumiseen arveltiin olevan ajettavan LCF KARTin sisältämä liian suuri vesimäärä, joka reagoisi prosessissa vaikuttavan katalyytin kanssa synnyttäen koksia. Suureen näytteen vesipitoisuusolettamukseen oli päädytty Porvoon jalostamon laadunvalvontalaboratoriossa tehtyjen normaalien näytteen ominaisuuksien seurantojen perusteella, joissa vesipitoisuuksia oli mitattu LCF KARTille. Kyseiset vesipitoisuusmääritysten tulokset olivat epäluotettavia ja epätoistettavia, sillä tulosten mittaushajonta oli suurta ja toistettavuus huonoa jopa saman päivän aikana ajetuissa rinnakkaisnäytteissä.

Työssä tutkitaan ja vertaillaan kahta eri laadunvalvontalaboratoriossa käytössä olevaa vesimääritysmetodia, volumetristä sekä kulometristä Karl Fischer -titrausta (KFT). Volumetrinen KFT oli LCF KARTille senhetkinen käytössä oleva vesipitoisuuden määritysmenetelmä, jolla analysoitaessa tulosten hajonta oli varsin suurta ja toistettavuus heikkoa. Menetelmästä nähtiin myös päällepäin, että nykyisellään käytetty KFT-pohjaliuos (solventti) ei riittänyt liuottamaan näyteastian lisättyä näytettä, vaan näyte jäi osittain kiinteiksi partikkeleiksi titrausastiaan.

Vertailtava kulometrinen menetelmä eli ns. uunimenetelmä oli laadunvalvontalaboratorion tekemien ennakkomittausten perusteella taas antanut selkeästi pienempiä tuloksia volumetriseen menetelmään verrattuna. Kulometrisen menetelmän lähtökohdiana oli muiden muassa tutkimuksin selvittää, miksi menetelmä antaa hyvin erisuuruisia tuloksia volumetriseen menetelmään verrattuna ja toisaalta mikä on LCF KARTin sisältämä ”oikea” vesipitoisuus.

Lopputuloksena työssä tuli päätyä tutkimusten perusteella jompaankumpaan menetelmään, jolla on enemmän potentiaalia tuottaa luotettavia ja toistettavia vesipitoisuustuloksia LCF KARTista. Kyseistä menetelmää tuli siten voida kehittää tutkittavalle näytteelle sopiviin olosuhteisiin, jotta tutkimustavoitteet olisivat mahdollisimman hyvin saavutettavissa.

Työn toimeksiantona oli tutustua myös itse TL4:n prosessiin, ja siksi perehdyttiin työn aikana tarkemmin VAC:n yhteyteen Neste Oilin toimesta hankittavaan öljy-vesierottimeen eli ts. öljyn kuivaimen. Kuivainta oltiin hankkimassa tuotteen pitämiseksi tasalaatuisena. Työn teoriaosuudessa tutustuttiin myös prosessiin sijoitettavaan online-analysoinnin mahdollisuuteen, jolla voitaisiin jatkossa kehittää vesimääritys tapahtuvaksi osana normaalia operointia.

2 Neste Oil ja öljyteollisuus

Maailman energiankulutuksesta noin 40 % perustuu öljyyn, ja teollisuuden, liikenteen sekä lämmityksen energialähteenä öljy onkin ollut merkittävä tekijä teollistumisen myötä 1900-luvun alusta lähtien [1]. Suomen ensimmäinen öljynjalostamo perustettiin Naantaliin vuonna 1957 huolehtimaan Suomen öljynhuollosta. Tuolloisen Neste Oy:n yhden jalostamon kapasiteetti ei kuitenkaan riittänyt vastaamaan voimakkaasti kasvaneeseen öljytuotteiden kulutukseen, mistä syystä maan toinen jalostamo perustettiin Porvooseen vuonna 1965. [2.]

Nykypäivänä Neste Oil on öljytuotteiden jalostus- sekä markkinointiyhtiö, joka on keskittynyt korkealaatuisten liikennepolttoaineiden valmistukseen. Yhtiö markkinoi tuotteitaan puhtaamman huomisen nimissä, ja siten suuri osa yrityksen tutkimuksesta ja tuotekehityksestä nykyään kohdistuu uusiutuvien raaka-aineiden käyttöön tuotannossa. [3.] Kestävä kehitys energian käytössä on oleellista, jotta energialähteiden rajatut varat riittävät pidemmälle tulevaisuuteen ja jotta niiden käytöstä aiheutuisi mahdollisimman vähän haittaa ympäristölle. Kansainvälinen energiajärjestö IEA arvioi, että öljy säilyttää asemansa ensisijaisena polttoaineena vielä vuosikymmenien ajan, ja toisaalta maailmanlaajuisen öljytuotannon uskotaan myös kasvavan lähivuosina. [1.]

3 Prosessikuvaus

3.1 Pohjaöljy-yksikkö

Päätuotteenaan rikitöntä citydiesel-tuotetta valmistavasta tuotantolinja 4:stä voidaan erottaa kaksi suurempaa kokonaisuutta, vetylaitos 2 (VY2) sekä pohjaöljy-yksikkö (PÖY). VY2 tuottaa maakaasusta ja membraanin rejektikaasusta höyryreformoinnilla puhdasta vetyä muiden muassa PÖY:n tarpeisiin. [4.] Tässä insinööriyössä keskitytään kuitenkin PÖY:n pohjaöljykrakkausyksikön (LCF) tyhjötislausosaan (VAC), josta saadaan tuotteena esimerkiksi tyhjötislattua raskasta kaasuöljyä (LCF KART).

PÖY sisältää kaksi eri prosessikokonaisuutta, pohjaöljykrakkausosan (LCF) sekä kaksivaiheisen vetykrakkausosan (MHC) [4]. Jalostamolle saapuneen raakaöljyn tyhjötislausessa syntynyt pohjatuote jatkoprosessoidaan PÖY:ssä korkeapaineisessa vetykrakkaus- ja hydrausprosessissa. Suunnittelusyöttönä PÖY:ssä käytetään venäläistä raakaöljyseosta REB (Russian Export Blend), joka on keskiraskasta ja runsasrikkistä (1,2 %) raakaöljyä, mutta yksikön pääsyöttö on tyhjötislausyksiköistä TT2 ja BIY (bitumiyksikkö) saatavaa tyhjötislattua pohjaöljyä 250 t/h. PÖY:öön syötetään jonkin verran myös lisäsyöttöä muista yksiköistä, minkä jälkeen PÖY:n kokonaissyöttö on yhteensä 331 t/h tuoreöljyä prosessoitavaksi LCF:lle ja MHC:lle. Syöttö-öljystä saadaan useita jakeita kuten kevyitä kaasuja, bensiini-, petroli-, diesel-, raskas kaasuöljy-, raskas tyhjökaasuöljy- (LCF KART) sekä pohjatuotejakeita. [5,6.]

PÖY:n yksinkertaistettu virtauskaavio on esitetty liitteessä 1.

3.1.1 LCF-reaktio-osa

Kun pohjaöljyysyöttö saapuu PÖY:öön, se syötetään ensin esilämmittimen ja uunin kautta prosessoitavaksi LCF-osan kolmeen reaktoriin, missä öljy krakataan lämmön, vedyn sekä katalyytin avulla kaasuiksi, tislatuiksi ja tyhjötislatuiksi tisleiksi sekä pohjaöljyksi [4,7]. LCF-reaktoreissa tapahtuvat krakkausreaktiot, jolloin öljystä poistuu rikkiä, typpeä ja metalleja (Ni, V) poistoasteiden ollessa n. 86 % (S), 41 % (N), ja 90 % (metallit). Kokonaisreaktioltaan LCF-yksikkö on eksotermisen, ja sitä operoidaan

pohjaöljyn konversion maksimoimista ja sedimentin muodostuksen minimoimista vasten. Jos konversio ja siten lämpötila ovat liian korkeita, haitallisen sedimentin määrä ja koksen muodostus kasvaa, jolloin putkistot ja laitteet likaantuvat ja tukkeentuvat. Tämä taas johtaa käytettävyyden ja siten yksikön käyntiasteen alenemiseen. [7.]

3.1.2 MHC-reaktio-osa

LCF-osasta talteenotetut kaasuöljyt johdetaan suodatuksen ja syöttöuunin kautta kaksivaiheiseen MHC:hen, missä öljy krakataan ja hydrataan kevyemmiksi hiilivedyiksi paineen, vedyn sekä katalyytin avulla, jolloin tuotteina saadaan bensiini-, keskitisle- ja pohjaöljyjakeita [4]. MHC:n ensimmäisessä kiintopetireaktorissa tapahtuu hydrausreaktioita kuten perusteellisempaa rikin- ja typenpoistoa sekä aromaattien tyydyttymistä. Toisessa reaktorissa 1. vaiheen pohjatuote vetykrakataan ja hydrataan bensiini- ja dieseljakeiksi sekä dieselin laatuominaisuuksia parannetaan. Kaksivaiheisella vedytysjälkikäsitteilyllä lisätään arvokkaiden tuotteiden saantoa ja parannetaan lopputuotteiden tuoteominaisuuksia kuten pientä rikki- ja aromaattipitoisuutta sekä ominaistiheyttä. [7.]

Pohjaöljy samoin kuin muutkin raskaat öljyt sisältävät suuria määriä asfalteenejä ($M=1000-5000$ g/mol) ja muita suurimassaisia komponentteja, polyaromaatteja sekä koksen muodostajia kuten hiilijäännöksiä ja orgaanisiin yhdisteisiin sitoutuneita metalleja (Ni, V). Asfalteenit vaikuttavat krakkaukseen merkittävästi sekä saavat hiilen ja koksen sitoutumaan katalyyttiin, mikä taas heikentää katalyytin aktiivisuutta. Pohjaöljyn vetykrakkauksessa tapahtuvat tärkeimmät reaktiot ovat lämpökrakkaus kevyemmiksi jakeiksi sekä katalyyttinen epäpuhtauksien poistaminen. [7.]

3.1.3 Atmosfäärinen tislusosa (ATM)

ATM:aan johdetaan nestevirtaukset LCF:n matalapaineosan erottimista. ATM:n tehtävä on erottaa LCF:n reaktio-osan nestefaasi tuotejakeiksi ja käyttää niitä MHC:n reaktio-osan syötöksi.

ATM-kolonnin operointipaine huipussa on 750 kPa, ja sen pohjatuote johdetaan seuraavana prosessissa olevan VAC:n syötöksi 165 t/h, mutta lämmitetään ja höyrystetään polttouunissa ennen siirtoa tyhjötislauskolonniin. [7.]

3.1.4 Tyhjötislausosa

VAC:n tehtävänä on erottaa ATM:n pohjatuote jakeiksi, joita käytetään taas MHC-reaktio-osan syötöksi. VAC:sta saatavat jakeet ovat ylempi ja alempi tyhjökaasuöljy, kevyt tyhjökaasuöljy, raskas tyhjökaasuöljy (LCF KART), leikkausöljy sekä pohjatuote. VAC:sta voidaan erottaa tyhjötislauskolonnin polttouuni, jonka kautta osittain höyrystetty syöttö syötetään vakuumikolonniin suihkupohjien yläpuolelle. Kolonni sisältää viisi erotuspetiä, joista kolmannen pedin (ylhäältä käsin) piippupohjalta erotetaan LCF KART. Kolonnin vakuumi saadaan aikaan kaksivaiheisilla höyryejektoreilla. [7.]

LCF KART

Raskas tyhjökaasuöljy LCF KART (engl. heavy vacuum gas oil, HVGO) on maaöljystä saatavaa tuotetta, jota valmistetaan vientiin teollisuuden raaka-aineeksi. Se on juoksevana (>60 °C) tumman ruskeaa ja viskoosia, kun taas jäähtyessään vaalean ruskeaa ja lähes kiinteää öljyä. LCF KARTin pitkäaikainen ja toistuva käsittely ilman suojakäsineitä voi aiheuttaa syöpävaaraa, joka johtuu varsinkin krakattujen pohjaöljyjakeiden sisältämistä karsinogeenisista polyaromaattisista hiilivedyistä (PAH). Myös öljyn purkauskaasujen kuten rikkivedyn sekä hiilivetyjen hengittäminen on haitallista, ja niistä erittäin myrkyllistä rikkivetyä on varsinkin vastavalmistetussa tuotteessa. Öljy sisältää pieniä määriä myös terveydelle vaarallisia nikkeli- ja vanadiiniyhdisteitä. [8.] Taulukkoon 1 on kerätty KARTin fysikaalisia ominaisuuksia.

Taulukko 1. LCF KARTin fysikaalisia ominaisuuksia. [8;9]

Kiehumisalue	+474..+565 °C (riippuen toimituserästä)
Leimahduspiste	~ 35 °C (riippuen toimituserästä)
Höyrynpaine	< 1 kPa (vrt. vesi=6,5 kPa; 38 °C)
Tiheys (15 °C)	973 kg/m ³
Vesiliukoisuus	Lähes liukenematon
Viskositeetti; kinemaattinen	> 7 mm ² /s; 40 °C (vrt. vesi 0,6 mm ² /s; 50 °C)
Rikki	0,62 p-%
Typpi	0,57 p-%

3.1.5 Membraaniyksikkö

PÖY sisältää myös membraaniyksikön, jonka tarkoituksena on ottaa talteen vetyä PÖY:n kaasukierrosta ja poistaa suuremmat hiilivedyt jäännöskaasuvirrasta, jolloin kaasusta saadaan VY2:n syöttöä. Kaasut kulkeutuvat selektiivisesti puoliläpäisevän polymeerikalvon läpi kaasun osapaineen ollessa pienempi kalvon toisella puolella. Eri kaasut voidaan erottaa toisistaan perustuen niiden erilaiseen kaasujen läpäisykykyyn. Esimerkiksi membraaniyksikön erottimien sisältämät kalvot päästävät läpi vetyä, mutta eivät niinkään metaania ja raskaampia hiilivetykaasuja. [7.]

4 Näytteenotto

Näytteestä saatavaa analyysitulosta on yleisesti ottaen pidetty korkeintaan niin hyvänä ja edustava kuin miten edustavasta näytteestä se on ajettu. Tätä toteamusta voitaneen pitää nyrkkisääntönä näytettä kerätessä, sillä edustavan näytteen ottaminen koko tutkittavasta materiaalista on analysointiprosessin ensimmäinen tärkeä vaihe. Hyvä näytteenotto takaa, että analyysitulokset vastaavat tutkittavan näytteen todellisia ominaisuuksia. Huonosti otettu näyte taas voi johtaa epäedulliseen prosessin ajoin, joka on usein sekä taloudellisesti että tuotannollisesti kannattamatonta. Edustavan näytteen ottaminen edellyttää useamman alinäytteen (subsample) keräämistä yhtenäisen näytteen muodostamiseksi, joten muutaman pienemmän alinäytteen kerääminen usein monien tonnien erästä tai virrasta on huomattavasti edustavampi kuin yhden kokonaisen näytteen. [10.]

4.1 Näytteenottoprosessi

Linjan näytteenottopisteessä ennen varsinaisen näytteen keräämistä näytteesiirtoputkiston putket sekä venttiilit huuhdellaan juoksuttamalla puhtaaksi näytteellä niin kauan, että voidaan varmistua edustavasta näytteestä. Putkistosta lähtevä näytteenottopilli asetetaan näyteastiaan, yleensä nestemäisillä prosessinäytteillä 1 litran lasipulloon tai erikokoisiin peltiastioihin. Pillin tulee ulottua lähelle pohjaa, jolloin kevyempien jakeiden haihtuminen voidaan estää paremmin.

Usein varsinkin kirkkaampia näytteitä ylijuoksutetaan reilusti pienellä virtausnopeudella, kun taas raskaammat ja tummemmat näytteet täytetään yleensä suoraan oikeaan tilavuuteensa. Täyttöaste on näytepulloissa yleensä n. 80–90 %, on sitä sitten ylijuoksutettu tai ei. Täyttöasteen ylitystä tulee välttää, sillä näyteastiassa on oltava tarpeeksi tilaa näytteen mahdollista laajenemista varten. Näytepullon kartio-osaan jätetään tällöin näytteen laajenemista kestävä kaasutyyny. [11.]

Myös näytteen esikäsittelynä tapahtuva homogenisointi ravistelemalla on helpompaa ja tehokkaampaa, kun näytepullo ei ole liian täysi. Kuvassa 1 on lähes jähmettynyttä LCF KART -näytettä pulloissa näytteenoton jälkeen.



Kuva 1. LCF KART -näytepulloja.

4.2 Vesipitoisuusnäytteet

Näytteet, joista on tarkoitus analysoida vesipitoisuus, vaativat tarkempaa näytteiden käsittelyä. Koska kosteutta on käytännössä kaikkialla, se voi päästä kontaktiin analysoitavan näytteen kanssa hyvinkin helposti. Hygroskooppiset näytteet, niin kiinteät kuin nestemäisetkin, imevät kosteutta helposti ja antavat siten virheellisesti korkeampia vesipitoisuuksia kuin mitä näyte oikeasti sisältäisi. Usein ilmasta näytteen pinnalle adsorboituva kosteuskin voi olla suuria pitoisuuksia näytteen määrään nähden, vaikka näytteen alun perin sisältämä vesimäärä olisi pienikin, jolloin systemaattinen virhe nostaa vesipitoisuuden suuremmaksi. Linjasta kerätyn näytteen lisäksi huolellinen näytteenotto ja näytteen käsittely on tarpeen myös kiinteillä näytteillä ja näyte-erillä. Esimerkiksi hygroskooppisen näytteen tapauksessa kosteuspitoisuus on suurempi pinnalla kuin syvempänä näytettä. Vastaavasti helposti vettä haihduttavien näytteiden tapauksessa pinnalta kerätty näyte sisältää virheellisesti vähemmän kosteutta kuin alemmissa kerroksissa oleva näytekeros. [12, s. 47.] Näytteen ominaisuuksien tiedostaminen on näytettä otettaessa usein siis tärkeää.

5 Näytteen esikäsittely

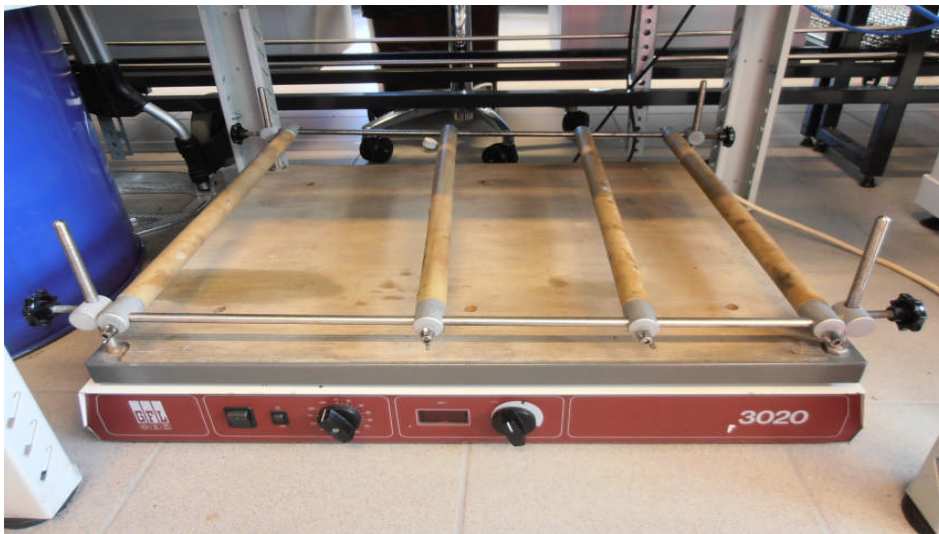
Vesi on usein hankala määritettävä varsinkin jos kyse on öljynäytteestä, jossa kosteus on jakaantunut epähomogeenisesti. Tästä syystä kosteusmäärittämisessä veden tasainen jakaantuminen koko näytteeseen vasta takaa luotettavan ja toistettavan mittaustuloksen. LCF KART -näytteen saapuessa laboratorioon se täytyy ensin homogenisoida, joka on ensiluokkaisen tärkeää määrittäessä näytteestä vesipitoisuutta. Tässä työssä tutkittiin siten pintapuolisesti eri esikäsittelytoimenpiteiden vaikutusta vesipitoisuuteen.

5.1 Sulatus

Esikäsittelyn ensimmäisessä vaiheessa näyte tulee saattaa juoksevaan muotoon, sillä myöhemmin varsinaisessa mittausvaiheessa näyte on oltava pipetoitavissa. Pipetointi ei kuitenkaan onnistu sulattamattomasta LCF KART -näytteestä, joka on laboratorioon tullessaan usein ehtinyt jo jähmettyä. Laadunvalvonta-laboratorio sulattaa kaikki kiinteät näytteet vesihauteessa +70 °C:ssa. Tätä sulatustapaa pidetään tasaisempana näytteelle ja siten myös hieman nopeampana. Kääntöpuolena vesihauteessa lämmittämisessä tosin on näytteen itsensä sisältämän vesipitoisuuden mahdollinen lisääntyminen, sillä näytepullon korkit tulee pitää hieman raollaan pullon sisäisen paineenkasvun ehkäisemiseksi, ja toisaalta öljynäytteiden tiedetään olevan näytteestä riippuen hygroskooppisia. Siksi tutkimusten alussa tutkittiin vesihautteen vaihtoehtona näytteen sulattamista lämpökaapissa, jotta ympäröivän kosteuden vaikutusta näytteeseen voitaisiin pienentää, sillä ainakin teoriassa raollaan olevasta pullon korkista pääsee enemmän kosteutta pullon sisälle vesihauteessa kuin lämpökaapissa, jossa näkyviä kosteuslähteitä ei ainakaan ole. Myös lämpökaapin lämpötila säädettiin vesihautteen tavoin +70 °C:seen, koska näytteen tiedettiin olevan juoksevaa kyseisessä lämpötilassa ja näytteelle tehdyn manuaalisen jähmepistekokeen perusteella LCF KARTin tiedettiin alkavan jähmettyä n. +50 °C:ssa, joten sulatuslämpötilan tuli olla reilusti yli tämän. Laboratorioon toimitetun jähmettyneen 1 litran näytepullon sulatukseen +70 °C:ssa kului n. kaksi tuntia. Eri sulatuslämpötilojen tai -aikojen vaikutusta vesipitoisuuteen ei tässä työssä tutkittu.

5.2 Sekoitus

Kun näyte oli saatettu käsiteltävään muotoon eli juoksevaksi, tuli se seuraavaksi homogenisoida, jotta vesimolekyylit jakaantuisivat tasaisesti näytteen koko tilavuuteen. Tähän tarkoitukseen noudettiin varastosta vanha tasoravistelija (kuva 2), sillä mekaanisen näytteen ravistelun uskottiin olevan tehokas homogenisointitapa. Tasoravistelun vaihtoehdoksi noudettiin myös vanha ultraäänihaude, sillä kirjallisuudesta saadun tiedon mukaan [13] yksi tehokas tapa homogenisoida raskas öljynäyte on tehdä se ultraäänien avulla. Tämä sekoitustapa kuitenkin hyvin pian hylättiin, sillä käytössä ollut ja näytepullolle tarpeeksi syvä haude ei toiminut, eikä uutta tai korvaavaa haudetta myöskään lähdetty enää hankkimaan. Tästä syystä näytteen sekoituksessa koko tutkimusten ajan käytettiin tasoravistelijaa. Pienempien näytemäärien (100 ml) kuten alinäytteiden sekoittamiseen taas riitti tehokas käsin ravistelu, jolloin välttyttiin tasoravistelijan lataamiseen, ts. näytteen ravistelijaan asetteluun kuluvalta ylimääräiseltä ajalta ja sekoitus voitiin aloittaa käsin heti lämpökaapista oton jälkeen.



Kuva 2. Esikäsitellyssä käytetty tasoravistelija.

Alkuperäisen 1 litran näytepullon ravistelu laboratorion lattialla sijaitsevalla tasoravistelijalla tehtiin noin seitsemässä minuutissa. Tämä ravistelu-aika takasi tehokkaimman sekoitustuloksen, sillä tätä pidempi ravistelu taas alkoi näkyä lasisesta näytepullosta ulospäin näytteen vaalentumisena, mistä oli pääteltävissä näytteen jäähtyminen ja siten pian jähmettyminen.

6 Veden esiintyminen

6.1 Vesi prosessissa

Kosteus aiheuttaa monia ongelmia öljyteollisuudessa, minkä vuoksi öljystä halutaan usein ensimmäisten analyysien joukossa tietää sen kosteuspitoisuus. Kosteuden aiheuttamat ongelmat liittyvät usein korroosioon ja erinäisiin haurastumisiin, ja jos pitoisuuksia ei seurata, voivat ongelmat kasaantua ja päästä aiheuttamaan suuria ja taloudellisesti merkittäviä seurauksia. Vesipitoisuuden tietäminen on tärkeää myös raaka-öljyn laadun sekä käyttäytymisominaisuuksien vuoksi, sillä se vaikuttaa niin öljyn ostoon, jalostukseen, myyntiin kuin kuljetukseenkin. [14,15,16.]

6.2 Vesi öljyssä

Öljyn sisältämä vesi voi esiintyä sitoutuneena, emulgoituneena ja irtovetenä. Visuaalinen veden havaitseminen on mahdollista ainoastaan irtoveden kohdalla [17]. Irtovettä syntyy öljyyn, kun absorboitunut vesi johtaa öljyn ja veden faasien erottumiseen, jolloin vesikerros tai -pisaroita on havaittavissa öljyn seasta. Sitoutuneessa vedessä yksittäiset vesimolekyylit ovat dispergoituneena öljyn sekaan. Liian paljon vettä sisältävä öljy saa sitoutuneet vesimolekyylit muuttumaan kylläisiksi, jolloin vesi emulgoituu öljyssä samalla tavalla kuin sumu muodostuu ilmassa. [18.]

Aineen sisältämä kosteus vaikuttaa niin sen laatuun, rakenteeseen, säilyvyyteen, kemialliseen stabiiliuteen kuin reaktiivisuuteenkin [19]. Siksi aineen sisältämän kosteuspitoisuuden tietäminen ja sen luotettava selvittäminen on ensiarvoisen tärkeää.

7 Vesianalyysimenetelmät

7.1 Karl Fischer -titraus laboratorio-olosuhteissa

KF-titraus on analyttinen mittaustekniikka, jota käytetään vesipitoisuuden määrittämiseen kiintoaineista, nesteistä sekä kaasuista, ja se voidaan määrittellä seuraavasti:

Menetelmä, jota käytetään liuokseen liunneen aineen konsentraation mittaamiseen lisäämällä seokseen standardireagenssia, jolla on tunnettu konsentraatio ja jota lisätään tarkka määrä siihen saakka, kunnes reaktion päätepiste on havaittavissa värinmuutoksena tai sähköisenä mittauksena, ja tämän jälkeen lasketaan tuntematon konsentraatio. [20.]

Titraamalla voidaan siis tutkittavan näytteen sisältämä vesimäärä määrittää kemiallisesti lisäämällä joukkoon titrausreagenssia, jonka konsentraatio ja kulutus tiedetään, kunnes reaktion päätepiste saavutetaan.

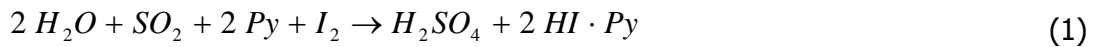
Työhön valittiin kaksi mahdollista vesipitoisuusmenetelmää, volumetrinen ja kulometrinen KF-titraus, joita vertailtiin erilaisin mittauksin toisiinsa. Tarkoituksena oli valita menetelmistä toinen, joka olisi sekä luotettavampi että toistettavampi ja joka siten otettaisiin työn päätyttyä kehiteltynä menetelmänä käyttöön LCF KARTin vesipitoisuuden mittaamisessa.

Menetelmän valintaan vaikuttaa mitattavan näytteen oletettavasti sisältämä vesi, sillä käytännössä volumetrinen menetelmä on tarkoitettu suurempien pitoisuuksien määrittämiseen, jotka sisältävät vettä 0,1–100 %, ja kulometrinen menetelmä taas tätä vähemmän, 0,001–0,1 % vettä sisältävien näytteiden mittaamiseen [20].

7.1.1 Tausta

KFT:n juuret johtavat vuoteen 1935, jolloin saksalainen kemisti Karl Fischer kehitti menetelmän rikkidioksidin vesipitoisuuden määrittämiseksi. Ensimmäiset titrauskokeilut

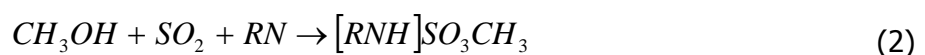
perustuivat samankaltaiseen Bunsen-reaktioon; pyridiinin, rikkidioksidin ja jodin reaktiosta saatiin titrauksen alkuperäinen reaktioyhtälö



Reagenssiseoksen ja siten laaditun reaktioyhtälön Fischer todensi oikeelliseksi lisäämällä seokseen tunnetun määrän vettä, mutta lopetti tämän jälkeen yhtälön muokkaamisen. Kehitetty KFT ei ollut kuitenkaan kovin suosittu vesimääritysmenetelmä laboratorioissa seuraavien vuosikymmenten aikana, sillä menetelmässä oli vaikeaa määrittää reaktion loppupiste, joka tapahtui usein vain silmämääräisesti. Myös myrkyllistä ja erittäin epämiellyttävän hajuista pyridiiniä pidettiin hankalana reagenssina titrauksessa. [21.]

