



**TEKNIikka JA LIIKENNE**

**Laboratorioala**

**OPINNÄYTETYÖ**

**KSYLEENIIN LIUKENEVIEN POLYPROPEENIN KOMPONENTTIEN MÄÄRITYS  
GRAVIMETRISESTI JA KROMATOGRFISESTI**

**Työn tekijä: Jevgeni Erikainen  
Työn ohjaaja: Jukka Niiranen  
Työn ohjaaja: Irma Heikkinen**

**Työ hyväksytty: \_\_. \_\_. 2008**

**Jukka Niiranen  
yliopettaja**



## **ALKULAUSE**

Tämä opinnäytetyö tehtiin ryhmätöinä laboratoriopalveluille Borealis Polymers Oy:n Porvoon yksikölle.

Haluan kiittää työni ohjaajaa luokittelija Irma Heikkistä, joka mahdollisti mielenkiintoisen opinnäytetyöprojektini. Lisäksi haluan kiittää laboratorioinsinööri Ljiljana Jeremicia kärsivällisyydestä sekä arvokkaista neuvoista ja avusta, jota häneltä sain opinnäytetyöni eri vaiheissa. Haluan kiittää projektissa mukana olleita laborantti Maarit Salmelaa, laborantti Gabriela Bibiretta ja laboratorion vuororyhmää. Erikoiskiitokset analyttisen ryhmän päällikölle Marita Oksmanille hyvästä työn järjestyksestä.

Haluan kiittää myös opinnäytetyöni valvojaa, yliopettaja Jukka Niirasta, avusta ja hyvästä ohjauksesta.

Helsingissä 31.10.2008

Jevgeni Erikainen

## OPINNÄYTETYÖN TIIVISTELMÄ

<b>Työn tekijä:</b> Jevgeni Erikainen	
<b>Työn nimi:</b> Ksyleeniin liukenevien polypropeenikomponenttien määrittäminen gravimetrisesti ja kromatografisesti	
<b>Päivämäärä:</b> 31.10.2008	<b>Sivumäärä:</b> 28 s. + 4 liitettä
<b>Koulutusohjelma:</b> Laboratorioala	
<b>Työn ohjaaja:</b> Jukka Niiranen <b>Työn ohjaaja:</b> Irma Heikkinen	
<p>Tässä opinnäytetyössä kehitettiin uusi ksyleeniin liukenevien polypropeenin komponenttien kromatografinen FIPA-määrittämenetelmä (Flow Injection Polymer Analysis), joka korvaa perinteisen gravimetrisen menetelmän. Menetelmä kehitettiin Borealis Polymers Oy:n laboratorion palveluille.</p> <p>Ksyleeniin liukenevien polypropeenin komponenttien menetelmä on yleisin tapa määrittää polypropeenin isotaktisuutta, jolloin pääosa isotaktista polypropeenaa ei liukene ksyleeniin 25 °C:ssa. Ksyleeniin liukeneva osa on pääasiassa amorfista ataktista polypropeenaa ja jonkin verran isotaktista polymeeriä, jossa isotaktisen ketjun pituus on vähemmän kuin 9 propeenyksikköä.</p> <p>Tässä työssä esitettiin FIPA-analysointimenetelmän, tekniikan, kokeellisia menettelytapoja ja myös korrelaatiotutkimuksen tulokset verrattuna perinteiseen gravimetrisen XS-menetelmään. Työssä oli 9 polypropeeninäytettä kattava XS % alueen 1 % - 35 %. Saadut tulokset osoittavat, että korrelaatio menetelmien välillä on erittäin hyvä, korrelaatiokerroin <math>r = 0.999</math>. FIPA-tekniikka on nopea, luotettava ja tarkka menetelmä. Lopputulos oli, että uusi tekniikka voi täysin korvata aikaa vievän perinteisen gravimetrisen menetelmän.</p>	
<b>Avainsanat:</b> XS, FIPA, polypropeeni, validointi	