Vuonna 1979 saksalainen Riedel-de Haën-laboratoriokemikaaliyhtiön kemisti Eugen Scholz jatkokehitteli kuitenkin KFT:ta ja vaihtoi haitallisen pyridiinin imidatsoliin, sillä tehdyissä tutkimuksissa oli käynyt ilmi, että pyridiini toimii titrauksessa itse asiassa vain puskurina eikä siten osallistu reaktioon reagoivana komponenttina. Tästä syystä pyridiini voitiin vaihtaa ja Scholzin suorittaminen tutkimusten mukaan se oli korvattavissa täysin hajuttomalla imidatsolilla. Sen etuna oli myös korkeampi emäksisyys, joka kasvattaa reaktionopeutta ja johtaa siten stabiileimpiin reaktion loppupisteisiin. [19,20.]

Tällä titrausreaktiolla päästiin jo parempiin suorituksiin, mutta useat näytteet muodostivat yhä häiritseviä sivureaktioita titrauksessa käytettyjen reagenssien kanssa vääristäen siten titraustulosta. Ongelmana oli myös rasvojen ja öljyjen liukenemattomuus. [20.] Nykyiseen muotoonsa kehityttyään KFT sisältää kaksi toisistaan erotettavaa reaktiota. Näistä ensimmäisessä rikkidioksidi reagoi alkoholin (metanoli) kanssa muodostaen esterin välimuodon, jonka emäs RN (imidatsoli) neutraloi tai puskuroi. Reaktiossa syntyy alkyylisulfiitin välimuoto:



Reaktion toisessa vaiheessa on kyseessä hapetus-pelkistysreaktio, jossa ensimmäisen vaiheen alkyylisulfiitin välimuoto hapettuu jodin sekä näytteen sisältämän veden vaikutuksesta muodostaen alkyylisulfaatin suolan [17]:



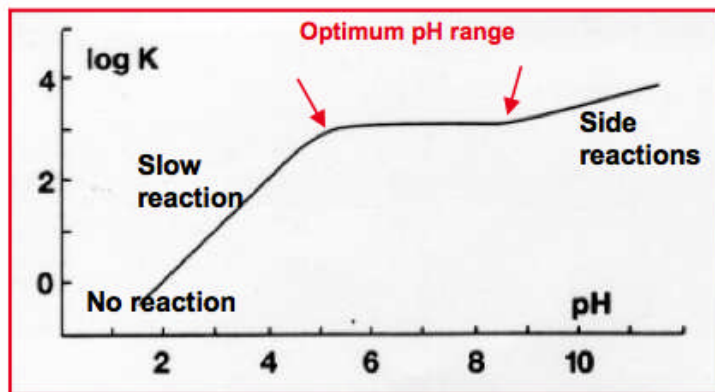
Metanoli toimii siis reagoivana komponenttina, mutta sitä käytetään myös sen hyvien liuot ominaisuuksien vuoksi. Usein rasvojen ja öljyjen analysoinnissa pohjaliuoksessa käytetään näytteen liukenevuuden parantamiseksi metanolin lisänä kloroformia, mutta tällöinkin metanolin osuuden tulee olla vähintään 25 %, mieluiten 50 %, jottei reaktion stoikiometria muutu. [12, s. 21.] Yhtälön 3 mukaan jodin ja veden yhtä suurten moolisuhteiden (1:1) avulla voidaan veden määrä näytteessä laskea, kun tiedetään, kuinka paljon jodia sisältävää titrausreagenssia (titranttia) on reaktion aikana lisätty.

7.1.2 Titrausreaktioon vaikuttavat tekijät

KFT on suora veden määritysmenetelmä, joka on lähestulkoon vedelle spesifinen eikä siten ota mittauksissa huomioon muita haihtuvia komponentteja. Joissain tilanteissa käytettävät gravimetriset vesimääritysmenetelmät taas haihduttavat veden lisäksi myös muut samoissa olosuhteissa haihtuvat aineet ja ottavat ne laskuissa huomioon ollen siten vähemmän tarkkoja määritysmenetelmiä. [22.]

Titrauksessa merkittävä olosuhdetekijä on laboratorion huoneilman sisältämä kosteus, mikä varsinkin kesäisin aiheuttaa ongelmia. Vaikka titrauslaitteisto olisi kuinka hyvin suojattu ympäröivältä ilmankosteudelta, hyvin pienet määrät kosteutta pääsevät lähestulkoon aina titrausastiaan. Tällaista titraukseen vaikuttavaa tekijää kuvaa drift eli taustakosteus, joka on titrausastiaan pääsevän ilmankosteuden määrä tietyssä aikayksikössä. [18.] Laittevalmistajat ilmoittavat usein kullekin titrauslaitteelle hyväksytyyn maksimi-driftiin, jonka alle taustakosteus tulee saada, jottei se vaikuta liikaa näytteen titraamiseen. Suuremmilla drifteillä laite kuivaa pohjaliuosta titrantilla, jotta päästään alle maksimi-driftiin. Tässä työssä käytettävälle volumetriselle titraattorille on driftin ylärajaksi määritetty 20 mg H₂O/min ja kulometriselle 10 mg H₂O/min.

Myös pH:n tiedetään vaikuttavan KFT:een, jossa optimititrausalue on pH:lla 5-7, jolloin reaktio tapahtuu nopeasti ja stoikiometrisesti oikein. Tätä korkeammassa pH-arvoissa esiintyy sivureaktioita, jotka kuluttavat ylimäärin jodia ja vääristävät siten titrauksen lopputulosta. Jos pH on merkittävästi <5, KFT:n reaktiovakio pienenee hidastaen titrausta. [12, s. 22.] Titrauksen pH:n vaikutus on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. pH:n vaikutus KFT:een. [20]

Titrausreaktiota häiritsevät pääasiassa öljytuotteiden ominaisuuksien parantamiseksi lisätyt lisäaineet, jotka reagoivat KF-reagenssien kanssa. Myös öljyn itsessään sisältämät merkaptaanit, sulfidit ja muut rikkiyhdisteet samoin kuin tiosforihapon esteritkin voivat hapettua KFT:n aikana ja kuluttaa siten ylimäärin jodia, joka taas kasvattaa titrauksessa havaittua vesimäärää vääristäen lopputulosta. Tämän ilmiön aiheuttavat myös tietyt näytteen sisältämät aldehydi- ja ketoniryhmät sekä karboksyylihapot. Reaktiota häiritseviä yhdisteitä sisältävät näytteet ovat kuitenkin analysoitavissa KFT:n avulla niin, että solventin liuoskomponentit muutetaan toisenlaiseksi. [12, s. 82, 90, 96, 113.]

Kummallakin tässä työssä verrattavalla KFT:lla on edellä mainittujen yhteisten häiritsevien tekijöiden lisäksi kumpaankin menetelmään erikseen vaikuttavia tekijöitä, mitkä liittyvät tässä yhteydessä lähinnä öljynäytteiden analysointiin.

Volumetrinen KFT

Kondensoituvat sekä hapettavat ja pelkistävät yhdisteet haittaavat volumetristä KFT:sta. Raaka-öljyä titrattaessa yleisimpiä häiritseviä yhdisteitä ovat merkaptaanit ja sulfidit, mutta niiden pitoisuuden ollessa <500 ppm on häirintä merkityksetöntä. [15.]

Kulometrinen KFT

Titrausta häiritsevät yhdisteet ovat pääasiassa öljytuotteisiin lisättäviä lisäaineita.[16]. Tarkempana titrausmenetelmänä kulometrisesti määritettyihin tulosten virheellisyyksiin voivat olla syynä monet seikat kuten näytteen epätarkka lisäys, titrausastian kosteus, ylikäytetyn tai muuten epäsojivien reagenssien käyttö titrauksessa, katodin puoleisten pelkistettyjen aineiden kalvon läpi kulkeutuminen, vettä tuottavien sivureaktioiden esiintyminen sekä likaantuneet elektrodit ja muut instrumenttien viat. [12, s. 33]

Kyseisten virheiden olemassaolo ja titrauslaitteiston toimintakyky voidaan todeta ajamalla laiteella reagenssivalmistajan vesistandardeja, joiden pitoisuudet mittaustarkkuuksineen uunivesititraattorilla ovat 100 ± 20 ppm sekä 1000 ± 40 ppm vettä. Standardien ajaminen on laboratoriossa aikataulutettu kerran viikossa tapahtuvaksi, ja tulokset ovat koko insinööriyön kokeellisen osuuden aikana olleet mittaustarkkuuden rajoissa, joten uunilaitteen sekä titraattorin on voitu todeta toimivan oikein.

7.1.3 Volumetrinen KFT

Mittaustyötä aloitettaessa LCF KARTille oli käytetty vesipitoisuuden määrittämiseen volumetristä ISO10336-menetelmää, joka perustuu suoraan KFT:een. Laboratorion päivittäiset normaalissa laadunvalvonnassaan saamat vesipitoisuustulokset LCF KARTille olivat sijoittuneet välille 200 ppm - 1000 ppm, kun tulosten ylärajana oli ~750 ppm. Vaihteluväli oli ollut suurta samasta näytteestä ajetuissa toistoissa samoin kuin saman päivän aikana kerätyissä rinnakkaisnäytteissäkin.

Menetelmäkuvaus

Volumetrinen KFT on suurempien vesipitoisuuksien näytteille tarkoitettu määritysmenetelmä. Menetelmässä näyte injektoidaan käsin titrausastiaan, jonka sisältämään pohjaliuokseen näyte liukenee. Titranttia, jonka sisältämän jodin pitoisuus tunnetaan tarkasti, syötetään byretillä automaattisesti titrausastiaan, jotta titrausreaktio näytteen sisältämän veden ja jodin välillä voi alkaa. Platinavalmisteinen mittausindikaattorielektrodi määrittää, kuinka paljon ja kuinka kauan jodia sisältävää titranttia syötetään. Elektroodin havaintoihin perustuen byretti lisää titranttia niin kauan kunnes elektrodi huomaa kaiken veden reagoineen, jolloin reaktio on saavuttanut päätepisteensä. [23]. Syötetyn titrantin ja näytteen perusteella laite laskee reaktioyhtälöön 3 perustuen, kuinka paljon vettä (m-%) analysoidussa näytteessä oli:

$$H_2O - \% = \frac{V \cdot f}{m} \cdot 100 \% \quad (4)$$

V on titrantin kulutus määrittämisen aikana [ml]

f on drift [mg/ml]

m on näytteen paino [mg] [24].

Massaprosentit saadaan muunnettua tässä työssä enemmän käytettäviin ppm-yksiköihin kertomalla ne tuhannen kertoimella.

Titrauksen aikana potentiaalissa tapahtuva muutos (mV) mitataan ja siten volumetrinen titraus on toiselta nimitykseltään myös potentiometrillä tasaisella virralla tapahtuvaa titrausta. Reaktion edistyessä potentiometrin luku pienenee äkillisesti polarisoituneesta tilasta usealla sadalla mV:lla ei-polarisoituneeseen tilaan, mutta palaa alkuperäiseen tilaansa sekunneissa. Kun ei-polarisoitunut tila säilyy pidempään, normaalisti yli 30 sekuntia, reaktio on saavuttanut päätepisteensä ja laite ilmoittaa titrauksen lopputuloksen. [24.]

Volumetrinen KFT voidaan toteuttaa kahdella eri tapaa, jotka eroavat toisistaan reagenssien koostumuksissa. Yhden komponentin volumetrisessa titrauksessa titrantti sisältää kaikki titraukseen tarvittavat komponentit, kuten jodin, rikkidioksidin, emäksen

sekä alkoholin, jolloin pohjaliuos on pelkkää kuivaa metanolia. Kahden komponentin tapauksessa titrantissa on vain alkoholipitoinen jodiliuos pohjaliuoksen sisältäessä kaikki muut titrauksen komponentit.

Molemmat volumetriset titraustavat käyttävät imidatsolia emäksenä puskuriliuoksen tavoin, jotta titrausreaktion aikana liuoksessa vallitsisi optimaalinen pH. [17.]

Laitokuvaus ja toimintaperiaate

Volumetrisissa vesimittauksissa käytettiin Mettler Toledon valmistamaa DL31-titraattoria (kuva 4), joka koostuu titranttia säätelevästä byretistä ja titrausastiasta, jossa reaktio tapahtuu. Titrausastiassa on erillinen sauvamagneetti, jonka liikkeen saa aikaan titrausastian alapuolella olevan magneettisekoittimen synnyttämä magneettikenttä. Sauvamagneetin sekoittava liike aiheuttaa vortex-ilmiön astiaan ja edesauttaa siten näytteen liukenemistä pohjaliuokseen. Titrausastian indikaattorielektrodilla havaitaan kulloinenkin astian sisältämä vesipitoisuus ja määritetään, tarvitseeko jodia lisätä ja siten kasvattaa titrantin kulutusta, jotta jodia on vielä saatavilla reagoimaan astiassa läsnä olevan veden kanssa. Kun kaikki vesi on reagoanut, havaitsee elektrodi reaktion päätepisteen. Laitteiston kokoonpanoon kuuluu myös mikroprosessori, joka laskee lopullisen näytteen vesipitoisuuden yhtälön 3 mukaan. [23.]



Kuva 4. Volumetrinen Karl Fischer-titraattori ja reagenssipullot.

Vesimäärityksen reagenssit ovat hygroskooppisia, minkä takia käytettävät reagenssipullot titranttia ja solventtia varten on suojattu molekyyliseuloilla. Siten ympäröivää laboratorion ilmankosteutta ei pääse korvausilman mukana reagenssipulloihin muuttamaan reagenssien ominaisuuksia. Myös käytettyjä reagensseja varten olevaan jätepulloon on lisätty molekyyliseula [24, 25].

7.1.4 Kulometrinen KFT

Vertailumenetelmäksi volumetriselle menetelmälle valittiin kulometrinen KFT ISO12937, joka on ns. uunimenetelmä. Kyseisestä mittausmenetelmästä haluttiin laboratorioon LCF KARTin vesipitoisuuden pääasiallinen määrittäminen menetelmä, sillä ainakin teoriassa kyseinen menetelmä on luotettavampi öljynäytteen vesipitoisuuden analysoimisessa. Öljyn tislauksijakeiden koostumukset vaihtelevat suuresti, mutta kosteuspitoisuus niissä on yleensä hyvin alhainen. Tästä syystä kulometrinen titraus on yleensä suositellumpi menetelmä, sillä se on tarkoitettu pienille vesipitoisuuksille [12, s. 112].

Ennen työn aloitusta laadunvalvontalaboratorion tekemien alkukokeilujen perusteella oli huomattu, että uunimenetelmällä saatiin reilusti pienempiä vesipitoisuuksia LCF KARTille kuin volumetrisellä titrauksella, menetelmien välisten tulosten ollessa vain kymmenysoasia alkuperäisestä menetelmästä. Vaihteluväli oli kulometrisellä titrauksella suhteellisen suurta, vesipitoisuuksien ollessa n. 10–40 ppm, näytteestä ja toistosta riippuen.

Menetelmän periaate

Kulometrisessä titrausmenetelmässä jodi tuotetaan elektrolyysin avulla jodidi-ionista, minkä jälkeen analysoitavan näytteen vesipitoisuus mitataan määrittämällä sen sähkökulutuksen kokonaismäärä, mikä tarvitaan jodin tuottamiseen sen reagoiessa kvantitatiivisesti veden kanssa [24].

Kulometrisessä menetelmässä titrausastiassa on elektrodit, jonka anodin ja katodin erottaa toisistaan keraaminen kalvo. Anodin puolella on rikkidioksidiä, jodidia ja imidatsolia sisältävää liuosta, joita tarvitaan kemialliseen reaktioon. Metanolia tai etanolia käytetään pohjaliuoksena. Reaktion tarvitsema jodi muodostetaan sähkökemiallisesti jodidista reaktioyhtälön 5 mukaisesti:



Näytteen sisältämä vesi reagoi jodin kanssa, ja kun vettä ei enää ole reaktiota varten saatavilla, havaitaan se kaksoisplatina-indikaattorielektrodeilla. Tällöin titraus on saavuttanut päätepisteensä. [18, 27.] Titraattori määrittää titratun veden pitoisuuden mittaamalla jodin muodostamiseen kuluneen kokonaisvirran Q yhtälön 6 perusteella

$$Q = 1 C = 1 A \cdot 1 s, \quad (6)$$

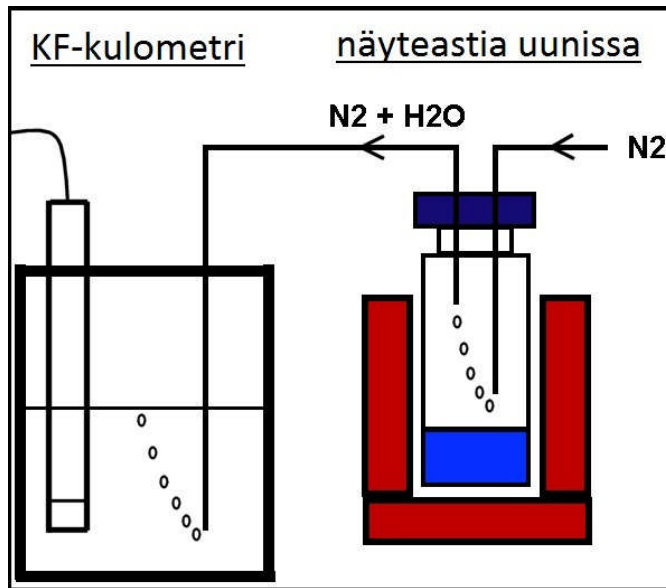
jossa C (coulomb) on sähkövaraus, joka kuvaa yhden ampeerin (A) kuljetukseen tarvittavaa varausta sekunnin (s) kuluessa [26].

Laitokuvaus ja toimintaperiaate

Uunimenetelmässä käytetään kulometrisen KF-titraattorin lisäksi Metrohmin 874 Oven Sample Processor -uunilaitetta, joka mahdollistaa analysoinnin suorituksen automaattisesti sekä näytteen lämmityksen titrauksen yhteydessä. Kyseisellä titraattorin ja uunilaitteen yhdistelmällä voidaan ajaa näytteitä, jotka ovat niukkaliukoisia ja joista kosteus vapautuu vain korkeammissa lämpötiloissa tai jotka sisältävät titrausta häiritseviä komponentteja. [27.]

Laitekokoonpanossa on myös Metrohmin 801 Stirrer -magneettisekoitin, minkä päällä sijaitsee elektrodien ja sauvamagneetin sisältävä titrausastia. Elektrodeista erotetaan kalvolla kaksi platinaelektrodia, anodi ja katodi, mitkä johtavat virtaa kennon läpi synnyttäen titrausreaktion tarvittavaa jodia anodille. Jodi reagoi näytteen sisältämän veden kanssa reaktioyhtälön 3 mukaisesti. Platinainen indikaattorielektrodi taas tarkkailee, kuinka kauan jodia tarvitsee tuottaa, ts. kuinka kauan vettä on saatavilla reaktioon jodin kanssa. Tämä tapahtuu elektrodissa voltammetrisesti "haistelemalla" veden läsnäoloa, minkä seurauksena jodin tuotanto jatkuu niin kauan kunnes kaikki näytteen vesi on reagoinut ja reaktion päätepiste saavutetaan. Titrauksen suoritukseen kuluneesta ajasta sekä sitä vastaavasta kokonaisvirrankulutuksesta yhtälön 6 mukaan laite laskee titratun näytteen vesipitoisuuden, kun tiedetään veden ja jodin reagoivan stoikiometrisesti 1:1 reaktioyhtälön 3 mukaisesti. [23.]

Uunilaite koostuu pyörivästä näytetarjottimesta, jossa on numeroidut näytepaikat 1-35. Näytetarjottimeen asetettavat näytteet punnitaan pieniin (6 ml) lasisiin vial-pulloihin ja suljetaan tiukasti kumisilla/alumiinisilla septumikorkeilla. Uunilaitteen kaksoisneula lävistää septumikorkin ja työntyy lähes vial-pullon pohjaan saakka ylettyen siten näytepinnan alapuolella, jolloin laite voi syöttää näytteeseen kuljetinkaasuna toimivaa typpeä. Samaan aikaan laite siirtää vial-pullon laitteiston uunin blockiin, jossa näyte lämmitetään haluttuun lämpötilaan. Typpeä syötetään näytteen läpi kuplittaen, ja vapautuva vesihöyry kuljetetaan titrausastiaan, jolloin veden reagoiminen ja titraus voivat alkaa. [23.] Näytteen sisältämän veden kulkeutuminen on esitetty kuvassa 5.



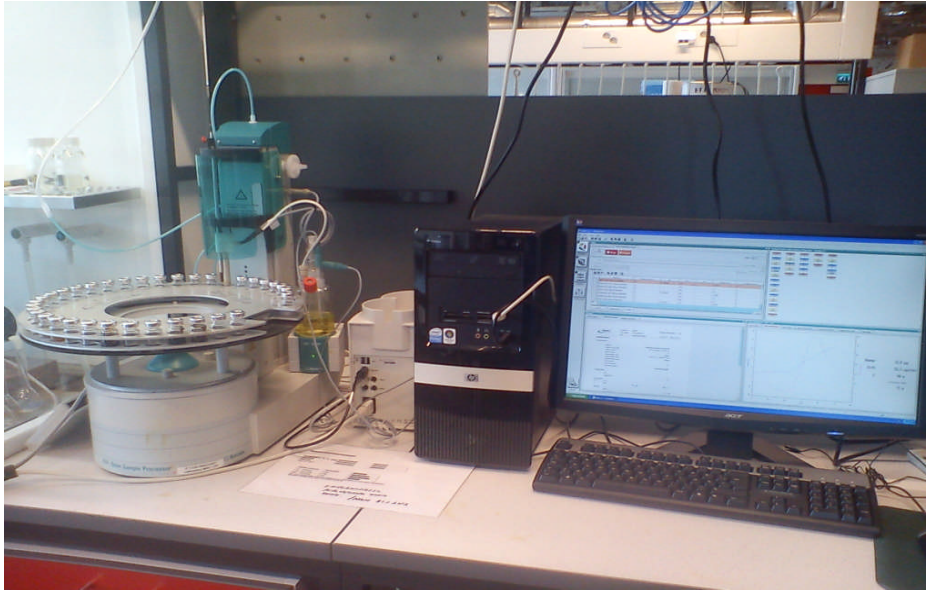
Kuva 5. Veden kulkeutuminen titrattavaksi. (Metrohm)

Uunilaitteella varustettu kulometrinen titrausmenetelmä on vain vedelle spesifinen eikä titrausastiaan siirry siten muuta kuin vettä titrattavaksi, sillä näyte pysyy koko titrauksen ajan suljetussa vial-pullossa. Tästä syystä astia ja muu laitteisto ei pääse kontaminoitumaan näytteestä toisin kuin volumetrisessä tai ilman uunilaitetta toimivassa kulometrisessä menetelmässä. [23.] Myöskään sivureaktioita ei pääse syntymään, koska näyte ei itse reagoi titrausreagenssin kanssa. Uunilaitteen ja kulometrisen titraattorin yhdistäminen myös säästää prosessissa käytettävien reagenssien kulutuksessa, sillä titrausastian liuokset kestävät kymmeniä mittauksia, kun liuoksia ei jouduta uusimaan niin useasti, kun titrattavana on vain vettä. [18.] Uunilaitteen ominaisuuksia on kerätty taulukkoon 2.

Taulukko 2. 874 Oven Sample Processorin ominaisuuksia. [28, s. 42]

lämpötilakapasiteetti	+50..+250 °C
mittaustarkkuus	±3 °C
lämmitysnopeus	15 °C/min (+80..+180 °C)
jäähdytysnopeus	9 °C/min (+80..+180 °C)

Solventin hygroskooppisen luonteen vuoksi titrausastia suojataan ympäröivältä ilmakehältä useimmiten molekyyliseulalla [24].

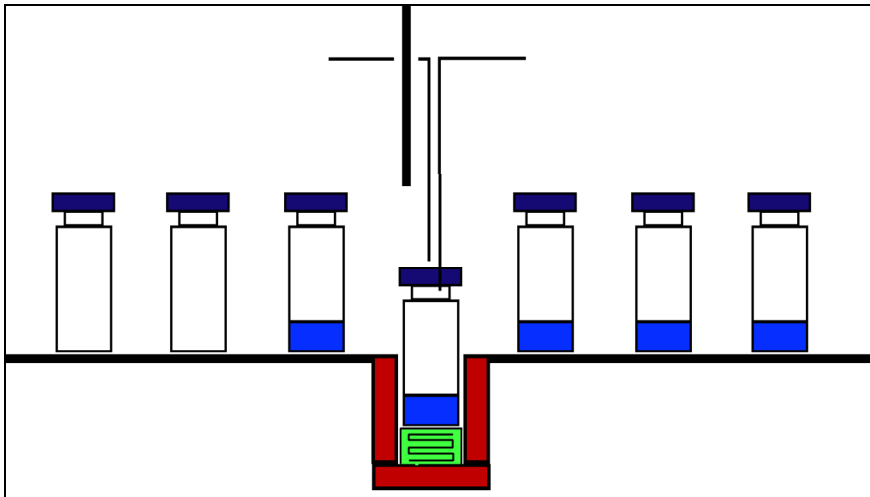


Kuva 6. Uunimenetelmän laitteistokokoonpano.

Laitekokoonpanoon kuuluu uunilaitteen sekä kulometrisen KF-titraattorin lisäksi myös PC:lle asennettava Metrohmin titrausohjelmisto Tiamo, jonka avulla titraukset voidaan automatisoida. Koko laitteistokokoonpano sisältäen uunilaitteen, titraattorin sekä titrausohjelmiston PC:n on esitettyä kuvassa 6.

Näytteiden ajaminen

Koska myös laboratorion huoneilma sisältää aina ilmankosteutta, saattaa sitä olla kondensoituneena käytettävien vial-pullojen sekä septumi-korkkien pintaan. Tämä ilmankosteus tulee siksi ottaa mittauksissa huomioon ja aina ennen päivän ensimmäisten näytteiden ajoa suorittaa laitteella nollanäytteiden eli tyhjien septumikorkillisten vial-pullojen ajo. Niiden sisältämän ns. lähtötasokosteuden laite vähentää varsinaisten näytteiden vesipitoisuuksista. Nollia asetetaan kahdesta neljään kappaletta näytetarjottimen numeroiduille paikoille 1-2(4) ja paikasta numero 3-5 lähtien voidaan ladata varsinaiset näytteet. Nollien ja näytteiden kuljetus uunin blockiin nähden on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Nollien ja näytteiden kuljetus. (Metrohm)

Nollien ajolämpötilat riippuvat hyvin pitkälti ajettavista näytteistä, sillä kyseiset nollat tulee ajaa aina samassa määrittyslämpötilassa kuin niitä seuraavat näytteetkin. Yleensä öljy- ja rasvanäytteille käytetään 140 °C:n lämpötilaa, mutta jos toisenlaisia näytteitä ajetaan muussa lämpötilassa, vaatii tämä uusien nollien ajon näytteen kanssa samassa lämpötilassa, koska lämpötilan muutos vaikuttaa titraustulokseen.

Nollien ja näytteiden lisäksi näytetarjottimen Condition Position -paikkaan asetetaan myös yksi tyhjä ja suljettu vial-pullo, jossa injektioneulan toimivuus tarkistetaan [28, s. 35]. Neula käy Cond. Pos. -paikassa aina ennen jokaista nollaa/näytettä.

Kun näytetarjotin on ladattu nollanäytteillä ja varsinaisilla näytteillä, tulee näytteiden tiedot sekä valittu titrausmenetelmä syöttää Tiamo-ohjelman Workplace-osioon, jossa kunkin ajon ominaisuudet määritetään käsin syöttämällä. Workplace sisältää kunkin näytepaikan 1-35, joiden kohdalle kirjataan näytetarjottimeen ladattujen näytteiden tarkemmat tiedot kuten mittausmenetelmä, määrittyslämpötila, punnitustulos ja näytteen nimi titraustuloksen myöhempää tunnistusta varten. Nollilla punnitustulokseksi kirjataan aina 1,0 g. Nollien ja näytteiden titrausmenetelmät riippuvat kulloisestakin määrittyslämpötilasta, eli esimerkiksi 140 °C:ssa ajettavan nollanäytteen kohdalle titrausmenetelmäksi ohjelmaan kirjataan "Nollanäyte 140 °C". Kyseistä nollaa vastaavaksi näytteen titrausmenetelmäksi taas kirjataan tässä tapauksessa "Näyte 140 °C". Nollien ja näytteiden tietojen syöttämisen jälkeen laite voidaan käynnistää ohjelmasta käsin, minkä jälkeen laite ajaa kunkin näytteen vuorollaan automaattisesti. Ohjelma kerää ajettujen titrausten tulokset Tiamon

Database-osioon, josta kustakin ajosta saadaan esiin myös tarkempia tietoja kuten titrauksen kestoja ja laitteen piirtämiä titrauskäyriä, jotka helpottavat numeerisen tuloksen luotettavuuden tulkintaa.

7.2 Online-analysointi

KFT:a käytetään jo sujuvasti laboratorioissa, mutta tämän analysointitavan varjopuolena on näytteenotosta analysointiin kuluva aika. Toimintaa voidaan kuitenkin tehostaa automatisoimalla titrausanalyysi itse prosessiympäristöön, mikä samalla lyhentää toimituksen vasteaikaa sekä estää näytteen huonontumista ennen laboratorion suorittamaa analyysiä. [29.] Online-analysoinnilla operointi pystyykin reagoimaan laatumuutoksiin nopeammin, mikä normaalissa laboratorioanalysoinnissa vie usein ylimääräistä ja turhaa aikaa esimerkiksi näytteen kuljetuksen vuoksi. Tutkimusten mukaan myös näytteessä tapahtuva kosteuden haihtuminen voitaisiin välttää tekemällä vesianalyysi mahdollisimman pian prosessista keräämisen jälkeen, jolloin saataisiin tarkin reaaliaikainen mittaustulos aikaiseksi [30].

Prosessiin sijoitettava vesipitoisuuden mittaaminen online tapahtuu ohjelmiston avulla, jolloin näyte johdetaan suoraan prosessivirrasta analysaattoriin ja analysointitulokset järjestelmään. Ajo-ohjelmisto myös validoi tulokset ja hälyttää raja-arvojen ylityksistä, kalibroi systeemin sekä puhdistaa näytteenottolaitteiston, mittaustastian ja anturit. [31.] Prosessissa esimerkiksi öljyvirran vesipitoisuus voidaan määrittää kahdella erityyppisellä analysaattorilla. Tällainen on esimerkiksi Metrohmin ADI 2016 Titrolyzer, joka on vain veden titraukseen tarkoitettu ja siten yhden menetelmän laite, jonka toiminta perustuu potentiometriseen titraukseen. Vesipitoisuus voidaan sen avulla asettaa määritettäväksi automaattisesti joko tietyin aikaväleihin tai driftin mukaan. [32.] Toinen tapa mitata vesipitoisuus prosessissa onnistuu esimerkiksi Metrohmin ADI 2040 Process Analyzer -laitteella, joka on tarkoitettu useamman parametrin määrittämiseen, joita ovat veden lisäksi muun muassa lämpöarvo, johtokyky sekä pH-arvo. [31.]

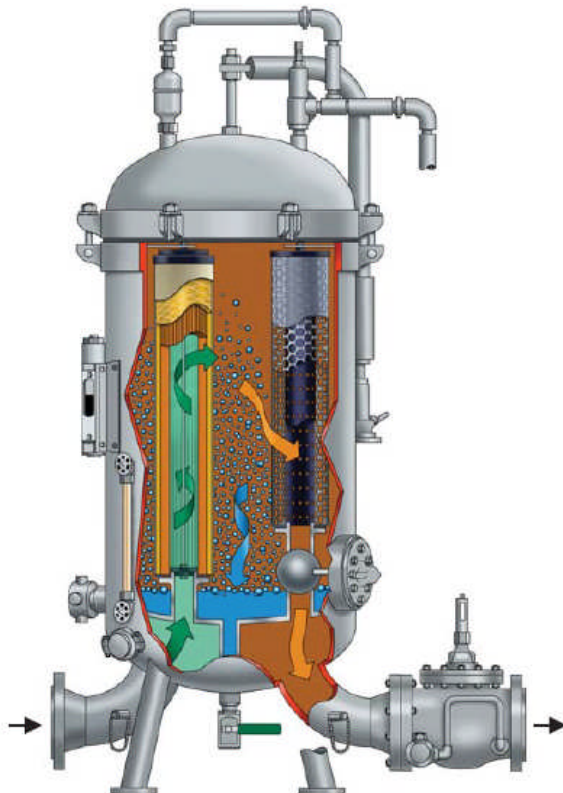
Joissain tapauksissa prosessiin sijoitettava vesipitoisuuden mittaaminen voidaan KFT:n sijaan tehdä myös infrapunaspektroskopiolla (FTIR), joka on sovellettavissa esimerkiksi

mineraalipohjaisten öljyjen veden määrittämiseen pitoisuusalueella 50–50000 ppm. Menetelmänä sen on kerrottu olevan yhtä tarkka ja luotettava kuin perinteisempi KFT.
[30.]

8 Teollinen sovellus

VAC:n tyhjötislauskolonnin yhteyteen oltiin insinööriyön aikana hankkimassa Neste Oilin toimesta öljy-vesierotinta eli ts. öljyn kuivainta, jotta LCF KARTin laatu pystyttäisiin pitämään tasaisena. Hankinta saatiin kuitenkin työn aikana vasta valmisteluasteelle, joten tässä työssä erotinsovellus esitetään vain teoriassa.

Öljy-vesierottimeksi oltiin valitsemassa PecoFacetin valmistamaa VCS-sarjan (engl. Vertical Coalescer Separator) jatkuvatoimista vertikaalista erottimen koteloa (kuva 8), johon sisälle asennetaan kaksi erotinpatruunaa, joissa varsinainen erotusprosessi tapahtuu. Erotin on mekaaninen prosessilaitte, jonka pääasiallinen tehtävä on suodattaa kiintoaineita ja erottaa kaksi toisiinsa liukenematonta nestettä. Laitteen yleisimpiä sovelluksia ovat veden ja erilaisten öljyjen erottaminen toisistaan, mihin tarkoitukseen kyseinen kuivain ennen vakuumikolonnia on tarkoitettu sijoittaakin.



Kuva 8. Erotinkotelo ja -patruunat. [35]

Kolonnein syötettävän öljyn halutaan sisältävän mahdollisimman vähän vettä, koska sen tiedetään häiritsevän tislausprosessia. Yleensä kyseisiä erottimia käytetään mm.

petrokemian laitoksilla, jalostamoilla, voimalaitoksilla sekä myös muilla tuotantolaitoksilla. Kuivainkotelo on valmistettu hiiliteräksestä. Koteloksi oli kaavailtu mallia VCS-443–328, jolloin sen sylinterin halkaisija olisi 560 mm ja korkeus 1890 mm. [33.]

Erottimen valintakriteereihin vaikuttavat tulevaisuuden tarpeet, sillä ali- tai marginaalimitoitettu erotinkotelo ei välttämättä anna mahdollisuutta päivittää erotinta tulevien vaatimusten mukaan. Tästä syystä erotinta hankittaessa on ehkä kannattavampaa tehdä sijoitus kookkaampaan erotinkoteloon, joka on tulevaisuudessa päivitettävissä tehokkaammaksi. Näin laitteen suorituskykyä saadaan parannettua kustannustehokkaammin kuin hankkimalla aina uusi ajanmukainen laite prosessiin. [34.]

8.1 Toimintaperiaate

Erotusprosessi on kaksivaiheinen. Ensin erotettavaa öljyä pumpataan alipaineessa sisäänmenopesän kautta ensimmäiseen erotuspatruunaan, jossa se virtaa turbulenttisesti ylöspäin sisältä ulos -periaatteella. Patruunan erikoiskehitys kokoonpano mahdollistaa pienten kiintoainepartikkelien pidättämisen alle 1 μm :iin, jolloin pienet vesipisarot yhdistyvät suuremmiksi ja siten painavammiksi, jolloin ne putoavat gravitaatiovoiman vaikutuksesta laitteen pohjalla olevaan hukkasäiliöön. Näin puhdistettu öljy jatkaa virtaamistaan toisen vaiheen patruunaan ja siellä alaspäin ulkoa sisälle -periaatteella. Toisen vaiheen erotuspatruunat pidättävät vielä viimeisetkin vesijäänteet öljystä, jolloin kotelon ulosmenon kautta eteenpäin prosessissa siirtyy mahdollisimman ”kuivaa” öljyä. [35].

8.2 Erotuspatruunat

VCS-erottimen erotuspatruunoissa käytetään ensimmäisenä Facet Internationalin NP185-erotinpatruunaa. Se koostuu keski- ja väliputkista, joita kiertää kerros hienoa

lasikuitua ja kaksi kerrosta karkeaa lasikuitua sidottuina PVC-verkolla. Kokoonpanoa peittää patruunan ulkopuolelta ruostumattomasta teräksestä valmistettu suoja. [36]

Eroittimen toisessa vaiheessa tapahtuvaan jatkoerotukseen käytetään PecoFacetin CC-U5-2DP-sarjan patruunaa, joka on suunniteltu erottamaan öljystä irtovesi sekä sitoutunut vesi, joten sen käyttäminen kaksivaiheisen erotusprosessin toisessa vaiheessa parantaa huomattavasti erotustehokkuutta. Kyseinen patruuna muodostuu yhdestä lasikuituputkesta, ruostumattomasta teräksestä valmistetuista metallikomponenteista sekä asbestivapaista tiivisteistä. [37.]

Taulukkoon 3 on koottu erotuspatruunoiden ominaisuuksia.

Taulukko 3. Erotuspatruunoiden ominaisuuksia. [36, 37]

	NP-185-patruuna	CC-U5-2DP
Operointilämpötila	-40 °C...+180 °C	Max. 149 °C
Virtauksen suunta	Sisältä ulos	Ulkoa sisään
Ulkohalkaisija	152,4 mm	152 mm
Sisähalkaisija	88,9 mm	89 mm
Erotusaste	5 µm	Kiintoaineet 10 µm vedenpoisto >10 ppm

9 Mittausten tilastollinen analysointi

Työn tulosten tilastollinen käsittely tehtiin keskiarvojen sekä keskihajontojen lisäksi käyttämällä Excelin regressioanalyysiä. Kyseisellä analyysityökalulla voidaan kuvata selitettävän eli vastemuuttujan ja siihen vaikuttavien selittävien muuttujien tilastollista riippuvuutta toisistaan sekä tehdä ennustuksia selitettävän muuttujan arvosta tilastollisen mallin eli regressiomallin avulla. Mallilla siis selitetään selitettävän muuttujan havaittujen arvojen vaihtelu joidenkin selittävien muuttujien arvojen vaihtelun avulla. [38]. Regressioanalyysi kuuluu lineaarisiin malleihin, joissa selitettävä muuttuja ilmaistaan muiden selittävien muuttujien lineaarisena funktiona:

$$y_i = \beta_1 x_{i1} + \dots + \beta_K x_{iK} + u_i \quad (7)$$

y_i on selitettävä muuttuja

x_{i1}, \dots, x_{iK} ovat selittäviä muuttujia

u_i on mallin virhe eli residuaali

Analyysin tavoitteena on määrittää tuntemattomien parametrien β_1, \dots, β_K estimaatit, jotka osoittavat, kuinka muutos yhdessä selittävässä muuttujassa vaikuttaa selitettävään muuttujaan. [39].

10 Mittausten suoritus

10.1 Johdanto

Työssä vertailtaville titrausmenetelmille eli sen hetkiseen käytössä olleelle volumetriselle vedenmääritysmenetelmälle sekä uudelle vertailuun otetulle kulometriselle menetelmälle oli työn alkaessa tarkoitus tehdä samat tutkimusmittaukset, jotta voitaisiin luotettavasti päätyä jompaankumpaan menetelmään parempana vaihtoehtona ja edelleen kehittää valittua menetelmää juuri LCF KART -näytteelle sopivaksi. Tämä oli tarkoitus tehdä ottamalla selvillä näytteen mahdollisimman tarkka vesipitoisuus eri mittauksin. Pitoisuus oli volumetrisella menetelmällä ollut satoja miljoonasosia (ppm) ja kulometrisellä menetelmällä aina <100 ppm. Menetelmistä tiedettiin alussa ainoastaan se, että kulometrinen menetelmä oli ainakin teoriassa luotettavampi mittaussuunnitelma, sillä siinä määritys on vedelle spesifinen, eikä siten muita haihtuvia komponentteja oteta huomioon lopputuloksessa. Käytössä olleesta volumetrisestä menetelmästä taas ei tiedetty, mittaako menetelmä muutakin kuin pelkkää vettä ja tapahtuuko titrausastiaan injektoidun näytteen vaikutuksesta muitakin reaktioita, jotka vaikuttavat siten suurehkoon lopputulokseen.

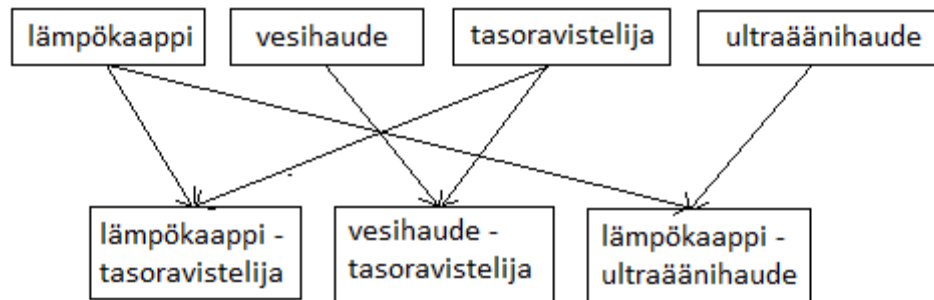
Mittausten ensimmäisessä vaiheessa oli tavoitteena saada esiin jonkinlainen ero menetelmien luotettavuuden ja toistettavuuden välille, minkä pohjalta menetelmävalinta ja kyseisen menetelmän kehitys voitaisiin aloittaa. Menetelmien vertailemiseksi tehtiin pääasiassa perustitrauksia erilaisin esikäsittelyin sekä tunnetun vesimäärän lisäyksiä.

10.2 Esikäsittelyn ja menetelmän valinta

10.2.1 Yleistä

Ensimmäisissä menetelmän valintaan johtavissa mittauksissa tutkittiin eri esikäsittelytapojen vaikutuksia vesipitoisuuksiin ja mitattiin tunnetulla vesimäärällä saatuja pitoisuuksia. Näytteen ensimmäisenä esikäsittelynä sulatukseksi järjestettiin

kaksi vaihtoehtoa, sulatus lämpökaapissa tai vesihauteessa. Toinen esikäsittelyvaihe piti sisällään näytteen homogenisoinnin sekoittamalla näyte tasalaatuiseksi joko mekaanisella tasoravistimella tai ultraäänihauuteessa. Työn ensimmäinen selvityskohta oli päättää näytteelle sopiva esikäsittely, joka ei liikaa vaikuttaisi varsinaisiin vesipitoisuuden määrittäisiin. Siten kehitettiin näytteelle kuvan 9 mukaiset esikäsittelyparit.



Kuva 9. Esikäsittelyparit.

Kuten jo aiemmin todettu (ks. luku 5.2), yksi esikäsittelypareista jätettiin vaihtoehtoista pois, sillä sen aavisteltiin olevan jo pelkästään huonokuntoisen ultraäänihauuteen vuoksi hylättävä. Tämän lisäksi vesihauuteen arveltiin kasvattavan näytepullon sisältämää kosteuspitoisuutta, mikä vahvisti entisestään vesihauute-ultraääniparin poisjättämistä esikäsittelypareista. Myös toinen ultraäänihauuteen sisältämä esikäsittelypari lämpökaappi-ultraääni oli työn alkaessa harkintalistalla ja jätettiin ensimmäisten analyysien jälkeen pois vaihtoehtoista, mutta tämän esikäsittelyparin tapaan esikäsittelyistä näytteistä ehdittiin ajamaan silti kaksi, ja nämä tulokset on otettu mukaan tuloksiin.

10.2.2 Alinäytteet

Koko työn mittausosa suoritettiin pääasiassa jakamalla alkuperäinen prosessista saapunut 1 litran lasinen näytepullo näytteen esikäsittelyn jälkeen useampaan alinäytteeseen, jolloin 1 litran näytepullosta saatiin siten noin yhdeksän kappaletta 100 ml:n alinäytteitä, kun näytteenotossa oli otettu huomioon näytepulloon jätettävä

kaasutyyny. Alinäytteiden käytöllä haluttiin vähentää tarvetta sulattaa ja aukoa yhtä ja samaa näytepulloa liian usein, minkä arveltiin voivan vaikuttaa näytteen kosteuspitoisuuteen ja siten titrauksen lopputulokseen, jos näyte on hygroskooppista. Tästä syystä otettiin työn alussa käyttöön alinäytteet, joita sulatettiin analyysejä varten aina yksi kerrallaan, ja joista näytteen pipetointi tapahtui. Alinäytteiden käyttäminen pakotti kuitenkin kiinnittämään entistä enemmän huomiota alkuperäisen 1 litran näytteen mahdollisimman hyvään homogenisointiin esikäsittelyn aikana, jotta jokainen samasta 1 litran näytepullosta jaettu alinäyte olisi koostumukseltaan muiden kaltainen. Alinäytepulloja ravisteltiin työn aikana alkuperäisestä 1 litran näytepullosta poiketen käsin ennen pipetointia, sillä sekoittaminen tällä tavalla oli nopeampaa, tehokkaampaa ja kokonaisvaltaisempaa kuin yhteen suuntaan sekoittavan tasoravistimen liike. Suuremmalle näytepullelle pidettiin edelleen silti tasoravistinta parempana vaihtoehtona, koska pullo oli raskaampi käsitellä suuremman näytemäärän vuoksi.

10.2.3 Menetelmävertailut ja kehityskohteet

Mittaukset aloitettiin tekemällä vertailua tutkittujen menetelmien välillä. Tämä tapahtui tutkimalla eri esikäsittelyillä aikaansaatuja vesipitoisuuksia, kun kuhunkin LCF KART -näytteeseen on lisätty tunnettu määrä vettä. Tunnettu vesilisäysmäärä määritettiin lisäysvaiheessa punnitsemalla näytettä n. 60–70 g 100 ml:n lasipulloon vaa’an tarkkuudella (0,1 mg) kilogrammoina ja lisäämällä pari tippaa tislattua vettä pasteurpipetillä punniten vesimäärä milligrammoina. Lisätyn veden paino suhteessa näytteen painoon antoi tulokseksi vesipitoisuuden näytteessä yksikössä mg/kg, mikä on sama kuin tässä työssä käytettävä ppm-yksikkö (10^{-6}).

Ennen varsinaisten mittausten aloittamista mietittiin mahdollisia kehitysvaihtoehtoja kummallekin menetelmälle. Volumetriseen menetelmään oli vaihtoehtoina tehdä pohjaliuoksen koostumuksen muutoksia nykyisestä ksyleenin ja Hydranal Solventin seoksesta esimerkiksi vaihtamalla seossuhteita ja/tai lisäämällä seokseen kolmantena komponenttina tolueenia. Myös pohjaliuoksen lämmittämistä esitettiin, kun tiedettiin LCF KARTin olevan juoksevaa +70 °C:ssa ja näytteen arvioitiin liukenevan paremmin pohjaliuokseen juoksevassa muodossa, sillä sellaisenaan näyte ehti alkaa jähmettyä

injektoruiskussa ennen sen lisäämistä titrausastiaan. Lisäksi näytteen laimentamista 1:1 ksyleeniin ehdotettiin, jotta näytteestä saataisiin tällä tavalla juoksevampaa ja se olisi helpommin injektoitavissa.

Kulometrisen menetelmän kehitykseen tiedettiin olevan vaihtoehtona periaatteessa vain oikean lämpötilan, ts. optimilämpötilan etsiminen, sillä muiden parametrien muuttaminen kyseiselle laitteelle ei ole laitevalmistajan mukaan tarpeen. Siten esimerkiksi titrausastian pohjaliuoksen muuttaminen kulometrisessä menetelmässä oli poissuljettu. Myös kantajakaasun eli typen virtaus oli asetettu jo aiemmin laitteen käyttöönoton yhteydessä laitteelle sopivaksi. Pelkän oikean lämpötilan etsiminen on siten myös jatkossa normaalin laboratoriotyöskentelyn kannalta helpompaa, sillä kunkin näytteen ajon määritys tapahtuu ajo-ohjelmasta käsin valitsemalla helposti vain haluttu ajolämpötila. Muihin parametreihin ei siten ole uunilaitteella tässä työssä tarkoitus puuttua.

Työn mittausosion aikana päätettiin myös tehdä seurantana menetelmien välistä vertailua kaksi kertaa viikossa aikataulutetuille eli LIMS-analyysitulostietojärjestelmään syötetyille näytteille. Tämä tarkoitti käytännössä sitä, että laadunvalvontalaboratorio suoritti LCF KART -näytteestä omat analyysinsä, jotka sisälsivät volumetrisen KF-titrauksen ja samasta näytepullosta ajettiin viimeisenä analyysinä kulometrinen KF-titraustulos. Analysointi suoritettiin uunilaitteella kolmen toistoin, joista kullekin näytepullolle laskettiin vesipitoisuuden keskiarvo. Aikataulutettujen näytteiden lisäksi muutama vesilisäysnäyte analysoitiin FTIR-menetelmällä, koska haluttiin tietää, saisiko kyseisellä menetelmällä määritettyä näytteen sisältämän vesimäärän ja kuinka tarkasti teoreettiseen veteen nähden. Ensimmäisten mittausten jälkeen oli tosin huomattavissa, ettei FTIR soveltunut LCF KARTin vesipitoisuuden määrittämiseen, sillä menetelmällä ei saatu vettä luotettavasti esiin.

10.2.4 Analysointi volumetrisella KF-titraattorilla

Näytettä pipetoitiin 5 ml:n ruiskuun n. 1,5 ml ja määrä punnittiin. Seuraavaksi näytettä injektoitiin titrausastiaan n. 1 ml ja ruisku asetettiin takaisin punnittavaksi, jolloin vaa'alla saatiin määritettyä injektoidun näytteen negatiivinen paino, joka kuitattiin

titraattorista käsin ja aloitettiin titraus. Titraattori muuttaa syötetyn näytteen painon positiiviseksi, mutta varsinaisella määrällä ei titrauksessa ole suurta merkitystä, sillä titraattori laskee kulloisenkin näytteen massan perusteella veden määrän. Massan tarkkuus (0,1 mg) tosin on tärkeää lopputuloksen luotettavuuden kannalta.

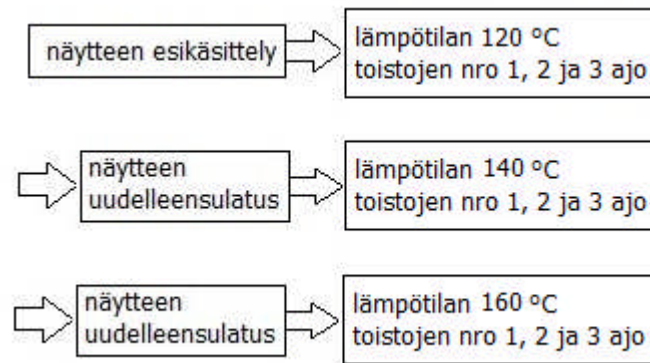
10.2.5 Analysointi kulometrisella KF-titraattorilla

Kulometrisellä uunititraattorilla näytettä punnittiin lasiseen 6 ml:n vial-kippoon pasteur-pipetillä n. 2,0 g:n verran. Tähän määrään on päädytty laadunvalvontalaboratoriossa useilla muillakin öljynäytteillä, sillä tämän verran näytettä riittää laitteen neulalle sen ulottumiseen näytepinnan alapuolelle ja toisaalta myös pitämään titrausajan kohtuullisena. Suuri näytemäärä kasvattaa ajoaikaa volumetrisen menetelmän tavoin, kun vettä on enemmän läsnä titrattavaksi. Tälläkään menetelmällä silti näytteen painolla ei ole suurta merkitystä, sillä laite ottaa kulloisenkin syötetyn massan titrauksen lopputuloksessa huomioon. Punnitustulos tulee uunilaitteella syöttää manuaalisesti ajo-ohjelmaan (Tiamo) mahdollisimman tarkasti vaa'an tarkkuudella 0,1 mg. Tarkan punnitustuloksen jälkeen vial-kippo suljetaan alumiinireunusteisella kumiseptumikorkilla käyttäen apuna pihtejä, jotka sulkevat korkin tiiviiksi. Suljettu vial-kippo asetetaan tyhjien vial-kippojen (nollien) perään uunilaitteen näytetarjottimeen paikasta nro 4 lähtien. Nollien sekä muiden näytteiden ja/tai muiden lämpötilojen tarjottimelle lataamisen jälkeen laite voitiin käynnistää ajo-ohjelmasta. Kiireisempien näyteajojen tapauksessa laite voitiin kuitenkin käynnistää heti nollien lataamisen jälkeen ja laitteen jo ajaessa niitä punnita vasta varsinaiset näytteet ja syöttää niiden tiedot ajo-ohjelmaan.

Lämpötilamittaukset +90..+200 °C:ssa

Koska LCF KARTille sopivasta lämpötilasta ei ollut menetelmäkehitystä aloitettaessa tietoa, lähdettiin optimilämpötilaa etsimään laajemmalla alueella lämpötilaväliltä +90..+200 °C. Lämpötilakokeilujen mittausjärjestyksellä päädyttiin määrittämään kukin lämpötila ja sen kaikki kolme toistoa aina ensin suoraan, ennen kuin näyte sulatettiin lämpökaapissa uudelleen juoksevaksi, minkä jälkeen jatkettiin seuraavien lämpötila-ajojen analysointeja. Tätä mittausjärjestystä pidettiin työn alkaessa yksinkertaisimpana

suorittaa. Uusi ajo uunilaitteella aloitettiin asettamalla näytetarjottimen paikkoihin 1–3 normaalisti nollanäytteet lämpötilassa 90 °C, paikoille 4–6 varsinaisen näytteen ajo lämpötilassa 90 °C, paikoille 7–9 nollanäytteet lämpötilassa 100 °C ja paikoille 10–12 näytteen ajo 100 °C:ssa jne. Kyseistä välilämmityksillä tapahtuvaa analysoinnin ajojärjestystä on havainnollistettu kuvassa 10.



Kuva 10. Ajojärjestys lämpötiloittain näytteen välilämmityksin.

Uunilaitteen ajo-ohjelma piirtää jokaisen määrittämisen aikana titrauskäyrää, mikä auttaa joissain tapauksissa tulosten tulkinnassa. Esimerkiksi loiva käyrä merkitsee yleensä liian matalaa määrityslämpötilaa kyseiselle näytteelle, ja käyrän tulisikin olla melko jyrkkä, josta voitaisiin paremmin nähdä hetki, jolloin näytteen sisältämän veden titraantuminen vähenee merkittävästi titrauksen aikana. Titrauksen tulisi tapahtua myös ajallisesti kohtuullisessa 3–10 minuutissa, minkä toteutuminen voidaan todeta käyrän avulla. Veden tulisi siis titraantua mahdollisimman pian ajon alussa ja käyrän olla suhteellisen jyrkkä titrauksen kokonaiskeston ollessa maksimissaan 10 minuuttia.

Ajo-ohjelman piirtämissä titrauskäyrissä vasemmalla y-akselilla on titratun veden määrä sinisellä (μg) sekä oikealla drift punaisella ($\mu\text{g}/\text{min}$) eli laitteiston taustakosteus ja x-akselilla titraukseen kulunut aika (s). Esimerkkejä titrauskäyristä on liitteissä 3–7 ja 10.

Vesipitoisuusmittaukset kolmessa eri lämpötilassa

Tutkimuksia jatkettiin mittaamalla LCF KARTin vesipitoisuuksia valituissa kolmessa tähän mennessä parhaimpia tuloksia antaneissa lämpötiloissa. Mittaukset suoritettiin yhdestä alinäytteestä, joka homogenisoitiin ravistelemalla käsin ja jaettiin tämän

jälkeen kahteen osaan eri pulloihin. Toisesta jaetusta näytteestä määritettiin lähtötasona perustitraustulos kussakin valitussa lämpötilassa, ja toiseen pulloon tehtiin tunnettu vesilisäys n. 500 ppm:n pitoisuudella ja määritettiin tämän jälkeen näytteen vesipitoisuus. Samat toimenpiteet ja mittaukset toistettiin kolmelle muullekin alinäytteelle, joissa vesilisäykset olivat n. 1000, 1500 ja 2000 ppm.

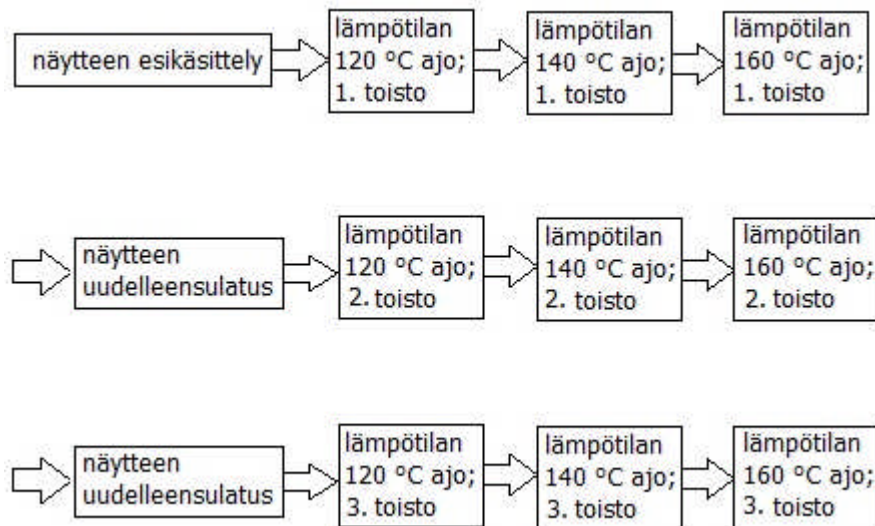
Vesipitoisuusmittaukset käänteisessä lämpötilajärjestyksessä

Seuraavaksi päätettiin tutkia, miten lämpötilan mittausjärjestys vaikuttaa analysointituloksiin, sillä tähän mennessä vesipitoisuudet oli mitattu kasvavassa lämpötilajärjestyksessä, jota pidetään uunilaitteelle yleisesti parempana vaihtoehtona. Varsinkin vesilisäysnäytteillä kosteuden haihtuminen näytepullosta todennäköisesti näytteen pipetoinnin aikana antoi silti aiheutta tutkia, kuinka merkittävää vesipitoisuuden vähentyminen näytepullon aukomisen seurauksena oikein oli. Mittaukset päätettiin siksi seuraavaksi tehdä käänteisesti laskevassa lämpötilajärjestyksessä perustitrauksina ja vesilisäyksinä. Mittaukset tehtiin edellisten kasvavien lämpötilojen määrityksien tapaan jakamalla homogenisoitu näyte ensin kahteen osaan ja tekemällä sitten toisiin niistä n. 1000 ja 1500 ppm:n vesilisäykset.

Vesipitoisuusmittaukset ilman välilämmityksiä

Jo aiemmin havaitun kosteuden haihtumisen aiheuttamasta ongelmasta päätettiin siirtyä tekemään seuraavat mittaukset ilman näytteen välilämmityksiä yksittäin ja lämpötiloittain eli ajamalla kukin lämpötila ensin kerran ja vasta tämän jälkeen sulattamalla näyte uudelleen lämpökaapissa seuraavia lämpötilojen toistoja varten. Tällä tavalla suoritettu analysointi kulutti saman verran analysointiaikaa kuin alkuperäinen ajojärjestys, jossa välilämmitys suoritettiin aina kunkin ajolämpötilan kaikkien toistojen jälkeen, joten kulutetun analysointiajan säästöä tai menetystä ei muutoksesta syntynyt. Kaikki pipetoinnit ja näytteen välisulatukset suoritettiin ennen itse ajon aloittamista, jolloin koko näytetarjotin voitiin ladata täyteen ja kaikki samojen lämpötilojen toistot ajaa peräjälkeen. Muussa tapauksessa ajaminen olisi kuluttanut enemmän aikaa, jos ajo olisi käynnistetty jo ensimmäisen lämpötilan toiston jälkeen, sillä tällöin seuraavan saman lämpötilan toistolle olisi pitänyt ajaa uudet kolme nollaa. Siksi analysointi aloitettiin laittamalla näytetarjottimen paikkoihin 1–3 normaalisti nollat

120 °C:ssa, paikkoihin 4–6 varsinaisen näytteen kaikki kolme toistoa 120 °C:ssa, paikkoihin 7–9 nollat 140 °C:ssa ja paikkoihin 10–12 näyte toistoinen 140 °C:ssa jne. Ajojärjestystä on havainnollistettu kuvassa 11.



Kuva 11. Ajojärjestys ilman näytteen välilämmityksiä.

Menettelyllä haluttiin näin tietää näytteen ensimmäiset analysointitulokset, koska niiden oletettiin olevan lähimpänä totuutta siitä syystä, että kosteutta tiedettiin haihtuvan pian ensimmäisten pullon aukomisten aikana. Siksi analyysit ajettiin kerran kaikista tutkituista kolmesta lämpötilasta ja vasta kunkin yksittäisen lämpötila-ajon jälkeen näyte sulatettiin uudelleen juoksevaksi ja tehtiin näytteen analyysien 2. toistoajo jne.

Mittauksia jatkettiin vielä tekemällä näytteeseen 200–300 ppm:n vesilisäys ja laimentamalla sama näyte ksyleeniin 1:1. Käytännössä alinäytepullostä otettiin esikäsitteilyn jälkeen n. 75 ml tyhjään 200 ml:n lasipulloon, johon lisättiin ksyleeniä n. 75 ml, jolloin seossuhdevaatimus täyttyi. Näin aikaansaatu ksyleenilaimennettu LCF KART -näyte jaettiin kahteen tyhjään 100 ml:n pulloon, joista toisesta ajettiin ksyleenilaimennettun näytteen perustitraustulos. Toiseen ksyleenilaimennettuun näytepulloon tehtiin vielä n. 300 ppm:n vesilisäys ja ajettiin näytteen titraustulos. Käytännössä 300 ppm:n suuruinen vesilisäys on 75 ml:n näytteessä erittäin pieni määrä, ja yhden vesipisaran vesilisäyksellä pitoisuudeksi saatiinkin 420 ppm, joten tämä ksyleenilaimennettu vesilisäysnäyte ajettiin uunilaitteella. Kummatkin analyysit

ajettiin kuvan 11 mukaisella uudella ajojärjestyksellä ilman välilämmityksiä sen osoittauduttua toimivaksi.

Uudet lämpötilasarjat

Mittauksia päätettiin vielä varmistusmielessä jatkaa ja analysoida koko lämpötila-alue uudelleen ns. uusina vesipitoisuusmittauksina. Analysoinnit tehtiin kuitenkin ns. vanhoissa mittauksissa hyväksi havaitun käsittelytavan mukaan, eli analysoitiin näytteet aina ilman välilämmityksiä kuvan 11 mukaisesti. Päädyttiin ajamaan lämpötilasarja +120..+200 °C kaksi kertaa pulloista 1 ja 2 sekä erillinen uunilaitteen maksimilämpötilaan saakka jatkuva +170..+250 °C lämpötilasarja pullosta 3, jotta nähtäisiin, miten näyte käyttäytyy korkeimmissa lämpötiloissa. Kukin lämpötilasarja jaettiin kahteen osaan, sillä uunilaitteen näytetarjottimen näytepaikat 1–35 asettivat rajoituksia siihen, kuinka monta näytettä ja niitä edeltäviä nollia voitiin maksimissaan asettaa analysoitavaksi yhdellä ajokerralla.

Uudet lämpötilasarjat suoritettiin alkuperäisestä 1 litran näytepullosta eikä alinäytteestä, kuten aikaisemmissa mittauksissa. Lämpökaapissa ja tasoravistimessa esikäsittely 1 litran näytepullo valittiin analyysien suoritukseen siitä syystä, että näin haluttiin entisestään minimoida pullon aukomisen tarvetta, minkä myös alinäytteisiin jakaminen vaatii. Näin päästiin käyttämään mahdollisimman käsittelemätöntä näytettä heti näytteen esikäsittelyn jälkeen ja aukaisemaan näytepullo ensimmäisen kerran vasta ensimmäisen pipetoinnin aikana, kun alinäytteitä käsiteltäessä ensimmäinen aukaisu tapahtui jo näytteenjaon aikana.

10.3 Mittausten tilastolliset analyysit

Ajettujen lämpötilasarjojen tuloksia oli tarkoitus tutkia regressioanalyysin avulla, joiden yksittäisten regressioiden esimerkit on esitetty liitteessä 11.

Regressioanalyysit ajettiin työssä tehdyistä lämpötilasarjoista, jotka jaettiin ennen regressioanalyysijä kahteen osaan, vanhoihin ja uusiin sarjoihin. Vanhojen

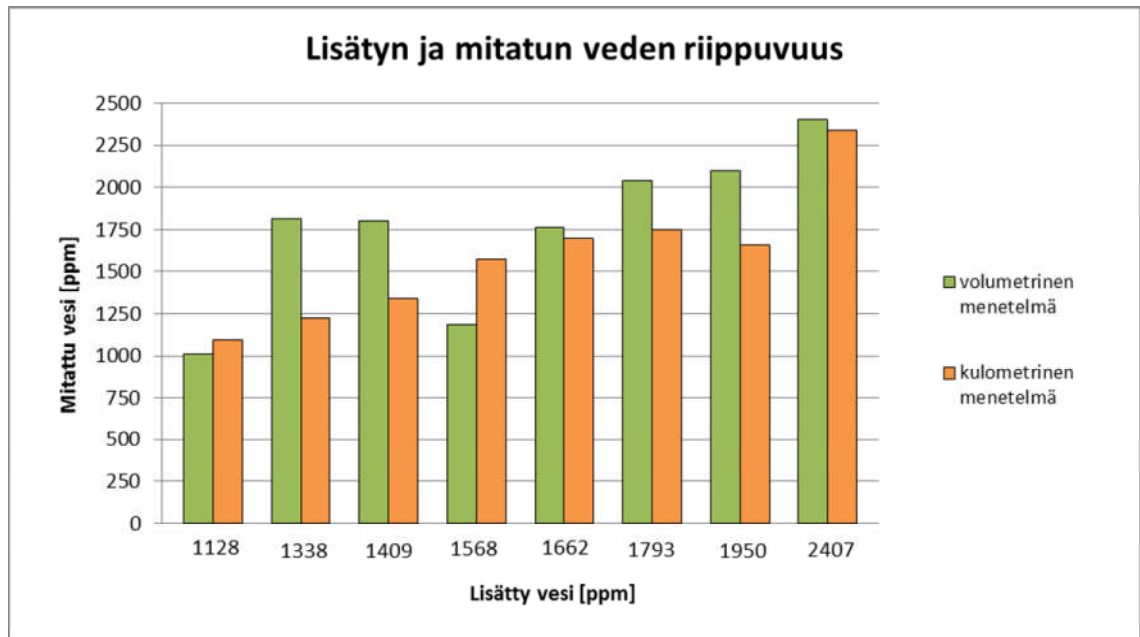
lämpötilasarjojen vesipitoisuustulokset, joissa mittaukset ajettiin lämpötiloissa +90..+200 °C, analysoitiin regressioanalyysillä kullekin pullon toistolle. Uusissa lämpötilasarjoissa regressioanalyysi ajettiin erikseen lämpötilojen +120..+200 °C ja +170..+250 °C vesipitoisuustulosten kullekin toistolle.

11 Tulokset

11.1 Menetelmävertailut

Kuvaan 12 on kerätty eri esikäsitellyillä aikaansaadut vesipitoisuusmittaukset kummallakin tutkitulla vesimittausmenetelmällä, kun kuhunkin LCF KART -näytteeseen on lisätty tunnettu määrä vettä. Kulometrisessä menetelmässä käytettiin määrityslämpötilana 140 °C, minkä tiedettiin olevan uunilaitteella yleisesti käytössä oleva muiden öljy- ja rasvanäytteiden vesipitoisuuksien analysointilämpötila. Tarkemmat kuvan 12 mittauks tulokset on esitetty taulukkomuodossa liitteessä 2.

Diagrammeista nähdään, että selvää systemaattisuutta mitatun veden ja lisätyn eli tunnetun veden välillä ei vallitse volumetrisen menetelmän tuloksissa. Niissä mitatun veden tulokset ovat yleisemmin suurempia tunnettuun vesimäärään nähden, mutta 1128 ppm:n, 1568 ppm:n sekä 2407 ppm:n vesilisäysnäytteiden mitatut tulokset taas muista tuloksista poiketen ovat pienempiä kuin kyseiset tunnetut vesipitoisuudet. Kulometrisessä menetelmässä mitatut vesimäärät ovat pääsääntöisesti pienempiä lisättyyn vesimäärään nähden, mutta tässä menetelmässä poikkeuksen muodostavat vesilisäysnäytteet 1568 ppm ja 1662 ppm, joiden mitatut tulokset ovat suurempia kuin kyseiset tunnetut vesilisäykset. Teoriassa kummankin titrausmenetelmän tulisi antaa mitatut tulokset suurempina kuin näytteeseen lisätty tunnettu vesimäärä, sillä mitattu näyte ei voi sisältää negatiivista määrää vettä, mikä käy niissä tapauksissa, kun mitatut vesimäärät ovat pienempiä kuin lisätyt vesimäärät. Tästä syystä sellaiset näytteet, joissa vesimäärä on alle lisätyn vesimäärän, voitaisiin katsoa virheellisiksi, sillä kuten todettu, teoriassa näytteestä tulee saada määritettyä vähintään sinne lisätyn tunnetun veden määrä.



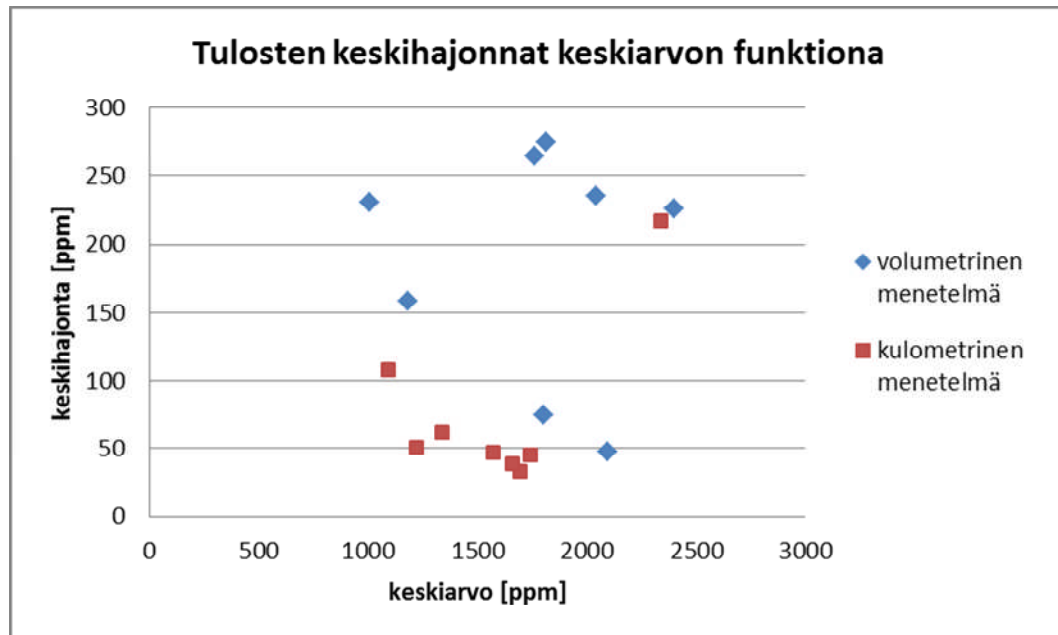
Kuva 12. Mitattu vesipitoisuus lisätyn veden funktiona kummallakin vesimääritysmenetelmällä.

Samojen kumpaakin menetelmää vertailevien mittaustulosten (liite 2) perusteella laskettiin keskiarvot ja keskihajonnat kullekin lisätyn veden pitoisuudelle taulukkoon 4.

Taulukko 4. Keskiarvot ja keskihajonnat menetelmittäin kussakin vesilisäyksessä.

vesilisäys	keskihajonnat		keskiarvot	
	volumetrinen	kulometrinen	volumetrinen	kulometrinen
1793 ppm	236	45	2041	1747
1409 ppm	75	62	1803	1343
1662 ppm	264	33	1761	1695
1338 ppm	275	51	1814	1222
1950 ppm	47	38	2096	1660
1568 ppm	158	46	1182	1572
1128 ppm	230	108	1009	1095
2407 ppm	226	216	2402	2341

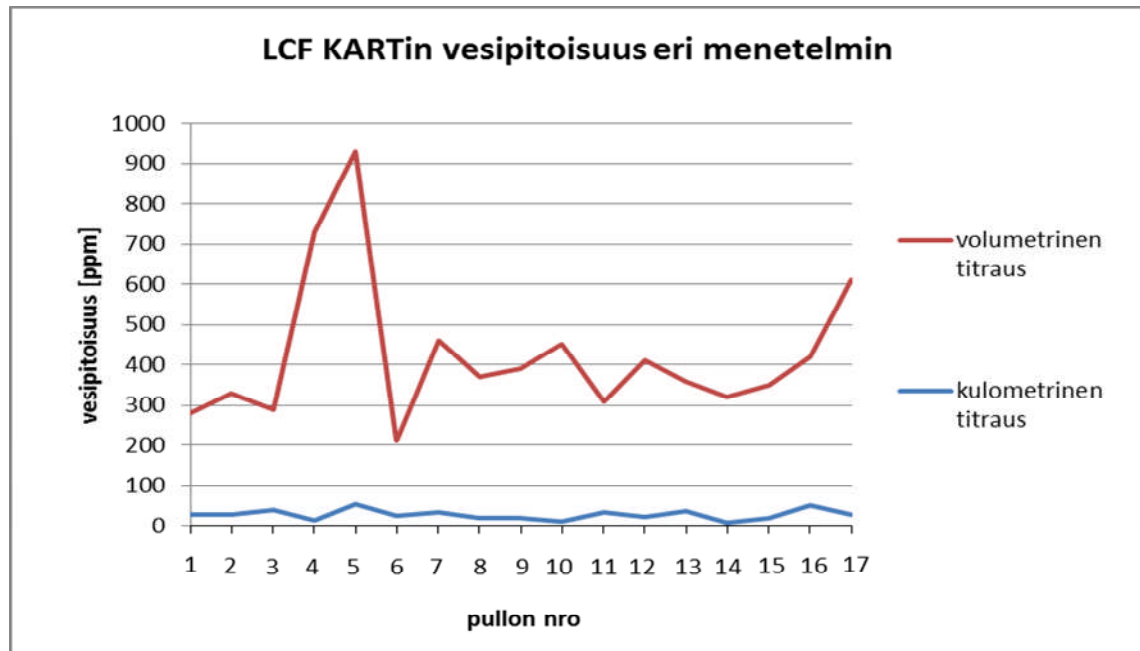
Taulukosta on nähtävissä, kuinka volumetrisen menetelmän vesipitoisuuksien hajonnat ovat suurempia kuin kulometrinen menetelmän. Ensimmäisten menetelmien välisten mittausten perusteella volumetrinen menetelmä antaa vesipitoisuudet selvästi suurempina kulometriseen menetelmään verrattuna. Taulukon 4 tuloksista piirrettiin kuvaaja (kuva 13) vesipitoisuuksien keskihajonnoista keskiarvojen funktiona.



Kuva 13. Kummankin määrittämenetelmän keskihajonnat keskiarvojen funktiona.

Kuvan 13 pisteiden sijoittuminen vahvistaa taulukosta 4 tehtyjä päätelmiä siitä, että volumetrisen menetelmän pitoisuuksien hajonta on suurempaa ja että menetelmänä se on siten epätarkempi. Tehtyjen menetelmävertailujen perusteella voitiin vahvistaa alkuperäinen arvio siitä, että teoriassa luotettavampi kulometrinen menetelmä oli luotettavampi myös käytännössä ja menetelmäksi valittiin siten kulometrinen KF-titraus.

Aikataulutettuja laadunvalvontalaboratorion suorittamia volumetrisiä vesititrauksia verrattiin samasta näytepullosta ajettuihin kulometrisiin titraustuloksiin, ja kummankin menetelmän tulokset kerättiin työn päätyttyä samaan vertailukuvaan (kuva 14). Tuloksista voidaan helposti havaita hajontaa niin menetelmien sisällä kuin niiden välilläkin. Volumetrisen menetelmän tulosten sisäinen hajonta ja ero kulometriseen menetelmään selittyvät merkittävästi suuremmilla titraustuloksilla, jotka ovat usein satoja ppm-yksiköitä ja joissa menetelmän sisäinen hajonta siten korostuu. Näin voitiin päätellä, että volumetrisessä menetelmässä varmasti tapahtuu myös muita reaktioita kuin pelkän veden titrausta. Tämä nähdään titrauksen lopputulosten suurena vaihteluna kulloisestakin titraustapahtumasta riippuen eikä menetelmä siten käyttäydy systemaattisesti mittausten perusteella.



Kuva 14. Määritysmenetelmien välinen ja sisäinen tulosten vaihtelu.

11.2 Lämpötilamittaukset +90..+200 °C:ssa

Kulometrisen uunivesititraattorin analysointitulokset eri lämpötiloissa on kerätty taulukkoon 5, missä analyysinumero kuvaa toiston järjestyslukua ja NA puuttuvaa havaintoa.

Taulukko 5. Näytteen perustitraustulokset [ppm] valitulla lämpötilavälillä.

		Uunilaitteen lämpötila [°C]											
pullo	analyysi-nro	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
1	1	9	30	26	21	20	71	68	30	43	54	NA	NA
	2	13	27	22	19	22	64	64	36	43	53	NA	NA
	3	14	24	18	16	28	59	62	36	48	51	NA	NA
3	1	NA	NA	NA	NA	NA	33	56	62	64	66	78	73
	2	NA	NA	NA	NA	NA	35	48	48	44	50	74	67
	3	NA	NA	NA	NA	NA	36	49	44	51	47	63	NA

Lämpötilasarjan parhaimmat titrauskäyrät saatiin 140–160 °C:ssa, vaikkakaan kovin merkittäviä eroja eri lämpötilojen käyrien välillä ei ollut. 160 °C:n lämpötila-ajon käyrä

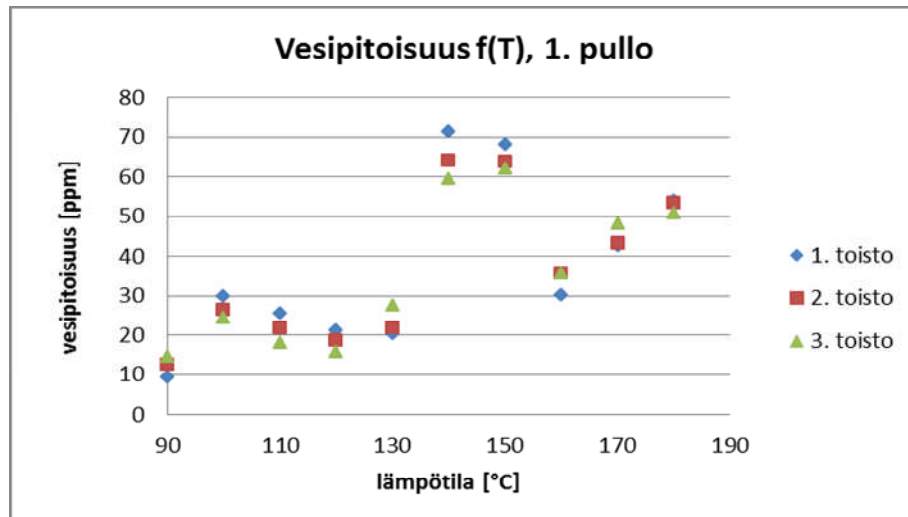
oli 140 ja 150 °C:n ajojen ohella kaikkein jyrkin ja siten ajetulle näytteelle sopivin. Lämpötilojen 120, 140 ja 160 °C:n titrauskäyrät on esitetty liitteessä 3, joissa on esitetty myös jonkin verran huonompi titrauskäyrä 100 °C:n ajosta, joka on loivempi ja epätasaisempi edellä mainittuihin muihin lämpötiloihin verrattuna. Kyseinen 100 °C:n lämpötila on liian matala ja siten epäsopiva veden määrittämiseen tutkittavalle näytteelle.

Mitattaessa uunilaitteella taulukon 5 perustitraustuloksia huomattiin pian, että lämpötilat alle 110 °C:n olivat liian matalia näytteen ajoon eivätkä toimineet LCF KART -näytteelle. Tämä havaittiin laitteen injektioneulan tukkeentumisena näytteestä, koska näyte ei ollut ehtinyt lämmitä tarpeeksi liukoiseen muotoon, ennen kuin näytteen analysointi jo alkoi. Tästä saatiin ajo-ohjelmaan virheilmoitus, ja neula oli vaihdettava ja kaikki analysoinnit laitteella keskeytettävä sen ajaksi.

Kunkin lämpötilan toistojen keskihajontoihin perustuen taulukon tuloksista nähtiin kuitenkin, että pullolla 1 lämpötilat 120 ja 160 °C toimisivat parhaiten. Pullon 3 tuloksista taas lämpötila 140 °C vaikutti selvästi muita lämpötiloja toistettavammalta.

Lämpötilasarjan avulla potentiaalisimmiksi lämpötiloiksi havaittuja lämpötiloja 120, 140 ja 160 °C päätettiin tutkia jatkossa mittauksin lisää.

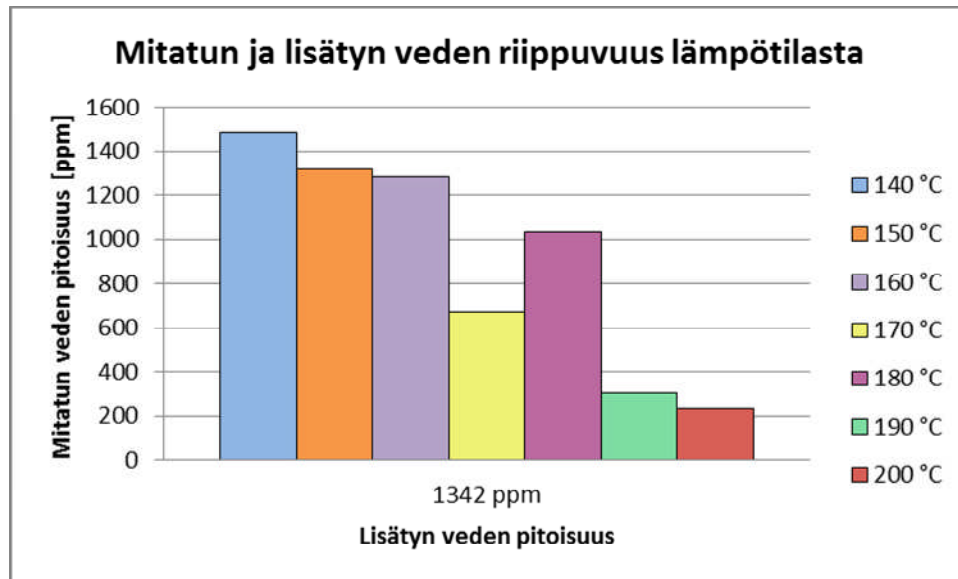
Taulukon 5 tuloksista piirrettiin kuvaaja (kuva 15) pullon 1 ajetuista vesipitoisuuksista, joista havaitaan selvästi, kuinka kunkin lämpötilan toistot käyttäytyvät hyvin systemaattisesti ja ovat lähes yhtä suuria, mutta eri lämpötilojen väliset pitoisuudet vaihtelevat suuresti ja hajonta on runsasta. Lämpötiloissa 140 ja 150 °C tapahtuvaa tulosten äkillistä kasvamista on vaikea selittää muuten kuin mittauksissa tapahtuneella karkealla virheellä.



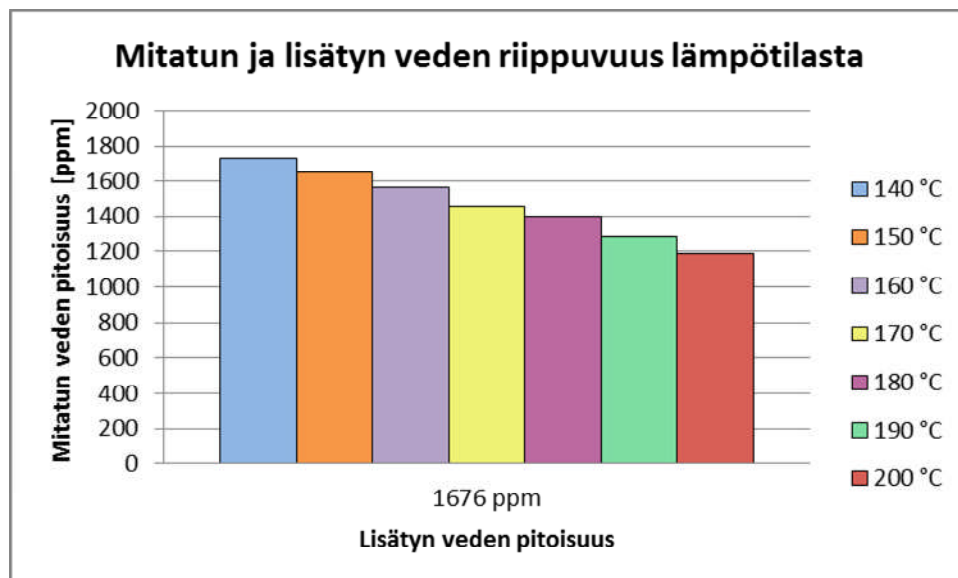
Kuva 15. Pullon 1 vesipitoisuustulokset lämpötilan funktiona.

11.2.1 Vesilisäysmittaukset +140..+200 °C:ssa

Vesipitoisuusmittauksia jatkettiin lyhentämällä lämpötilaväliä alkavaksi vasta 140 °C:sta, minkä tiedettiin ainakin toimivan näytteelle aiemmin tehtyjen ensimmäisten mittausten perusteella, eikä näin olisi myöskään vaaraa injektioneulan tukkeentumisesta. Näytteeseen tehtiin nyt erisuuruisia vesilisäyksiä, ja saadut mittaustulokset on esitetty taulukkomuodossa liitteessä 4. Tuloksista piirrettiin pylväsdiagrammit lisätyn veden ollessa 1342 ppm kuvassa 16 ja 1676 ppm kuvassa 17. Ensimmäisellä vesilisäyksellä 1342 ppm mitattu vesi on suurempi lisättyyn veden määrään 1342 ppm nähden ainoastaan lämpötilassa 140 °C, kun kaikki muut lämpötilat antavat liian pieniä tuloksia ollen näin virheellisiä. Myös tulosten vaihtelu lämpötilan funktiona on kuvan perusteella suurta. Kuvassa 17 teoreettinen lisätyn veden määrä 1676 ppm saadaan määritettyä ainoastaan 140 °C:ssa muiden kuvan tulosten ollessa liian alhaisia ja näin taas virheellisiä. Kolmannella vesilisäyksellä 2092 ppm kuvaajat eivät poikenneet lähes ollenkaan kuvan 17 diagrammeista. Tulokset olivat siten toistettavia vesilisäysmittauksien 1676 ja 2092 ppm välillä, mutta tulosten trendi oli silti kummassakin tapauksessa laskeva lämpötilan funktiona.



Kuva 16. Mitatut vesipitoisuudet eri lämpötiloissa vesilisäyksellä 1342 ppm.



Kuva 17. Mitatut vesipitoisuudet eri lämpötiloissa vesilisäyksellä 1676 ppm.

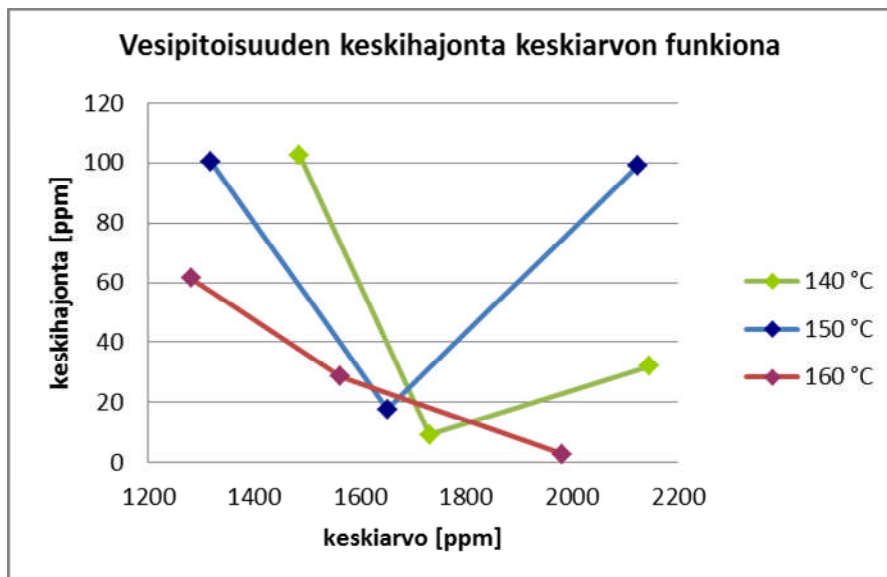
Mittaustuloksista laskettiin jokaisen pullon kunkin lämpötilan toistoille tulosten keskihajonnat, joiden mukaan pullolla 3 toistettavimmat tulokset saatiin 170 °C:ssa, pullolla 6 lämpötilassa 140 °C ja pullolla 9 lämpötilassa 160 °C.

Vesilisäysmäärittysten titrauskuvaajissa huomattiin olevan pieniä eroja käyrien muodoissa verrattuna aiemmin ajettuihin lämpötilasarjoihin, joissa ei lisättyä vettä ollut. Vesilisäysnäytteiden käyrät olivat nyt jyrkempiä. 1342 ppm:n vesilisäysnäytteen titrauskäyrästä 140 °C:n ajosta havaittiin titrauksen epätasaisuutta n. 500 sekunnin

kohdalla, jolloin veden titraus hetkeksi heikkeni. Vastaavasti samalla ajanhetkellä huomattiin punaisella driftin hetkellinen kasvu ennen kuin titraantuminen taas tasaantui kasvavana. 160 °C:ssa ajetun näytteen titrauskäyrä oli hieman tasaisempi, minkä perusteella kyseinen lämpötila olisi parempi kuin esimerkiksi 140 °C:n ajon käyrä. Sekä 140 että 160 °C:n ajojen titrauskäyrät on esitetty liitteessä 4.

Vesilisäysmittausten tuloksien perusteella arveltiin, että jatkotutkimuksiin halutaan ainakin lämpötilat 140 °C ja 160 °C, sillä varsinkin 160 °C:ta korkeammassa lämpötiloissa ero tunnettuun vesilisäysmäärään nähden oli jo liian suuri ja myös toistojen välinen keskihajonta oli kasvamaan päin. Toisaalta 150 °C voitiin jatkossa jättää välistä tutkimatta, koska nähtiin, että ero 140 °C:n ja 150 °C:n välillä oli sen verran pieni, ettei sellaisiin eroihin ole tässä työssä tarkoitus lähteä tarkemmin perehtymään.

Vesilisäysmittauksiin perustuvista parhaimmista lämpötiloista piirrettiin kuvaaja (kuva 18), jossa tulosten keskihajonta on esitetty keskiarvon funktiona. Kuvaan otettiin vielä vertailuna mukaan 150 °C:n titraustulosten kuvaaja. Kuvan perusteella 160 °C:een lämpötila olisi keskihajonnaltaan parempi kuin esimerkiksi 140 °C.



Kuva 18. Vesilisäysnäytteen vesipitoisuuden keskihajonnan riippuvuus keskiarvosta.

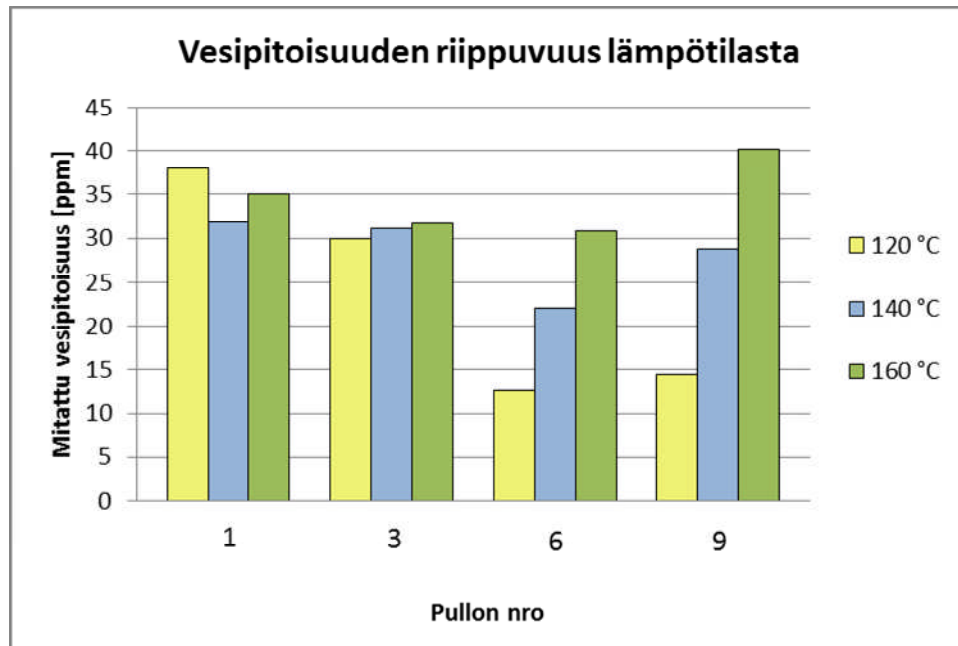
Tähän mennessä tehtyjen mittausten perusteella voitiin siis tehdä jo jonkinlaista yhteenvetoa lämpötiloista, sillä ilman vesilisäystä tehtyjen lämpötilasarjojen perusteella

taulukon 5 mukaan toimivimmat lämpötilat olivat 120, 140 ja 160 °C. Nyt tehtyjen vesilisäysmittausten perusteella (liite 4) mukaan näytteelle parhaiten toimivat lämpötilat olivat 140 °C ja 160 °C, joten kaiken kaikkiaan jatkotutkimuksiin voitiin ottaa siis lämpötilat 120, 140 ja 160 °C, joista etsittäisiin LCF KART -näytteelle paras analysointilämpötila.

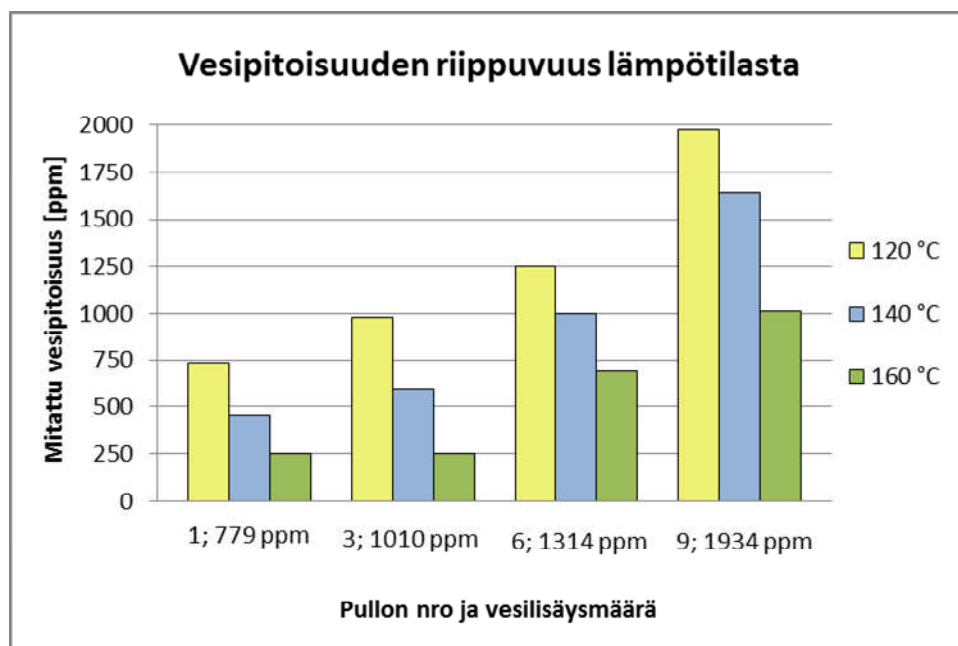
11.2.2 Vesipitoisuusmittaukset kolmessa eri lämpötilassa

Mittausten tulokset kolmessa valitussa lämpötilassa on esitetty pylväsdiagrammeina. Kuvassa 19 diagrammit kuvaavat kunkin pullon perustitraustuloksia kolmessa valitussa lämpötilassa ja kuvassa 20 kunkin vesilisäysnäytepullon titraustuloksia samoissa lämpötiloissa. Tarkemmat tulokset kaikista mittauksista sekä ajo-ohjelman piirtämät titrauskäyrät pullon 6 analyyseistä on esitetty liitteessä 5.

Kuvasta 19 huomataan, että suurimmat näytteen vesipitoisuudet yhtä poikkeusta lukuun ottamatta saadaan 160 °C:ssa. Kuvan 20 mukaan vesilisäysnäytteiden suurimmat tulokset kustakin pullosta saadaan ensimmäisessä määrityslämpötilassa 120 °C:ssa, ja mittauksissa havaitaan olevan selvää systemaattisuutta, sillä ensimmäinen lämpötila antaa aina suurimmat pitoisuudet ja viimeinen lämpötila pienimmät. Tulosten trendi on siten laskeva, eli näytteestä vaikuttaisi haihtuvan kosteutta edettäessä toistojen suunnassa lämpötiloittain. Vesilisäystuloksista huomataan myös, että ainoa teoriassa mahdollinen vesipitoisuus saadaan pullon 9 mittauksesta 120 °C:ssa, sillä kaikki muut vesilisäysnäytteet antavat tulokset alle lisätyn vesimäärän.



Kuva 19. Eri näytepullojen mitatut perustitraustulokset kolmessa tutkitussa lämpötilassa.

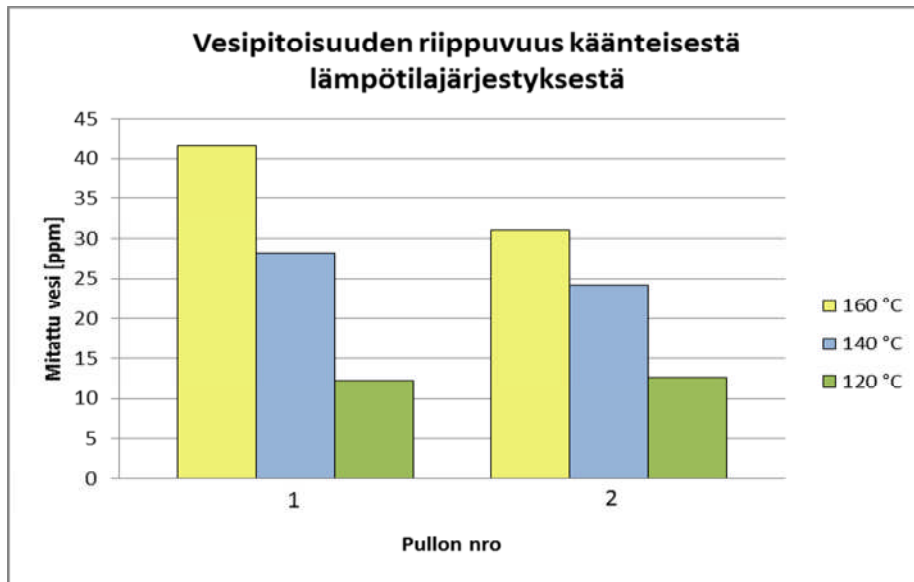


Kuva 20. Eri vesilisäysnäytepullojen mitatut vesipitoisuudet kolmessa tutkitussa lämpötilassa.

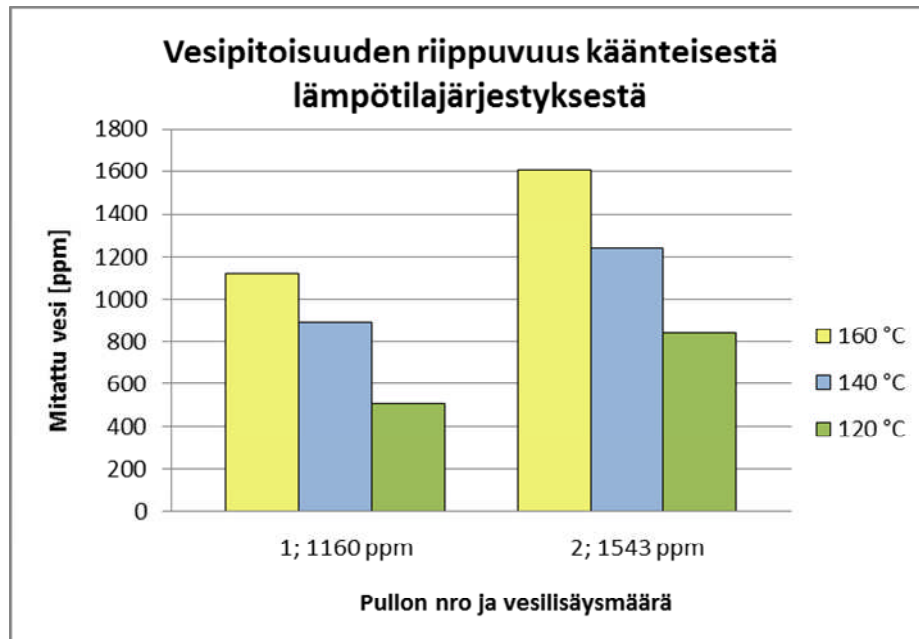
Vesipitoisuus käänteisessä lämpötilajärjestyksessä

Koska haluttiin seuraavaksi tietää, kuinka suurta kosteuden haihtuminen näytteen pipetoinnin aikana oikein oli, päätettiin lämpötilajärjestystä muuttaa ja suorittaa määrytykset alkaen 160 °C:sta laskevasti. Tulokset on esitetty pylväsdiagrammeina kuvissa 21 ja 22 ja tarkemmat mittaustulokset taulukkomuodossa liitteessä 6. Kuvassa

21 on havainnollistettu perustitraustuloksia ilman vesilisäyksiä ja niiden riippuvuutta käänteisestä lämpötilajärjestyksestä ja kuvassa 22 vesilisäysnäytteiden tulosten riippuvuutta käänteisestä lämpötilajärjestyksestä. Tulokset ovat yksiselitteisiä, sillä kyseinen laskeva lämpötilajärjestys antaa tulokset aiemmin suoritettujen nousevien lämpötilajärjestysten tavoin suurimpina ensimmäisessä ajetussa lämpötilassa, tässä tilanteessa nyt 160 °C:ssa kummassakin tapauksessa, sekä perustitrauksissa että vesilisäysnäytteissä. Vesilisäysten tuloksista (kuva 22) nähdään myös, että ainoa teoriassa mahdollinen vesipitoisuus saadaan pullon 2 mittauksesta 160 °C:ssa, sillä kaikki muut vesilisäysnäytteet antavat tulokset alle lisätyn vesimäärän näiden tulosten ollessa siten kyseenalaisen pieniä, eivätkä näytteeseen lisätty teoreettinen sekä siitä mitattu todellinen vesimäärä vastaa siten toisiaan. Ilmiö selittyyneen suurilta osin näytteestä haihtuvana kosteutena.



Kuva 21. Eri näytepullojen perustitraustulokset määritettynä käänteisessä lämpötilajärjestyksessä.



Kuva 22. Eri vesilisäysnäytteiden pitoisuudet määritettynä käänteisessä lämpötilajärjestyksessä.

Perustitrauksesta saadut titrauskäyrät esimerkiksi pullon 1 tapauksessa eivät eronneet toisistaan eri lämpötiloissa, vaan käyrät olivat hyvin samantyyppisiä ja tasaisen loivasti nousevia. 1160 ppm:n vesilisäyksessä taas eri lämpötilojen titrauskäyrissä oli vaihtelua, ensimmäisen lämpötilan 160 °C ollessa parhaimman mallinen sekä tasaisuutensa että jyrkkyytensä puolesta. Titrauskäyrät 1160 ppm:n vesilisäysnäytteen ajoista lämpötiloissa 120, 140 ja 160 °C:ssa löytyvät liitteestä 6.

Vesipitoisuus ilman välilämmityksiä

Mittaustulosten mukaan perustitraukseen sopii joko 120 °C tai 140 °C, mutta vesilisäysnäytteille paras lämpötila on kuitenkin 160 °C. Vesilisäysnäytteen kohdalla voidaan lisäksi päätellä, että ensin ajettu lämpötila, on se sitten matalampi 120 °C tai korkeampi 160 °C, on aina näytteelle toistettavin ja paras. Tämä selittyy sillä, että kosteutta haihtuu niin paljon aina ensimmäisen pipetoinnin aikana auottaessa pulloa, että se vaikuttaa negatiivisesti seuraaviin pipetointeihin ja määrittelyihin samasta näytteestä, jolloin myöhempien määrittelysten toistettavuus huononee. Kosteuden haihtumisen aiheuttaman ongelman minimoimiseksi näyte ajettiin ilman välilämmityksiä ja luetut perustitraus- ja vesilisäystulokset koottiin taulukoksi liitteeseen 7.

Ilman välilämmityksiä määritetyistä vesipitoisuuksista oli selvästi havaittavissa veden haihtuminen toiston (analyysi-nro) järjestysluvun funktiona sekä perustitrauksissa että vesilisäysmittauksissa kussakin lämpötilassa. Tämän mittauksen perusteella voitiin siten todeta, että luotettavin mittaustulos luetaan heti ensimmäisistä määrittelyistä, mikä kullakin lämpötilalla on ensimmäisen toiston tulokset eli kunkin lämpötilan korkeimmat.

Liitteissä olevista tuloksista voidaan lukea myös parhaiten tämän mittaustavan perusteella näytteelle sopiva analysointilämpötila, mikä on sekä perustitraukselle että vesilisäysmittaukselle 160 °C keskihajontojen perusteella. Päätelmä poikkeaa hieman aiempien määrittelysten päätelmistä, sillä tähän mennessä luetut toistettavimmat tulokset perustitrauksien osalta ovat jakaantuneet 140 °C:n ja 160 °C:n kesken tasaisesti, kun taas vesilisäyksissä toistettavin lämpötila näyttäisi olevan nyt ensisijaisesti 160 °C.

Ilman välilämmityksiä ajettujen näytteiden titrauskäyrissä ei ollut eroja käyrien muodoissa perustitrauksien osalta eri lämpötiloissa, mutta vesilisäysmittauksella saatiin jonkin verran jyrkempi ja tasaisempi titrauskäyrä taas 160 °C:n ajossa kuin muussa kahdessa lämpötilassa. Titrauskäyrä 160 °C:n ajosta on liitteessä 7.

Vesipitoisuus ksyleenilaimennetusta näytteestä

Ksyleeniin laimennetun vesilisäysnäytteen tulokset on koottu liitteeseen 8. Tulosten keskihajontojen perusteella ksyleenilaimennetulle näytteelle paras analysointilämpötila olisi 160 °C ja vesilisäyksen kanssa aiemmista vesilisäystulkinnoista poiketen 120 °C, vaikkakin erot eri toistojen välillä ovat suhteellisen pieniä muihin lämpötiloihin verrattuna.

Vesipitoisuus kasvavassa ja laskevassa lämpötilajärjestyksessä

Mittauksissa oli edetty viimeiseen mittausvaiheeseen, jossa päätettiin analysoida näytteen vesipitoisuus perustitrauksena ajamalla näyte suoraan kasvavassa lämpötilajärjestyksessä sekä käänteisesti laskevassa lämpötilajärjestyksessä. Kummatkin ajettiin edelleen ilman välilämmityksiä, joten luotettavimmat tulokset kullekin lämpötilalle löytyvät ensimmäisistä toistoista liitteissä esitetystä taulukosta (liite 9).

Taulukon tulosten mukaan kummallakin tavalla ajetut lämpötilajärjestykset tuottavat toistettavimmaksi näytteen analysointilämpötilaksi 160 °C. Kasvavan lämpötilajärjestyksen mukaan suurimmat titraustulokset saadaan 140 ja 160 °C:ssa ja käänteisesti suoritetuissa mittauksissa 160 °C:ssa, vaikkakin käänteisellä tavalla mitattujen tulosten välillä olevat erot ovat käytännössä merkityksettömän pieniä.

Kaiken kaikkiaan jokaisen kolmen tarkemmin tutkitun lämpötilan mittausten perusteella sekä perustitrauksien että vesilisäyksien osalta voitaneen sanoa, että lämpötila 160 °C vaikuttaa toistettavimmalta, sillä lämpötiloilla 120 ja 140 °C keskihajontojen perusteella niiden toistettavuudet ovat heikompia, eivätkä ne siten olisi optimaalisia lämpötiloja LCF KARTille. Suoritettujen mittausten perusteella optimaalisin lämpötila kolmesta vaihtoehdosta olisi siis 160 °C.

11.2.3 Lämpötilamittausten jatkaminen

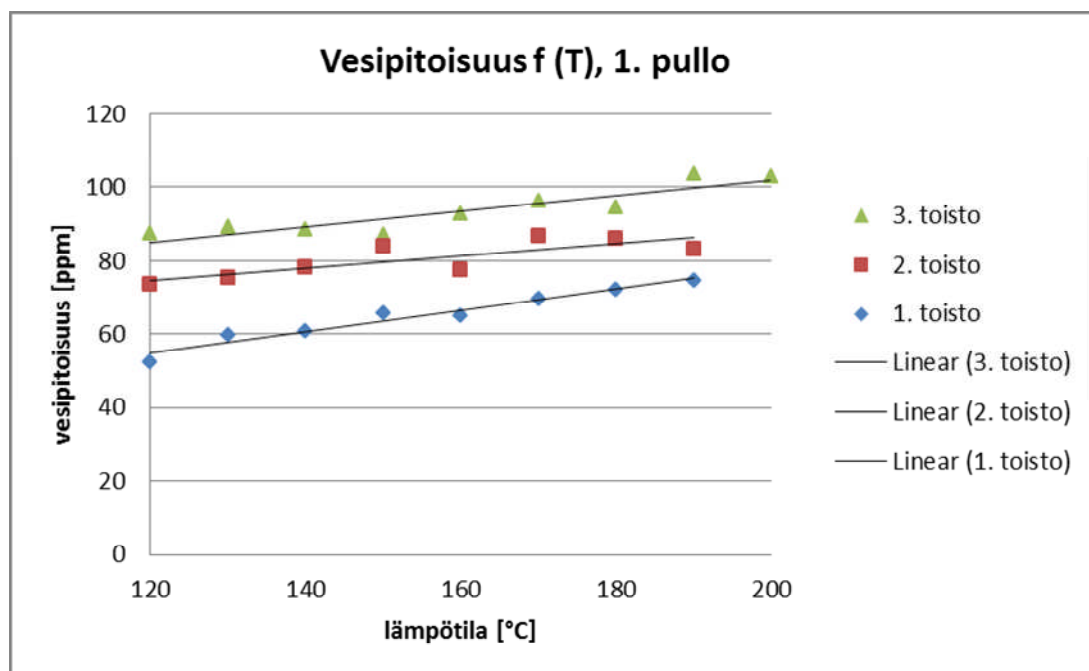
Aiempien suoritettujen lämpötilamittausten lisäksi ajettiin sarjat uudestaan lämpötiloissa +120..+200 °C sekä +170..+250 °C. Nämä ns. uusien lämpötilasarjojen tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Lämpötilasarjat ajettuna suoraan ilman välilämmityksiä.

pullo	analyysi-nro	Uunimenetelmän lämpötila [°C]													
		120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250
1	1	52	60	61	66	65	70	72	75	NA					
	2	73	76	78	84	77	87	86	83	NA					
	3	87	89	88	87	93	96	94	104	103					
2	1	8	12	18	23	28	35	40	41	43					
	2	23	32	51	43	53	50	55	56	57					
	3	37	63	54	61	62	74	68	70	85					
3	1						10	11	18	22	36	53	87	87	85
	2						41	48	54	51	52	76	70	114	101
	3						60	63	66	67	68	78	91	100	120

Uusien lämpötilasarjojen titrauskäyriä tutkittiin varsinkin 1. pullon tulosten kohdalla ja huomattiin, että jokaisessa lämpötilassa tutkitulla lämpötilavälillä käyrät muistuttavat merkittävästi toisiaan eikä suurempia eroja ollut helppo havaita. Tämänkin lämpötilasarjan tuloksista voitiin silti katsoa lämpötilan 160 °C käyrien olevan muihin lämpötilojen käyriin verrattuna jyrkempiä tai ainakin vähiten loivia, jolla oli merkitystä käyrien tulosten tulkinnassa ja mahdollisen parhaimman lämpötilan etsimisessä. Titrauskäyrä oli lisäksi joihinkin lämpötiloihin verrattuna muita tasaisempi ja siten paras lämpötila, ja siitä voitiin todeta titrauksen tapahtuvan mahdollisimman tasaisesti ja siten tehokkaimmin ja lopputuloksen kannalta luotettavimmin. Kyseinen 160 °C:n titrauskäyrä on esitetty liitteessä 10.

Pullon 1 tuloksista piirrettiin myös kuvaaja (kuva 23), josta voidaan havaita näytteen vesipitoisuuden riippuvuus ajolämpötilasta. Pulloista 1 ja 2 ajettiin samat lämpötilasarjat, ja niistä piirretyt kuvaajat muistuttivatkin hyvin paljon toisiaan, mistä syystä seuraavassa esitetään vain 1. pullosta ajettujen tulosten perusteella piirretty kuvaaja.



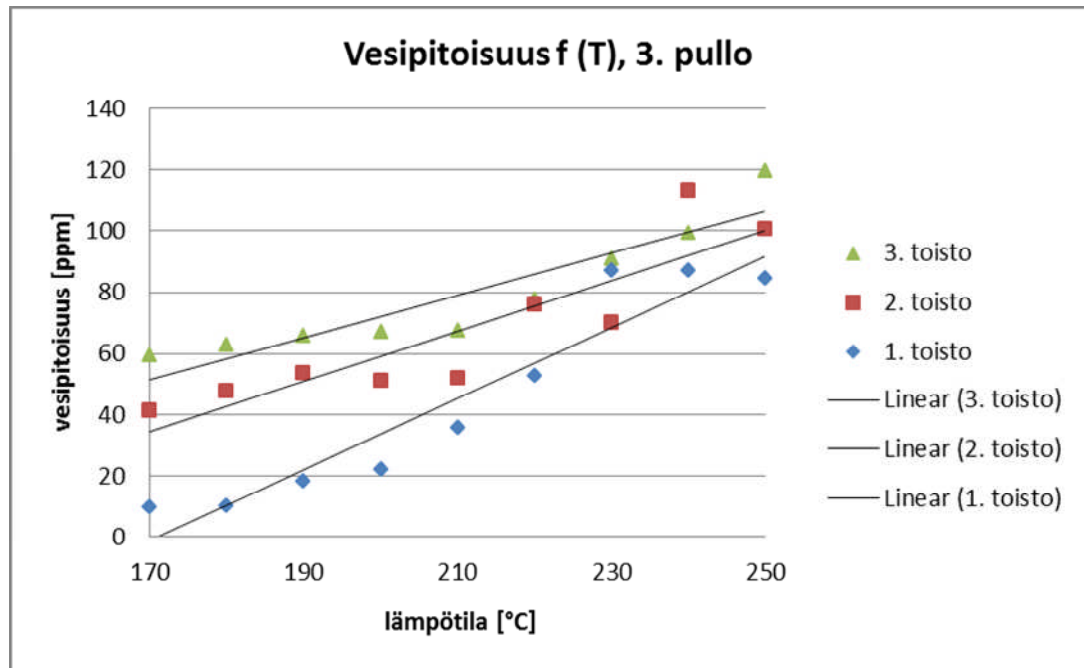
Kuva 23. Pullon 1 mitatut vesipitoisuudet toistoinen lämpötilan funktiona.

Uusista vesipitoisuusmittauksista havaittiin tulosten erilainen käyttäytyminen verrattuna vanhoihin lämpötilasarjoihin, joissa ajot suoritettiin välilämmityksin. Nyt

vesipitoisuuksissa trendi on nouseva eli kosteutta vaikutti sitoutuvan toistojen välillä, kun sitä vanhoissa mittauksissa haihtui lämpötilan toiston funktiona. Sitoutuneeseen kosteuteen saattoi syynä todennäköisimmin olla ajojärjestys, joka uusissa mittauksissa oli epäsuora eli jossa analyysit suoritettiin ilman välilämmityksiä, joiden on jo aiemmin todettu vaikuttavan analyysituloksiin negatiivisesti.

Tulosten hajonta toistojen välillä kasvoi uusissa lämpötilasarjoissa, mutta toisaalta lämpötilojen välinen tulosten vaihtelu samalla pieneni eikä selittämätöntä merkittävää tulosten äkillistä nousua tai laskua edelliseen arvoon verrattuna tapahtunut toisinkuin vanhoissa mittauksissa (kuva 15).

3. pullon vesipitoisuuksissa tapahtui 1. ja 2. pulloihin verrattuna erilaista tulosten jakaantumista, sillä korkeammissa lämpötiloissa +170..+250 °C suoritettut analyysit aiheuttivat tulosten vaihtelun selvää kasvua (kuva 24). Tämä ilmiö selittyi, kun tarkasteltiin ajon jälkeen vial-näytekippoja, joissa alkoi olla havaittavissa näytteen ryöpsähtelyä yli 180 °C:ssa ja jo merkittävää ryöpsähtelyä yli 200 °C:ssa analysoiduissa näytteissä. Ryöpsähtelyä nähtiin vial-kipon sisäpinnalla, joka oli sotkeentunut näytteestä silminnähtävällä havaittavan näytepinnan. Jo tästä voitiin arvioida ennen tulosten numeerista tarkastelua, että yli 180 °C:n lämpötilat eivät sovi LCF KARTille, sillä tällöin ei tiedetä, mitä näytteelle tapahtuu analysoinnin aikana. Voitiin vain tehdä toteamus, että ryöpsähtely ei ollut analyysituloksen kannalta hyvä asia eikä luotettavuutta voitu ainakaan parantaa analysoitaessa näytettä korkeissa lämpötiloissa.



Kuva 24. Pullon 3 mitatut vesipitoisuudet toistoinen lämpötilan funktiona.

Etsittäessä uusista lämpötilasarjoista optimaalisinta analysointilämpötilaa huomattiin, että parhaimmat toistettavuudet saatiin 1. pullolla 150 °C:ssa ja 2. pullolla 180 °C:ssa, mutta tämän lämpötilan voidaan todeta olevan joka tapauksessa kyseenalainen, koska kuten juuri todettu, yli 180 °C:n lämpötiloihin tulee LCF KARTia analysoitaessa suhtautua kriittisesti näytteen ryöpsähtelyn vuoksi. Tästä syystä uusien sarjojen perusteella 1. pullon tuloksista luettu toistettavin lämpötila 150 °C olisi luotettavin tulos.

Vanhojen lämpötilasarjojen perusteella optimilämpötilaksi aiemmin päätelty 160 °C, ja nyt uusien sarjojen perusteella määritetty 150 °C antavat käytännössä samoja vesipitoisuustuloksia. Näiden kahden lämpötilan tulosten välinen ero ei ole merkittävää, sillä kaikki tähän saakka mitatut LCF KARTin perustitraustulokset ovat niin pieniä, että näiden kahden lämpötilan vesipitoisuuksien ero ei vaikuta jo ennestään pieniin vesipitoisuuksiin käytännössä yhtään.

LCF KARTin vesipitoisuuden tavoitearvo määritettiin työn kokeellisen osuuden päätyttyä Neste Oilin toimesta maksimissaan 100 ppm:aan. Jo työn mittausten aikana uunilaitteella ajetuista titraustuloksista huomattiin, että LCF KART on hyvin kuivaa näytettä, jolloin perustitrauksissa pysytään vastaisuudessa todennäköisesti aina alle asetetun tavoitearvon 100 ppm, jos näyte on otettu ja käsitelty oikein eikä itse

prosessissa ole häiriöitä. 100 ppm:n ylittäviä pitoisuuksia ei määritetty mittauksissa kuin pari kertaa ja nekin kerrat suuremmissa >200 °C:een eli joka tapauksessa ei-sopivissa lämpötiloissa.

Uusien lämpötilasarjojen suoritus vahvisti vanhojen mittausten päätelmiä siitä, että LCF KARTille paras ja toistettavin lämpötila uunilaitteella kulometrisin menetelmin on 160 °C tai ainakin hyvin lähellä sitä, joten lopulliseksi mittauslämpötilaksi voidaan päätyä alkuperäisen määritelmän mukaan 160 °C:seen, koska erot viereisiin lämpötiloihin ovat silti niin pieniä ja käytännön kannalta merkityksettömiä.

11.3 Mittaustulosten tilastolliset analyysit

Lämpötilavälillä +90..+200 °C suoritettujen ns. vanhojen mittaustulosten ajettiin regressioanalyysillä ja tuloksista koottiin yhteenvetotaulukko 7.

Taulukko 7. Regressioanalyysien yhteenveto vanhoista lämpötilasarjoista.

pullo	analyysi-nro	a	b	S_a	S_b	R^2
1	1	47,90	0,43	7,38	0,19	0,38
	2	47,17	0,44	6,00	0,16	0,50
	3	46,97	0,46	5,28	0,14	0,57
3	1	55,75	0,60	3,15	0,14	0,78
	2	46,68	0,54	3,20	0,14	0,74
	3	46,24	0,39	2,42	0,14	0,67

Taulukossa 7

a on vakio (intercept)

b on kulmakerroin

S_a on vakion residuaalien keskivirhe

S_b on kulmakertoimen residuaalien keskivirhe

R^2 on selitysaste

Koska käytännön mittauksien perusteella oli päädytty lämpötilavalinnassa 160 °C:seen, ajettiin regressiot sillä olettamuksella, että

$$\text{vesipitoisuus} = a + b(T - 160) \quad (8)$$

eli jokaisesta ajolämpötilasta vähennettiin lopullinen uunilaitteen lämpötila 160 °C.

Uusien lämpötilasarjojen lämpötiloille +120..+200 °C eli pulloille 1 ja 2 sekä +170..+250 °C eli pullolle 3 ajettiin samoin olettamuksin regressioanalyysit kunkin pullon toistoille ja niistä luetut tulokset koottiin taulukkoon 8.

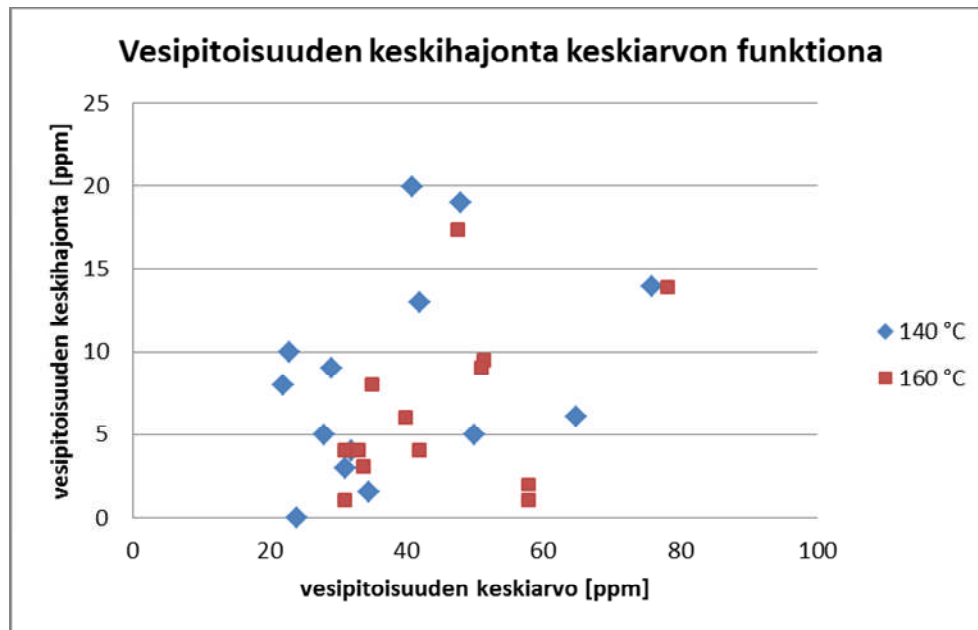
Taulukko 8. Regressioanalyysien yhteenveto uusista lämpötilasarjoista.

pullo	analyysi-nro	a	b	S _a	S _b	R ²
1	1	66,47	0,29	0,60	0,03	0,96
	2	81,33	0,16	1,16	0,05	0,65
	3	93,54	0,21	0,95	0,04	0,83
2	1	27,68	0,47	0,66	0,03	0,98
	2	46,60	0,37	2,11	0,08	0,75
	3	63,91	0,43	2,36	0,09	0,76
3	1	-12,64	1,16	7,83	0,14	0,91
	2	26,19	0,83	8,92	0,16	0,79
	3	44,89	0,69	6,07	0,11	0,85

Kaikista työssä tehdyistä mittauksista sekä perustitrauksille että vesilisäyksille laskettiin kullakin tavalla määritettyjen vesipitoisuustulosten keskiarvot ja keskihajonnat 140 ja 160 °C:ssa. Lämpötilan 140 °C mittaustulokset otettiin vertailuna mukaan, koska kuten vanhoissa työn mittauksissa oli käynyt ilmi, kyseinen lämpötila olisi tietyissä tilanteissa ollut myös varteenotettava määritys­lämpötila uunilaitteelle. Molempien lämpötilojen keskiarvot ja keskihajonnat koottiin yhteen, jossa vanhat ja uudet mittaukset on eriteltynä. Taulukko on liitteenä 12.

Taulukon kaikista tuloksista laskettiin lisäksi keskihajonnat erikseen 140 ja 160 °C:lle, mutta yhteisesti vanhoista ja uusista mittauksista. 140 °C:n mittausten keskihajonnaksi saatiin määritettyä 6 ppm ja 160 °C:n mittausten 5 ppm, kun kummallakin lämpötilalla oli yhtä monta havaintoa. Tällä tavalla kaikki mittaustulokset huomioon ottaen ja edellisen havainnon perusteella paras lämpötila uunilaitteelle olisi jo aiemminkin todettu 160 °C. Tuloksista piirrettiin hajonnat keskiarvojen funktiona (kuva 25) erikseen kummallekin lämpötilalle yhteisesti vanhoista sekä uusista mittauksista, mutta

merkittävää eroa ei kuvassa sijaitsevien eri lämpötilojen pisteiden välillä voida nähdä eikä siten todeta, kumpi lämpötila olisi parempi LCF KART -näytteen määrittämiseen.



Kuva 25. Kaikkien tehtyjen mittausten vesipitoisuuksien keskihajonnat keskiarvojen funktiona lämpötiloissa 140 °C ja 160 °C.

Kaikkien työssä määritettyjen keskihajontojen perusteella määritettiin vielä yhteinen neliöllisen keskiarvon estimaatti kummallekin lämpötilalle yhtälön

$$S_{\text{yhdistetty}} = \sqrt{\frac{\sum S_i^2}{n}} \quad (9)$$

mukaan.

S_i on i:nnen näytteen keskihajonta

n on näytteiden lukumäärä

Tulokseksi saatiin $n = 9$ ppm, mikä kuvaa menetelmän toistotarkkuutta eli täsmällisyyttä. Normaalijakauman nyrkkisäännön mukaan vain 68,3 % tuloksista sijaitsee rajojen $\mu \pm \sigma$ sisällä, jossa μ on normaalijakauman odotusarvo ja σ on keskihajonta. Siten määritetty neliöllinen keskiarvo 9 ppm ei sellaisenaan sovi luottamusvälin tarkasteluun vaan

ennemminkin $\mu \pm 2 \cdot 9$, joka vastaa luottamusväliä 95,4 % ja on näin parempi kuvaamaan suurempaa joukkoa mittaustuloksista.

Mittaustarkkuudella $\pm 2 \cdot 9$ voitiin määrittää sekä vanhojen että uusien vesipitoisuuksien keskiarvojen avulla mittaustulosten vaihteluväli eli pitoisuusrajat, joiden sisällä tulokset 95,4 %:n todennäköisyydellä sijaitsevat. Vanhoissa määrittämissä esimerkiksi 140 °C:ssa vesipitoisuuden keskiarvon ollessa 65 ppm (liite 12) saatiin 95 %:n luottamusväliä pitoisuudeksi mittaustarkkuuksineen 65 ± 18 ppm. 160 °C:ssa vesipitoisuuden keskiarvon ollessa 34 ppm tulokseksi saatiin 34 ± 18 ppm. Havaintoja kummallakin lämpötilalla oli 12 kappaletta. Vastaavasti uusissa määrittämissä 76 ppm:n pitoisuuskeskiarvolla 140 °C:ssa tulokseksi saatiin 76 ± 18 ppm ja 160 °C:ssa 78 ppm:n keskiarvolla 78 ± 18 ppm, mutta havaintoja kummallakin lämpötilalla oli tosin vain kaksi kappaletta. Vanhoissa mittauksissa tulosten vaihteluväli oli uusien mittausten tuloksia selvästi pienempi, mutta tähän vaikuttaa havaintojen lukumäärä, joka vanhoissa mittauksissa on kuusinkertainen uusiin mittauksiin verrattuna. Tarkasteltaessa kaikista tuloksista määritettyjä mittaustarkkuuksia huomattiin, että yhteisesti sekä vanhoilla että uusilla mittauksilla 140 °C:n määrittämissä vaihteluväli oli 160 °C:n vaihteluväliä pienempi, sillä 140 °C:ssa pitoisuus ja sen vaihteluväli oli 39 ± 18 ppm ja 160 °C:ssa 44 ± 18 ppm.

12 Yhteenveto

Insinööriyössä oli tarkoitus selvittää Neste Oilin TL4:n pohjaöljy-yksikön vakuumitislaukolonnin tuottaman LCF KART -näytteen vesipitoisuuksia, joiden oli arveltu aiheuttavan ongelmia prosessissa ja muodostavan haitallista koksia linjan lämmönvaihtimissa. Tämän seurauksena koksen pesemiseksi prosessi jouduttiin ajamaan aina säännöllisin väliajoin alas, mikä aiheutti merkittäviä linjan tuotantomenetyksiä. Työssä tutkittiin siten kahden eri käytössä olevan vesipitoisuusmittausmenetelmän avulla näytteen vesipitoisuuksia, jotka saatiin aikaan näytteen eri esikäsitelyin sekä mittaamalla vesilisäysnäytteitä, joihin oli lisätty tunnettu määrä vettä. Mittausmenetelmiä verrattiin saatujen tulosten osalta toisiinsa, sillä työssä oli myös tarkoituksena päätyä luotettavampaan ja toistettavampaan menetelmään laadunvalvontalaboratorion jatkoa ajatellen, johon haluttiin ottaa käyttöön työn tutkimusten perusteella parempi menetelmä. Mittausten aikana huomattiin hyvin pian, että kulometrinen menetelmä antoi huomattavasti pienempiä vesipitoisuustuloksia kuin verrattu volumetrinen ja siihen saakka laboratoriossa käytössä ollut menetelmä ollen myös toistettavampi ja siten luotettavampi määrittäminen menetelmä. Havainnon perusteella voitiin jo varhaisessa tutkimusten vaiheessa päätyä vaihtamaan LCF KARTin vesimääritysmenetelmä kulometriseen KFT:een ja lähteä selvittämään kyseiselle ns. uunimenetelmälle oikeaa määrittäislämpötilaa, joka sopii parhaiten tutkitun näytteen analysointiin. Näytteen eri ajojärjestelyjen sekä tunnetun vesimäärän sisältävien näytteiden tulosten perusteella voitiin lukuisten mittausten jälkeen todeta lämpötilan 160 °C olevan tutkitusta lämpötilavälistä +90..+250 °C kaikista toistettavien ja siihen voitiin valittuna määrittäislämpötilana päätyä.

Tehdyn tutkimustyön ansiosta huomattiin, että näytepullon analysoinnin aikainen aukominen vapautti näytteen sisältämää kosteutta ja vaikutti siten varsinaisiin mittaustuloksiin. Tämän havainnon pohjalta pidettiin aina yhden näytepullon ensimmäistä analyysitulosta kaikkein luotettavimpana ja totuutta eniten vastaavana kuin myöhempiä samasta pullosta ajettuja tuloksia. Myös näytteen analysointia edeltävällä esikäsitelyllä huomattiin olevan hieman merkitystä tulosten kannalta. Varsinkin laboratorion käyttämää vesihaudetta LCF KARTin sulatuskeinona ei pidetty työn tutkimuksissa hyvänä vaihtoehtona, kun tutkimuskohteena on näytteen vesipitoisuus. Tämän vuoksi päädyttiin tekemään jokainen näytteen sulatus

lämpökaapissa, jotta minimoitaisiin ulkoisen kosteuden pääsy näytteeseen ja sitä kautta virheelliset mittaustulokset. Laadunvalvontalaboratoriolle tehtiin työn päätyttyä myös ehdotus siirtyä sulattamaan näyte jatkossa vesihauteen sijaan lämpökaapissa samoin kuin analysoimaan näytteestä ensimmäisenä vesipitoisuus, joilla käsittelyillä saavutettaisiin luotettavimmat tulokset.

Vaikka työssä päästiinkin valitsemaan LCF KARTin vesipitoisuuden määrittämiseen uusi menetelmä ja sille paras analysointilämpötila, voisi käytännön mittauksia jatkossa tarpeen mukaan jatkaa esimerkiksi tutkimalla tarkemmin näytteen käyttäytymistä korkeammissa n. 200 °C:n lämpötiloissa, joissa tämän työn aikana tehdyissä jatkomittauksissa tapahtui näytteen ryöpsähtelyä. Mahdollisuuksien mukaan myös vanhaa volumetristä menetelmää olisi tässäkin työssä ollut mahdollista lähteä kehittämään, mutta kulometrisen menetelmän ainoa kehityskohde eli parhaimman ajolämpötilan etsiminen kyseiselle näytteelle vaikutti kuitenkin yksinkertaisimmalta vaihtoehdolta, ja tämän vuoksi volumetrisen menetelmän kehittäminen unohdettiin. Volumetristä menetelmää voisi jatkotoimenpiteenä lähteä kehittämään LCF KARTille ja tutkia esimerkiksi eri liuoskomponenttien ja -suhteiden vaikutusta näytteen liukenevuuteen, joka oli työtä aloitettaessa varsin huono ja epäsopiva LCF KART -näytteelle. Tämä johtui juuri siitä, että titrauksen pohjaliuoksena käytettiin samaa liuosseosta yhteisesti monen muun laadunvalvontalaboratorion näytteen kanssa vesipitoisuuksien titrauksissa, vaikka kyseiset muut näytteet eivät olleet LCF KART -näytteen tapaan huoneenlämmössä kiinteitä eivätkä siten jähmettyneet näytteen injektioon yhteydessä ja jääneet paakkuuntuneiksi näytteen paloiksi pohjaliuoksen sekaan. LCF KARTin oltua sellaisenaan varsin vaikeasti analysoitava näyte voisi pohjaliuoksen muuttamisen ohella jatkotoimenpiteenä olla mahdollista muuttaa myös titrauskokoonpanoa siten, että titrausastia olisi lämmitettävän magneettisekoittimen päällä ja/tai titrausastia olisi vuorattu lämpöpeitolla, jolloin pohjaliuosta voitaisiin lämmittää yli huoneenlämmön eikä näyte paakkuuntuisi. Liuoskomponenttien tulisi tietysti olla tässä yhteydessä lämmityksenkestäviä eikä niinkään helposti haihtuvia.

Mittausten käytännön suorittaminen oli usein haasteellista näytteen nopean jähmettymisen vuoksi, ja siksi analysointi tuli suorittaa mahdollisimman ripeästi. Myös tulosten analysointi oli ajoittain hankalaa, sillä tarkkoja johtopäätöksiä oli välillä vaikea tehdä. Tulokset eivät olleet systemaattisia, ja se, mikä lämpötila oli toiminut edellisissä

mittauksissa, ei enää seuraavalla mittauskerralla ollutkaan enää yhtä selvästi hyvä vaihtoehto. Tulosten tulkinta siis vaihteli ajokertojen mukaan, mikä oli hämmentävää. Tämän voitiin yksinkertaisesti sanoa johtuvan vain hankalasta näytteestä, jolle ei ole olemassa yksiselitteistä ja "oikeaa" vesipitoisuutta. Veden määrä tosin vaihtelee myös prosessiolosuhteiden ja -ajojen mukaan, mikä selittäisi eri päivinä analysoitujen vesipitoisuuksien väliset erot, mutta saman päivän aikana ajettujen saman erän eri näytepullojen vesipitoisuuksien hajonta selittynee vain hankalalla näytteellä, mikä käyttäytyy titrauksen aikana vaihtelevasti. Myös näytteen homogenisoinnin osuutta tuloksiin pidettiin koko työn aikana ensiarvoisen tärkeänä, koska itse näytteenottoon ei päästy vaikuttamaan. Jos silti oletetaan, että näytteenotto on tehty oikein ja tarkasti, seuraavana koettava näytteen esikäsittely vaikuttaa merkittävästi tuloksiin.

Lähteet

- 1 Öljyn tuotanto ja kysyntä. 2012. Verkkodokumentti. Öljyalan keskusliitto, Helsinki. <www.oil.fi/index.php?m=4&id=206>. Luettu 22.2.2012.
- 2 Historia. Verkkodokumentti. Neste Oil Oyj. <www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,163>. Luettu 22.2.2012.
- 3 Lyhyesti. Verkkodokumentti. Neste Oil Oyj. <www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,2999>. Luettu 22.2.2012.
- 4 Strengell, Pertti. 2009. Porvoon jalostamon prosessointi. Toiminnankuvaus. Neste Oil Oyj.
- 5 Ruskoaho, M. 2010. PÖY:n prosessin yleiskuvaus. Operointiohje. Neste Oil Oyj.
- 6 Raakaöljyjen ominaisuuksia. Verkkodokumentti. Neste Oil Oyj. <www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,6691,6699>. Luettu 28.2.2012.
- 7 Pohjaöljy-yksikön käyttökäsikirja, luku 1; prosessikuvaus. Neste Oil Oyj.
- 8 Käyttöturvallisuustiedote. Pohjaöljy-yksikön raskas tyhjökaasuöljy (export). 2009. Neste Oil Oyj.
- 9 Pohjaöljy-yksikön käyttökäsikirja, luku 2; normaali käynti. Neste Oil Oyj.
- 10 Taking a good sample. Verkkodokumentti. Dairy One, Ithaca. <www.dairyone.com/Forage/FactSheet/sampling_instructions.htm>. Luettu 27.2.2012.
- 11 Aalto, Mikko. 2011. Hiilivetyjen näytteenotto. Työohje. Neste Oil Oyj.
- 12 Hydranal(R)-Manual. Eugen Scholz Reagents for Karl Fischer Titration. 2006. Sigma Aldrich, Seelze.
- 13 Bruttel, Peter & Schlink, Regina. 2006. Water determination by Karl Fischer Titration. Metrohm Ltd., Herisau.
- 14 Duncanson, Marianne. Detecting and Controlling Water in Oil. Verkkodokumentti. A Noria Publication, Tulsa. <www.machinerylubrication.com/Read/787/detecting-water-in-oil>. Luettu 13.3.2012.

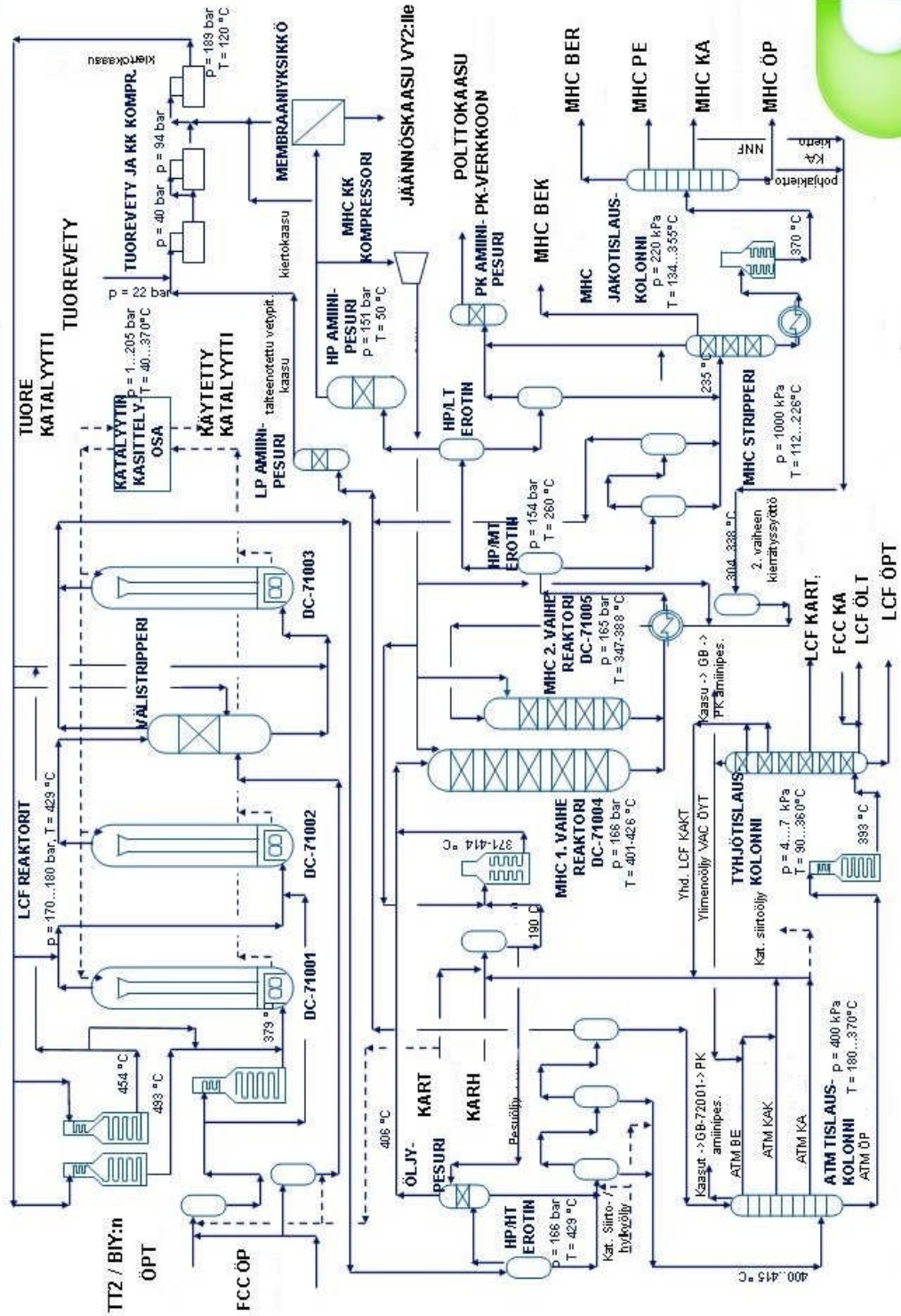
- 15 D4377 - Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. 2006. Painettu standardi-manuaali. ASTM International, West Conshohocken.
- 16 D6304 - Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. 2007. Painettu standardi-manuaali. ASTM International, West Conshohocken.
- 17 Stern, Michael & Girdler, Larry. Analyzing Water in Oil. Verkkodokumentti. A Noria Publication, Tulsa. <www.machinerylubrication.com/Read/984/analyzing-water-oil>. Luettu 15.3.2012.
- 18 A Closer Look at Karl Fischer Coulometric Titration. Verkkodokumentti. A Noria Publication, Tulsa. <www.machinerylubrication.com/Read/594/karl-fischer-coulometric-titration>. Luettu 15.3.2012.
- 19 Basics of Karl Fischer Titration. 2011. Verkkodokumentti. Sigma Aldrich. <www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/titration/hydranal/learning-center/theory.html>. Luettu 15.3.2012.
- 20 Aurand, Craig. 2010. Moisture Determination by Karl Fischer Titration, Background of the Chemistry and Recent Developments. Verkkodokumentti. Sigma Aldrich, Bellefonte. <www.sigmaaldrich.com> Luettu 13.3.2012.
- 21 Analytix – Advantages in Analytical Chemistry. 2000. Verkkodokumentti. Sigma Aldrich. <www.sigmaaldrich.com>. Luettu 13.3.2012.
- 22 Ruiz, Rennie P. 2001. Karl Fischer Titration - Current Protocols in Food Analytical Chemistry. Verkkodokumentti. Hunt-Wesson Inc., Fullerton. <www.nshtvn.org/ebook/molbio/Current%20Protocols/CPFAC/faa0102.pdf>. Luettu 17.3.2012.
- 23 Karl Fischer Titration. Verkkodokumentti. Metrohm U.K. Ltd., Runcorn. <www.metrohm.co.uk/Downloads/Basic_Theories__KF_Titration.pdf>. Luettu 13.3.2012.
- 24 Water Determination – Karl Fisher Method. Verkkodokumentti. The Japan Food Chemical Research Foundation, Toyonaka City. <www.ffcr.or.jp>. Luettu 18.3.2012.
- 25 Titrauslaitteen ylläpito ja perushuolto. Metrohm.
- 26 Aquastar – Karl Fischer Titration Basics. EMD Chemicals Inc, Darmstadt. <www.melvynbecerra.cl/images/KFTitrationBasics.pdf>. Luettu 15.3.2012.

- 27 KF Oven Sample Processor. 2010. Verkkodokumentti. Metrohm U.K. Ltd, Runcorn. <www.metrohm.co.uk>. Luettu 11.3.2012.
- 28 874 Oven Sample Processor. Manual. 2009. Metrohm AG, Herisau.
- 29 On-Line Water Content Analysis using Karl Fischer Titration. 2007. Verkkodokumentti. Synthesis Media Ltd, Cleveland. <processengineering.theengineer.co.uk>. Luettu 21.3.2012.
- 30 Higgins, Frank. 2008. Verkkodokumentti. On-Site, Low Level Quantitative FTIR Analysis of Water in Oil Using a Novel Water Stabilization Technique. <www.petro-online.com/article_read/365/>. Luettu 21.3.2012.
- 31 ADI 2040 Process Analyzer. 2008. Applikon Analytical B.V., Schiedam. <www.metrohm-process.co.uk>. Luettu 21.3.2012.
- 32 ADI 201Y Single Method On-line Analyzers. 2008. Applikon Analytical B.V., Schiedam. <www.metrohmusa.com/download/Products_201Y_Brochure.pdf>. Luettu 21.3.2012.
- 33 VCS-series Microfilters Separators. Peco Facet. Sähköpostikeskustelun liite. 2.3.2012. Parikka, Teppo. Neste Jacobs Oy.
- 34 Vertical Coalescer Separators for API-1581, Group II, Class A Applications. 1994. Verkkodokumentti. Facet International Inc, Tulsa. <www.drshannonco.com/Facet/pdf/housings/Coalescer%20Separator/v-105.pdf>. Luettu 20.3.2012.
- 35 Coalescer Separators General Description. 2006. Verkkodokumentti. Precision Filtration Products, Pennsburg. <www.precisionfiltration.com/products/PDF/Coalescer%20Separators%20General%20Description.pdf>. Luettu 20.3.2012.
- 36 Product Information Bulletin, Model NP-185 Coalescer Cartridge. Facet International, Kempen. Sähköpostikeskustelun liite. 2.3.2012. Parikka, Teppo. Neste Jacobs Oy.
- 37 CC-U5-2DP Aromatic Coalescer Cartridges. Peco Facet. Sähköpostikeskustelun liite. 2.3.2012. Parikka, Teppo. Neste Jacobs Oy.
- 38 Kuusinen. Verkkodokumentti. Regressioanalyysi. <<https://noppa.aalto.fi>>. Luettu 12.8.2012.
- 39 Regression analysis. Verkkodokumentti. <<http://elsa.berkeley.edu/sst/regression.html>>. Luettu 12.8.2012.

PÖY:n virtauskaavio

NESTE OIL

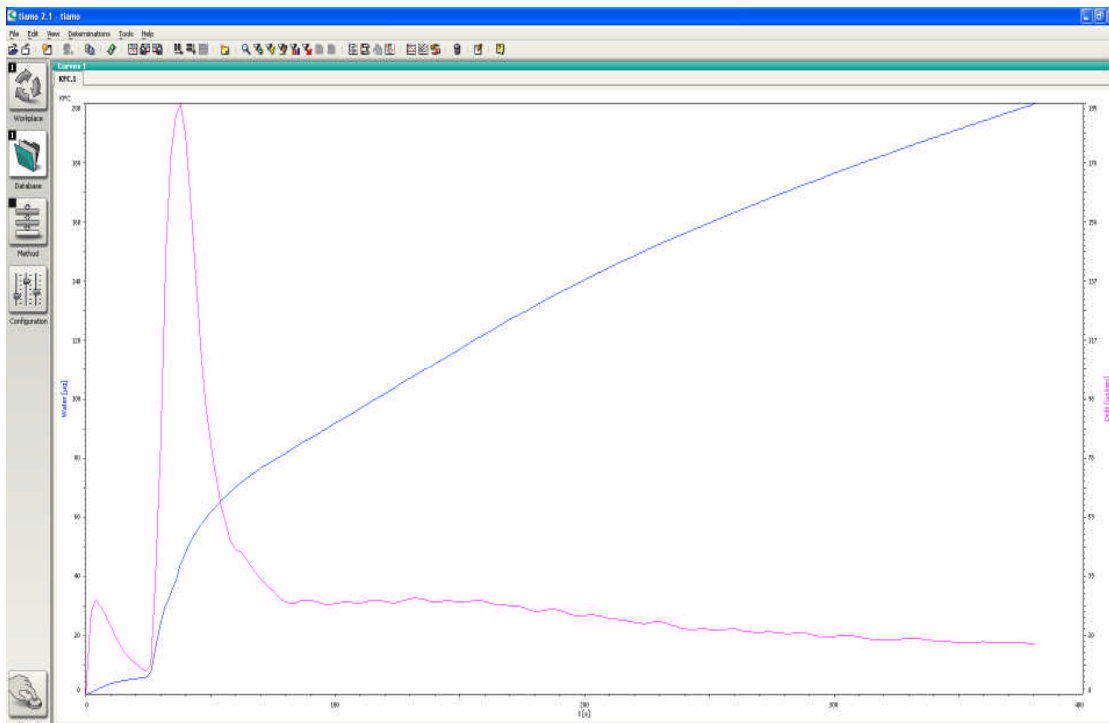
PÖY:n yksinkertaistettu virtauskaavio



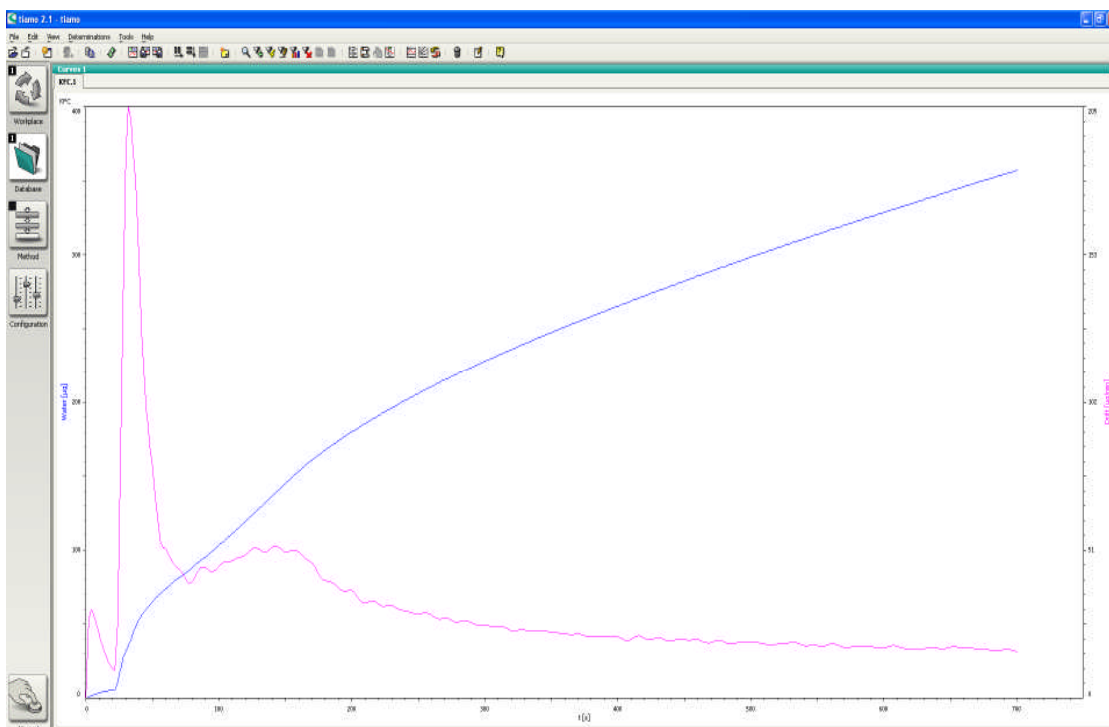
Tunnettujen vesimäärien mittaustulokset kullakin esikäsitellyllä

pullo	sulatus	sekoitus	vesilisäys	tulos [ppm] ISO 10336 (volumetrinen)	tulos [ppm] ISO 12937 (kulometrinen; 140 °C)
1	lämpök.	tasorav.	1793 ppm	2093	1790
1	lämpök.	tasorav.		2247	1751
1	lämpök.	tasorav.		1784	1700
1	lämpök.	tasorav.	1409 ppm	1872	1413
1	lämpök.	tasorav.		1815	1296
1	lämpök.	tasorav.		1723	1319
1	lämpök.	tasorav.	1662 ppm	1996	1710
1	lämpök.	tasorav.		1811	1718
1	lämpök.	tasorav.		1475	1658
2	lämpök.	ultraääni	1338 ppm	2118	1277
2	lämpök.	ultraääni		1582	1211
2	lämpök.	ultraääni		1742	1177
2	lämpök.	ultraääni	1950 ppm	2150	1687
2	lämpök.	ultraääni		2076	1616
2	lämpök.	ultraääni		2062	1676
3	vesih.	tasorav.	1568 ppm	1268	1617
3	vesih.	tasorav.		1279	1573
3	vesih.	tasorav.		1000	1525
3	vesih.	tasorav.	1128 ppm	1200	1206
3	vesih.	tasorav.		1073	1089
3	vesih.	tasorav.		753	991
3	vesih.	tasorav.	2407 ppm	2588	2553
3	vesih.	tasorav.		2468	2348
3	vesih.	tasorav.		2150	2121

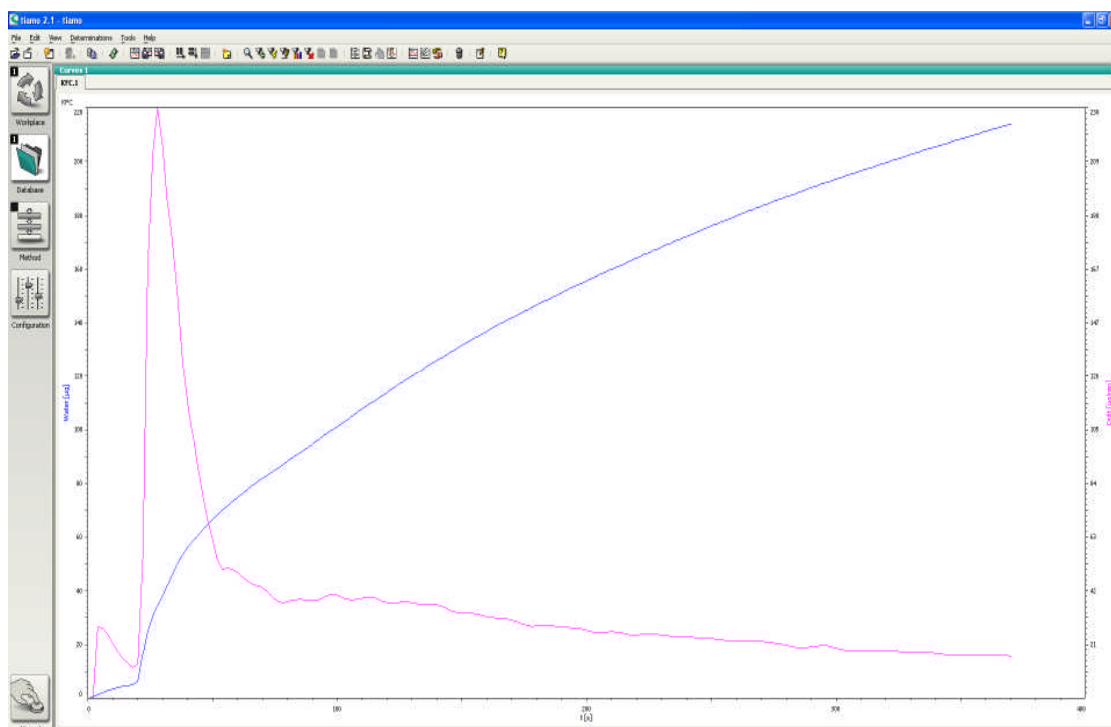
Lämpötilasarjan +90..+200 °C titrauskäyriä



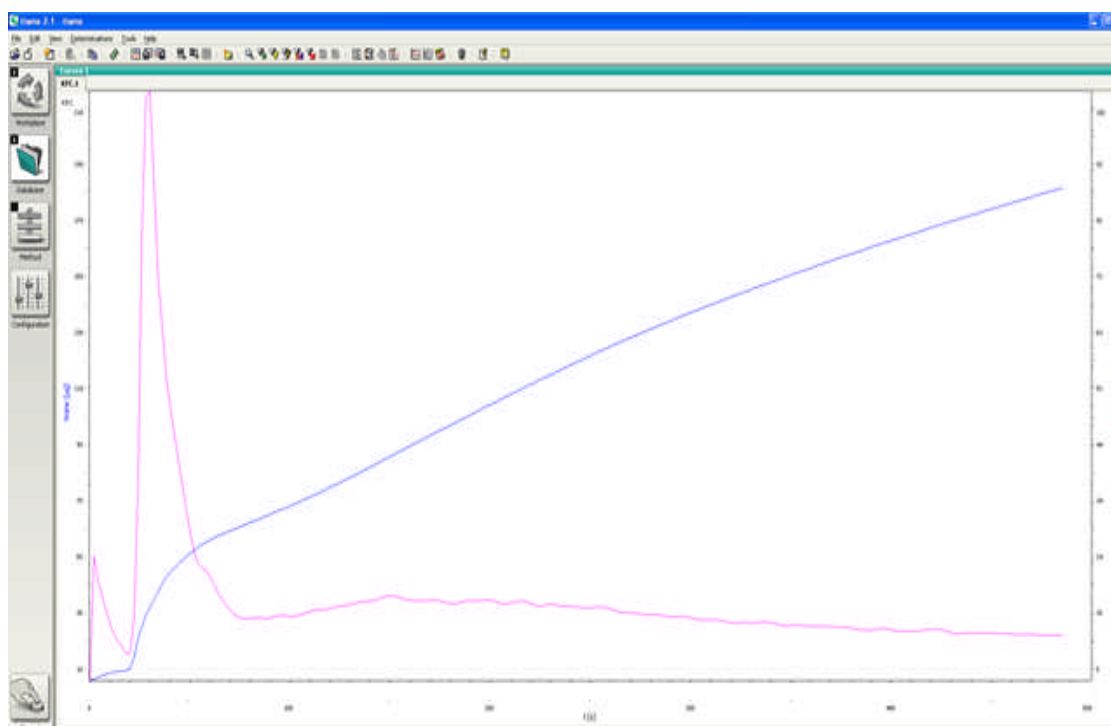
120 °C



140 °C



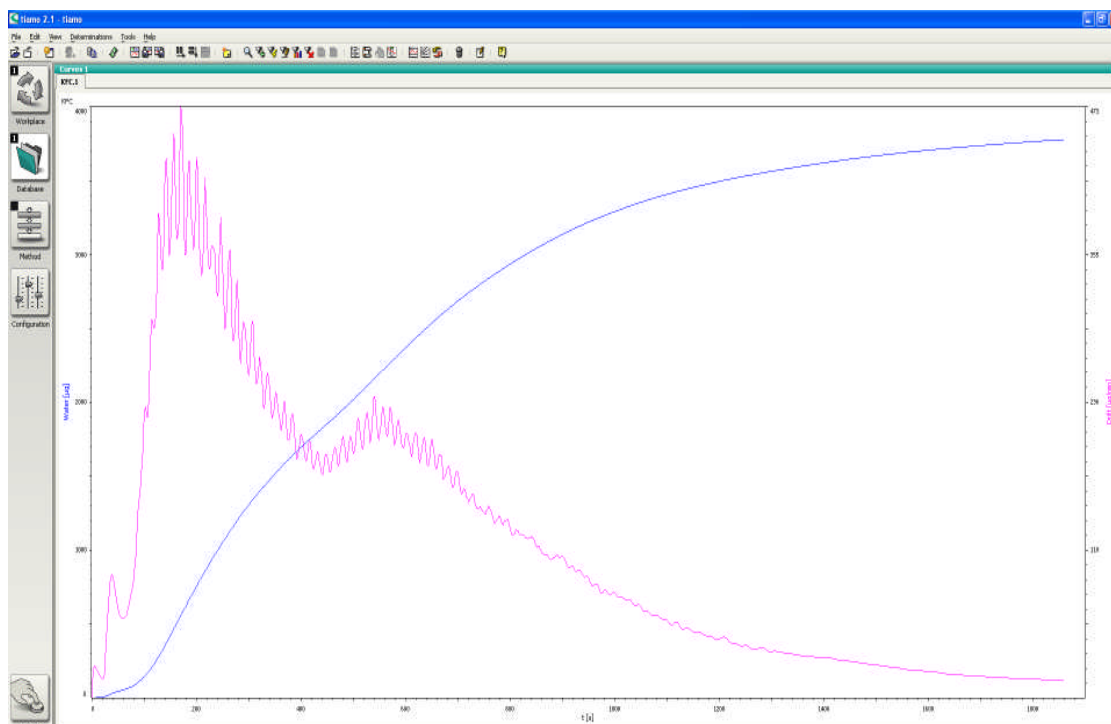
160 °C



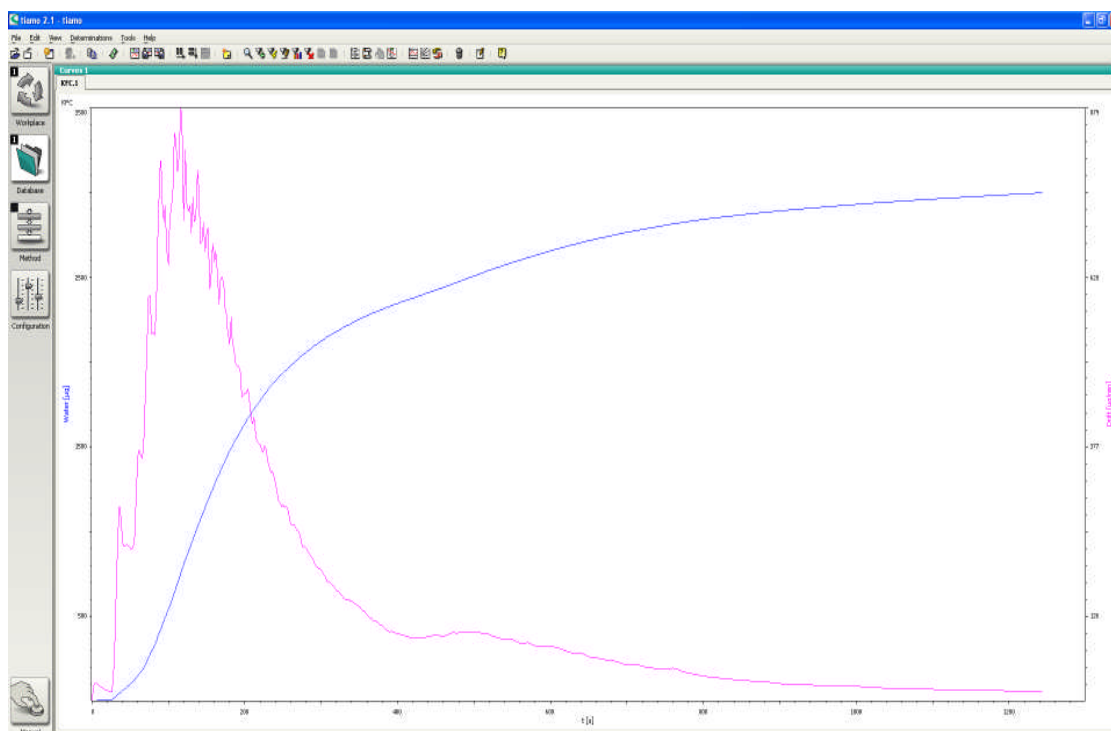
100 °C

**Vesilisäsmittausten tulokset [ppm] lämpötilavälillä +140..+200 °C
sekä niiden titrauskäyriä**

pullo	Uunilaitteen lämpötila [°C]						
	140	150	160	170	180	190	200
3; vesilis. 1342 ppm	1579	1426	1353	720	1082	431	326
	1376	1227	1248	668	1026	384	291
	1502	1303	1245	635	987	93	73
6; vesilis. 1676 ppm	1726	1665	1595	1496	1444	1332	1251
	1742	1640	1557	1451	1403	1270	1172
	1728	NA	1540	1416	1356	1247	1149
9; vesilis. 2092 ppm	2109	2190	1981	1928	1611	1348	1122
	2166	2175	1986	1697	1448	1211	1112
	2163	2011	1982	1640	1376	1172	1105



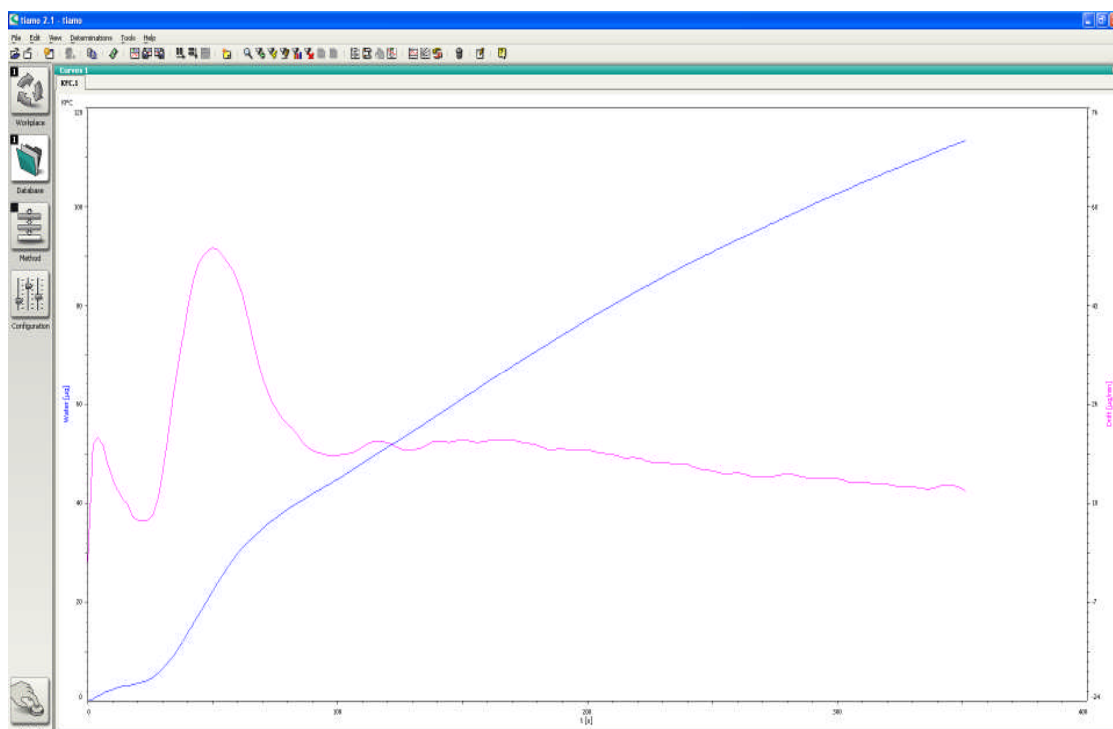
1342 ppm; 140 °C



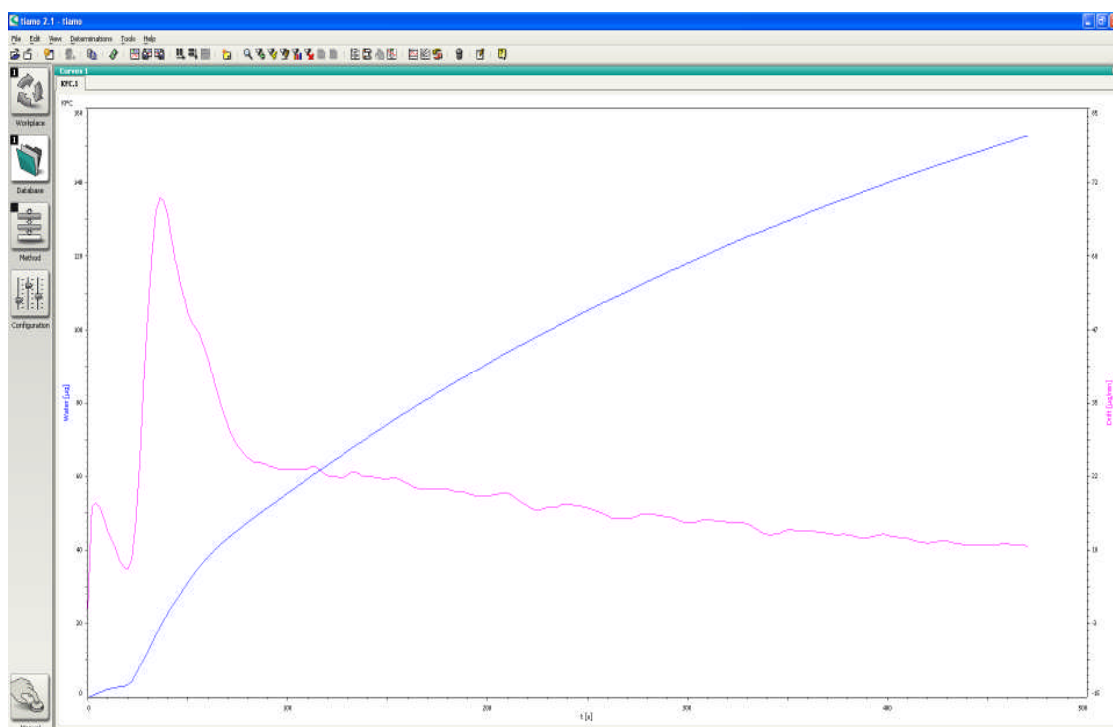
1342 ppm; 160 °C

Näytteen vesipitoisuus perustitrauksena ja vesilisäyksenä kolmessa eri lämpötilassa sekä niiden titrauskäyriä

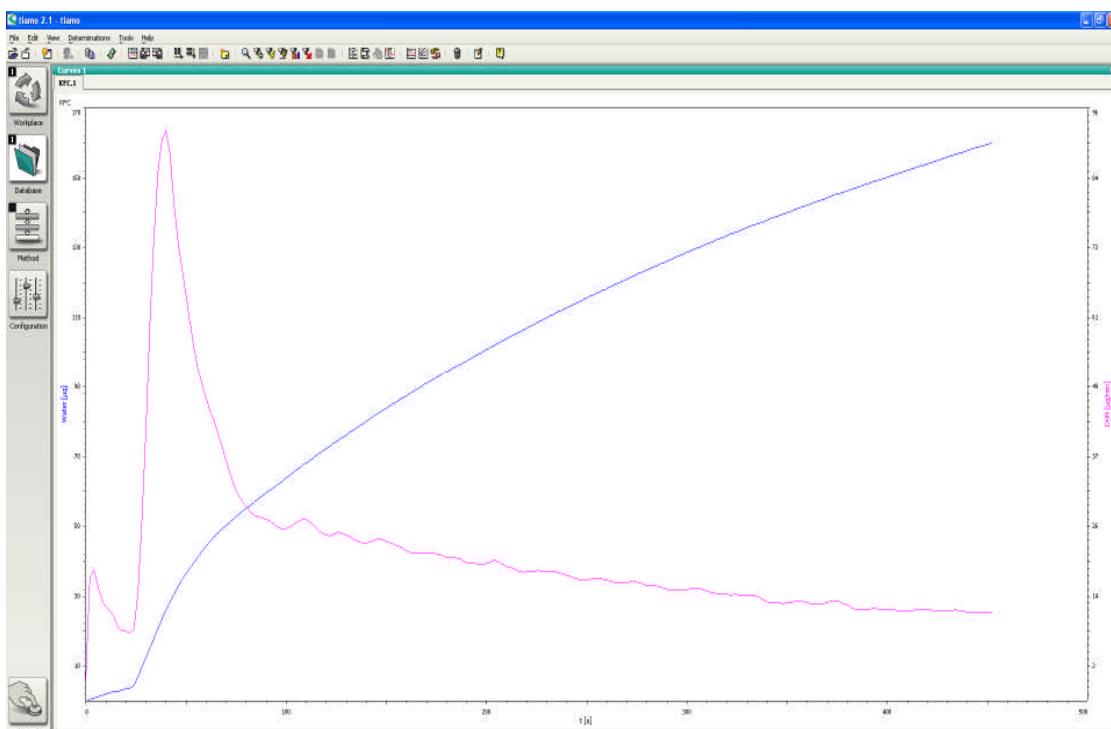
pullo	mittaustapa	analyysi-nro	Uunilaitteen lämpötila [°C]		
			120	140	160
1	perustitraus	1	41	36	44
		2	43	30	28
		3	30	30	33
	vesilisäys 779 ppm	1	766	547	315
		2	785	452	245
		3	655	359	203
3	perustitraus	1	36	33	35
		2	31	29	33
		3	24	NA	28
	vesilisäys 1010 ppm	1	1088	719	295
		2	874	594	254
		3	NA	464	210
6	perustitraus	1	17	31	35
		2	10	19	28
		3	11	16	30
	vesilisäys 1314 ppm	1	1362	1140	811
		2	1264	1015	684
		3	1138	846	584
9	perustitraus	1	23	38	47
		2	11	27	38
		3	9	21	36
	vesilisäys 1934 ppm	1	2055	1820	1218
		2	1990	1680	1046
		3	1891	1421	772



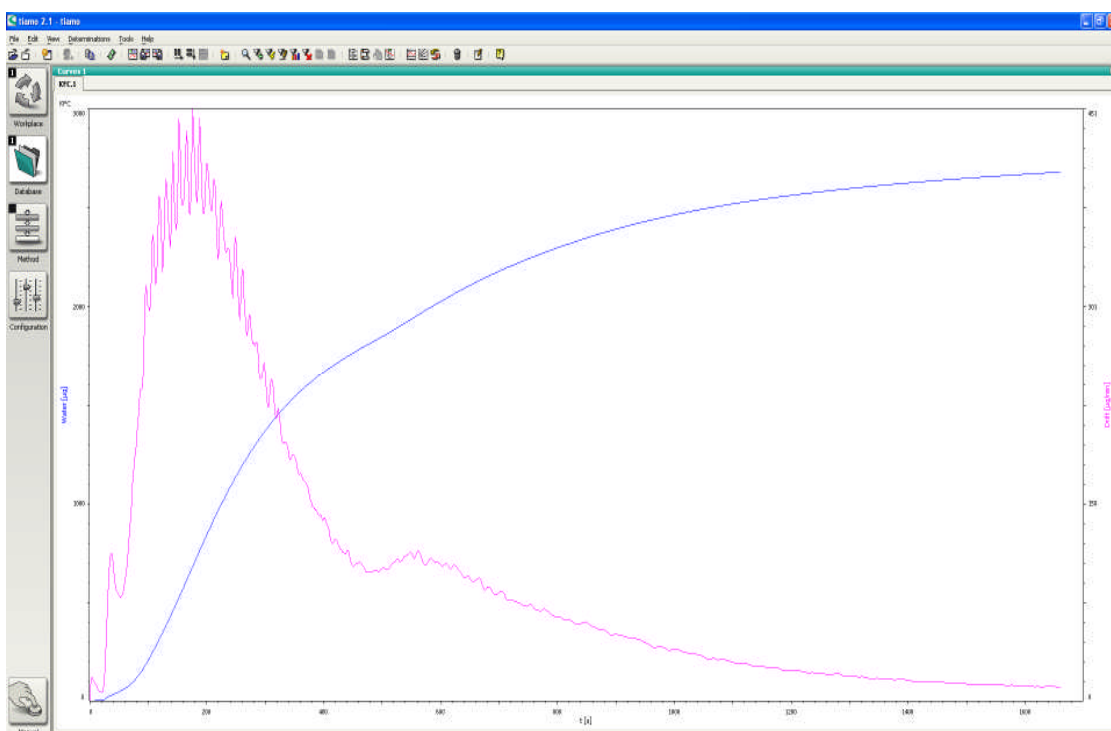
Perustitrauskäyrä ennen 1314 ppm:n vesilisäystä; 120 °C



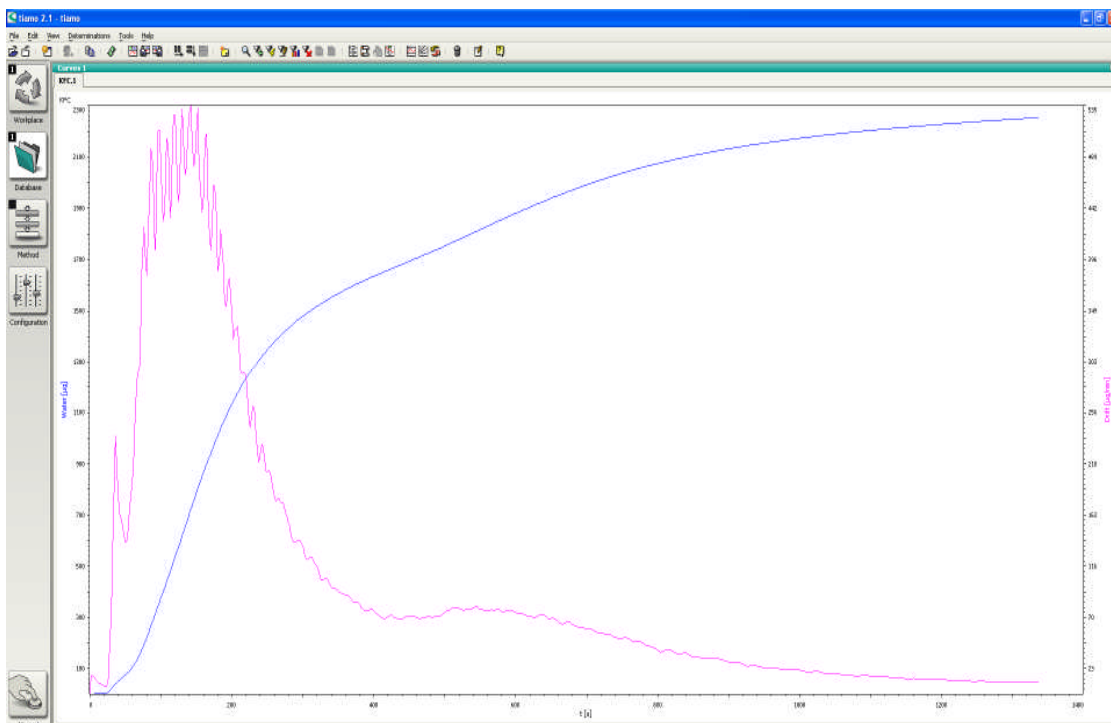
Perustitrauskäyrä ennen 1314 ppm:n vesilisäystä; 140 °C



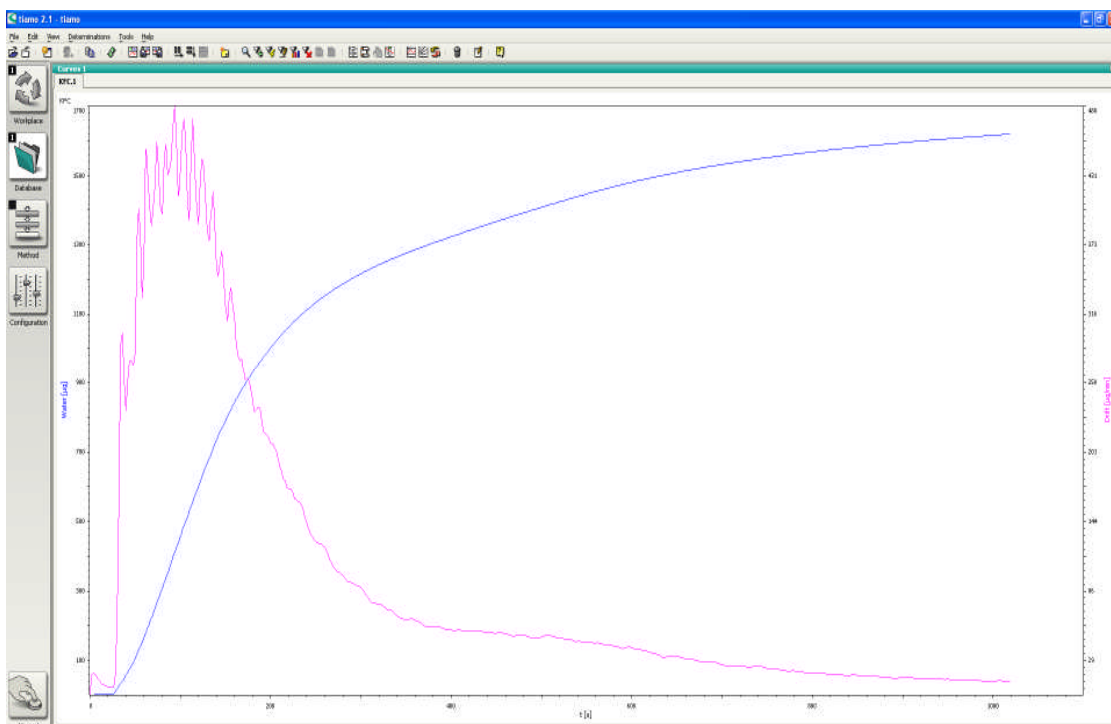
Perustitrauskäyrä ennen 1314 ppm:n vesilisäystä; 160 °C



Vesilisäyksen 1314 ppm titrauskäyrä; 120 °C



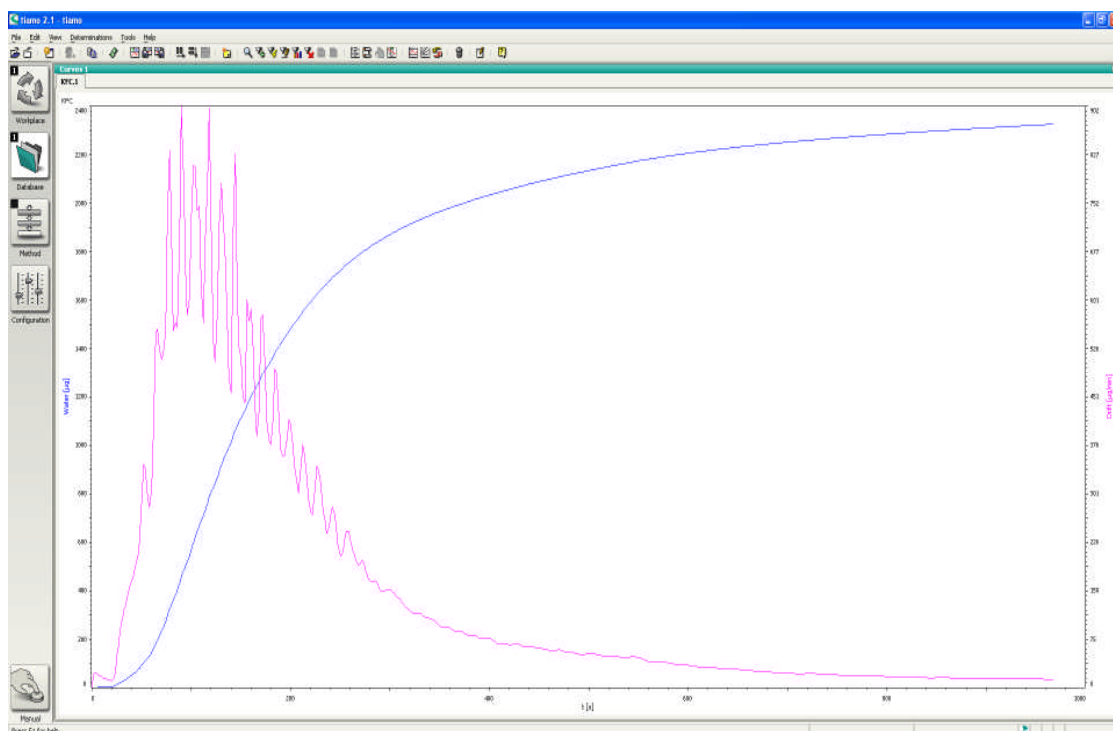
Vesilisäyksen 1314 ppm titrauskäyrä; 140 °C



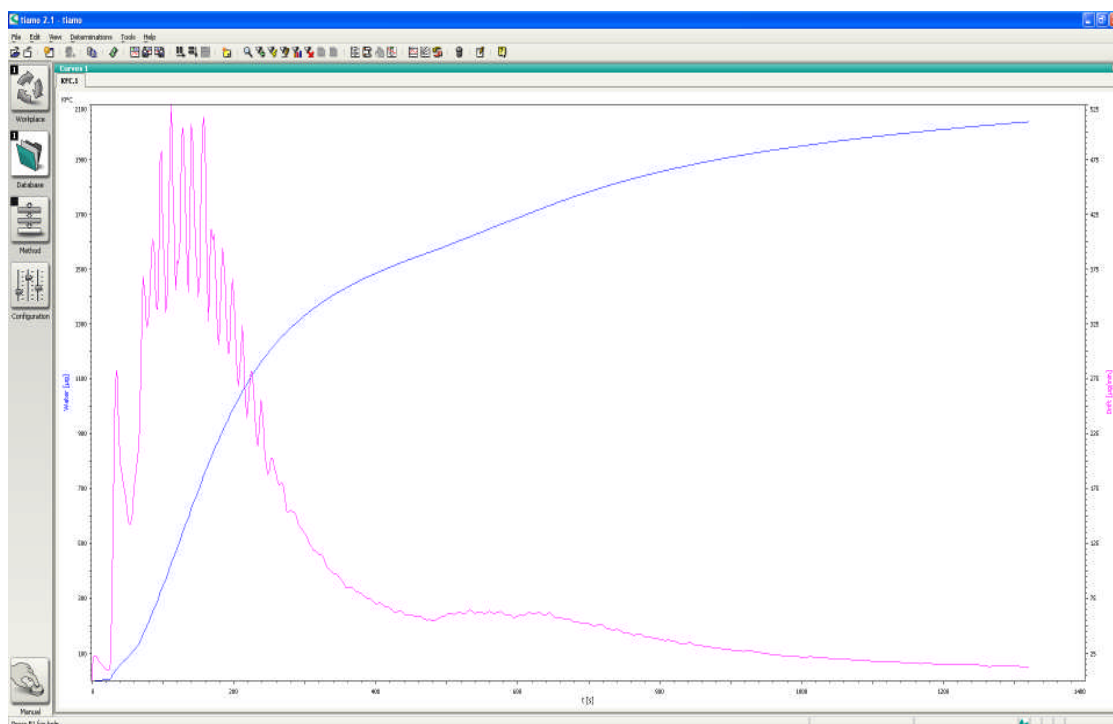
Vesilisäyksen 1314 ppm titrauskäyrä; 160 °C

Mittaustulokset [ppm] käänteisessä lämpötilajärjestyksessä sekä niiden titrauskäyriä

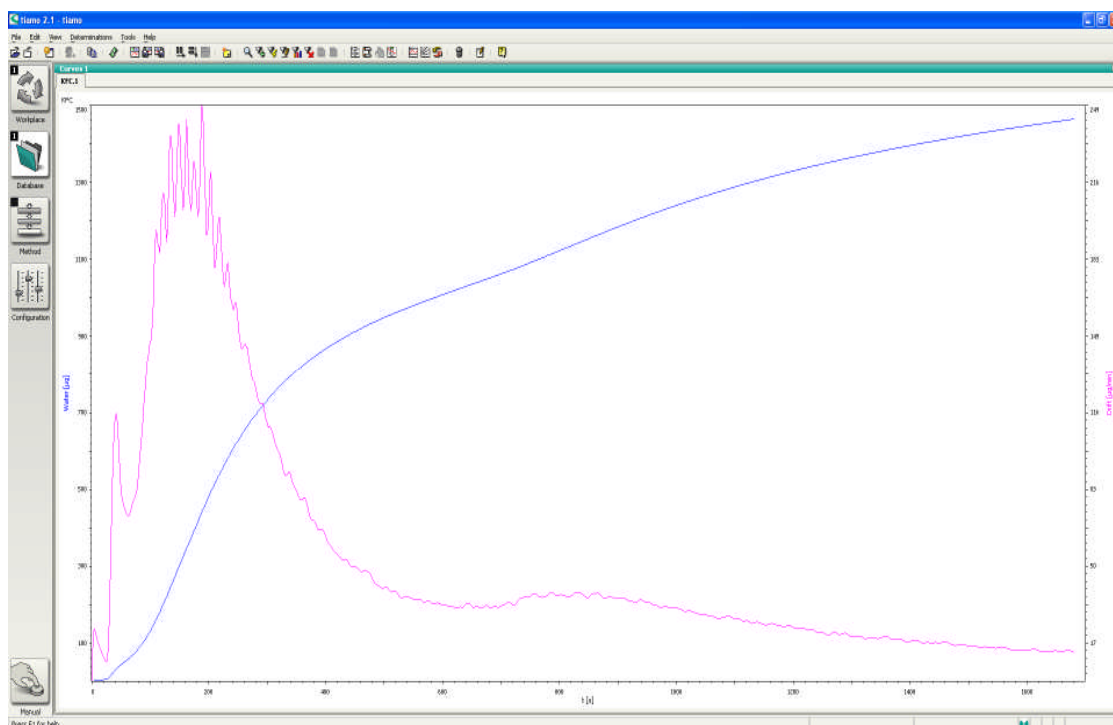
pullo	mittaustapa	analyysi-nro	Uunilaitteen lämpötila [°C]		
			160	140	120
1	perustitraus	1	46	32	14
		2	38	31	11
		3	40	22	11
	vesilisäys 1160 ppm	1	1183	992	650
		2	1148	890	497
		3	1040	802	373
2	perustitraus	1	31	25	14
		2	33	24	10
		3	30	24	14
	vesilisäys 1543 ppm	1	1675	1397	996
		2	1661	1212	847
		3	1472	1121	683



Vesilisäyksen 1160 ppm titrauskäyrä; 160 °C



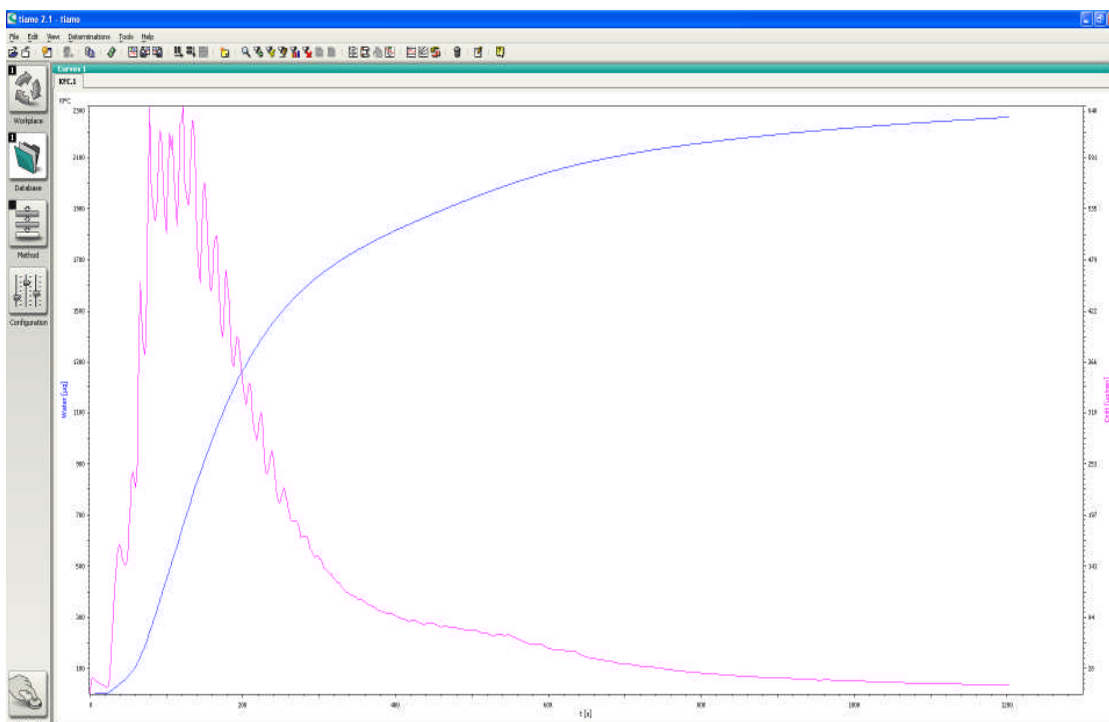
Vesilisäyksen 1160 ppm titrauskäyrä; 140 °C



Vesilisäyksen 1160 ppm titrauskäyrä; 120 °C

Ilman välilämmityksiä ajetut mittaustulokset [ppm] sekä sen titrauskäyrä

uunilaitteen lämpötila [°C]	analyysi- nro	perustitraus	vesilisäys 1282 ppm
120	1	21	1402
	2	12	896
	3	5	399
140	1	34	1245
	2	22	728
	3	14	234
160	1	37	1152
	2	33	601
	3	29	240



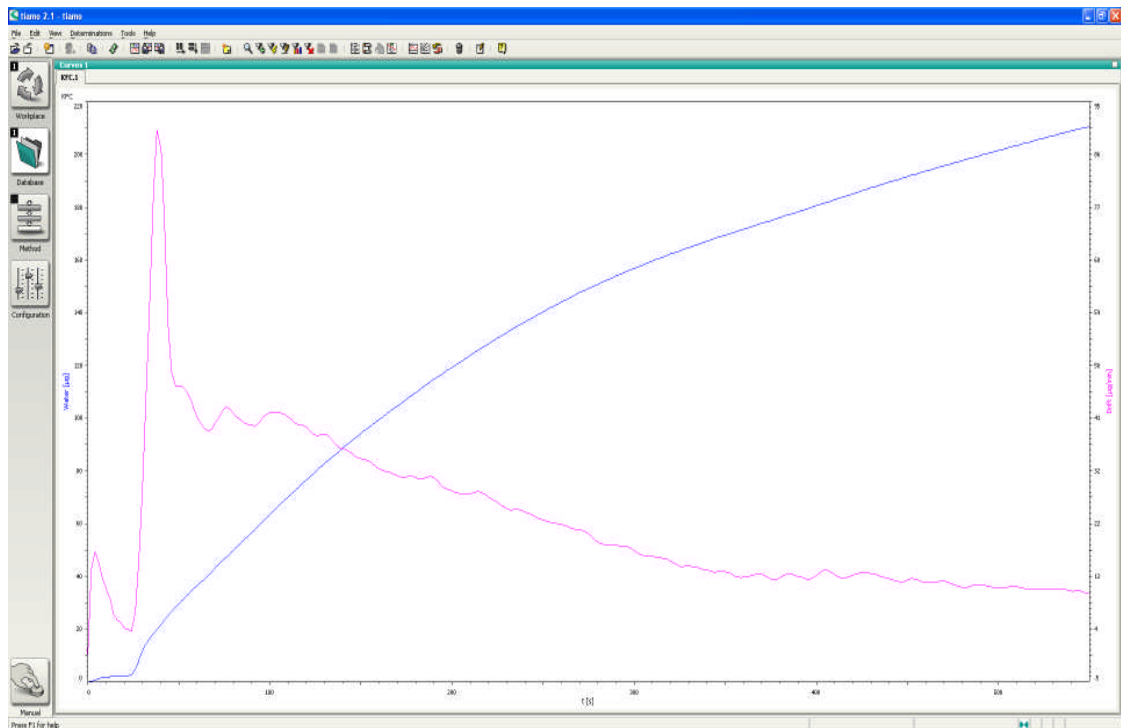
Ilman välilämmityksiä ajetun vesilisäysnäytteen 1282 ppm titrauskäyrä; 160 °C

Ilman välilämmityksiä ajettu vesilisäysnäyte laimentamalla näyte ksyleeniin [ppm]

uunilaitteen lämpötila [°C]	analyysi- nro	ksyleenilaimennettu näyte	vesilisäys 420 ppm ksyleenilaimennokseen
120	1	51	274
	2	49	241
	3	48	177
140	1	55	273
	2	47	221
	3	47	164
160	1	57	271
	2	60	205
	3	56	158

Ilman välilämmityksiä ajettujen näytteiden tulokset [ppm] suoraan ja käänteisesti

uunilaitteen lämpötila [°C]	analyysi- nro	perustitraus suoraan	perustitraus käänteisesti
120	1	44	56
	2	20	23
	3	NA	24
140	1	61	57
	2	35	33
	3	NA	34
160	1	59	62
	2	58	44
	3	NA	47

Pullon 1 perustitrauskäyrä; 160 °C

Regressioanalyysin tulostukset

SUMMARY OUTPUT								
Regression Statistics								
Multiple R	0,61458046							
R Square	0,37770914							
Adjusted R Square	0,29992279							
Standard Error	17,6118555							
Observations	10							
ANOVA								
	df	SS	MS	F	Significance F			
Regression	1	1506,13636	1506,13636	4,85572482	0,0586663			
Residual	8	2481,41964	310,177455					
Total	9	3987,556						
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95,0%	Upper 95,0%
Intercept	47,9018182	7,38349764	6,48768653	0,00019056	30,8754421	64,9281943	30,8754421	64,9281943
T	0,42727273	0,19390015	2,20357092	0,0586663	-0,01986181	0,87440727	-0,01986181	0,87440727

Vanhan lämpötilasarjan 1. pullon 1. toisto

SUMMARY OUTPUT								
Regression Statistics								
Multiple R	0,97786025							
R Square	0,95621067							
Adjusted R Square	0,94891245							
Standard Error	1,65069129							
Observations	8							
ANOVA								
	df	SS	MS	F	Significance F			
Regression	1	357,0000595	357,00006	131,0197	2,6682E-05			
Residual	6	16,34869048	2,7247817					
Total	7	373,34875						
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95,0%	Upper 95,0%
Intercept	66,4702381	0,597341324	111,27681	3,55E-11	65,00859653	67,93188	65,0085965	67,9318797
T	0,29154762	0,02547072	11,446383	2,67E-05	0,229223013	0,3538722	0,22922301	0,35387222

Uuden lämpötilasarjan 1. pullon 1. toisto

Keskiarvot ja keskihajonnat kaikista tehdyistä mittauksista

Vanhat analyysit				
T	pullo	vesi ka	vesi S	analysointitavan selitys
140	1	65	6	perustitraus
140	3	35	2	
160	1	34	3	
160	3	51	9	
140	1	32	4	ennen vesilisäystä suoritettu perustitraus
140	3	31	3	
140	6	22	8	
140	9	29	9	
160	1	35	8	
160	3	32	4	
160	6	31	4	
160	9	40	6	
160	1	42	4	ennen vesilisäystä suoritettu perustitraus käänteisessä lämpötilajärjestyksessä
160	2	31	1	
140	1	28	5	
140	2	24	0	
140	1	23	10	ennen vesilisäystä suoritettu perustitraus ilman välilämmityksiä
160	1	33	4	
140	1	50	5	ennen vesilisäystä suoritettun perustitrauksen laimennos ksyleeniin ilman välilämmityksiä
160	1	58	2	
140	1	48	19	perustitraus ilman välilämmityksiä
160	1	58	1	
160	1	51	9	perustitraus ilman välilämmityksiä käänteisessä lämpötilajärjestyksessä
140	1	42	13	
Uudet analyysit				
140	1	76	14	perustitraus ilman välilämmityksiä
140	2	41	20	
160	1	78	14	
160	2	48	17	