## ABSTRACT

**Name:** Jevgeni Erikainen

**Title:** Gravimetric and chromatographic measurement of soluble components of polypropylene in xylene.

**Date:** 31.10.2008

**Number of pages:** 28 + 4

**Department:**

Laboratory sciences

**Supervisor:** Jukka Niiranen

**Instructor:** Irma Heikkinen

The purpose of this final project was to develop a new technique for the determination of Xylene Soluble (XS) fraction in Polypropylene by FIPA (Flow Injection Polymer Analysis). The objective was to replace the traditional gravimetric technique. The method was developed for the Laboratory Services of Borealis Polymers Oy.

The determination of xylene solubles in polypropylene is the most widespread method for the determination of polypropylene isotacticity, as the most fraction of isotactic polypropylene does not dissolve in xylene at 25 °C. The soluble fraction contains mostly amorphous atactic polypropylene and a small amount of isotactic polypropylene with the length of isotactic chain containing less than 9 propylene units.

This study presents the FIPA instrument, technique, experimental procedure as well as the results of % XS correlation study with the traditional Gravimetric method that was used on a set of 9 Polypropylene samples with a range of 1% - 35% XS. The obtained results show very good correlation with the correlation factor being  $r = 0.999$ .

On the whole, the FIPA technique proved to be a fast, reliable and exact method. Thus, the new technique can fully replace the time consuming, traditional gravimetric method.

**Keywords:** XS, FIPA, polypropylene, validation

# SISÄLLYS

## ALKULAUSE

## TIIVISTELMÄ

## ABSTRACT

<b>1</b>	<b>JOHDANTO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>POLYMEERIEN RAKENNE</b>	<b>1</b>
2.1	Kestomuovit	2
2.2	Kertamuovit	3
2.3	Elastomeeri	3
<b>3</b>	<b>POLYPROPEENI</b>	<b>3</b>
3.1	Polypropeenin kehitys historia	4
3.2	Polypropeenin luokitus	4
3.2.1	<i>Homopolymeeri</i>	4
3.2.2	<i>Lohkosekapolymeerit</i>	4
3.2.3	<i>Satunnaissekapolymeerit</i>	5
3.3	Polypropeenin ominaisuudet	5
3.3.1	<i>Moolimassajakauma</i>	6
3.3.2	<i>Kopolymeerit</i>	7
3.3.3	<i>Homopolymeerit</i>	7
3.4	Isotaktisuus	8
3.5	Kiteisyys	9
3.6	Lisäaineet	9
3.7	Polypropeenituotanto	10
3.7.1	<i>Polymerointi Spheripol prosessissa</i>	10
3.7.2	<i>Pelletointi</i>	12
3.7.3	<i>Polypropeenin käyttö</i>	12
<b>4</b>	<b>KSYLEENIIN LIUKENEVIEN POLYPROPEENIN KOMPONENTTIEN ANALYYSIMENETELMÄT</b>	<b>13</b>
4.1	Referenssimenetelmä	13
4.2	Kromatografinen analyysimenetelmä (FIPA)	14

<b>5</b>	<b>KSYLEENIIN LIUKENEVIEN POLYPROPEENIN KOMPONENTTIEN MÄÄRITYSMENETELMÄN VALIDOINTI</b>	<b>15</b>
<b>6</b>	<b>TYÖN SUORITUS</b>	<b>16</b>
6.1	Gravimetrinen määrittäminen	16
6.2	Näytteen valmistus automaattisella näytteen valmistuslaitteella (Vortex)	17
6.3	Ksyleeniin liukenevien polypropeenin komponenttien määrittäminen kromatografisesti	18
<b>7</b>	<b>VALIDOINTIPARAMETRIEN TEORIAA</b>	<b>19</b>
7.1	Lineaarisuus	19
7.2	Täsmällisyys	19
7.3	Oikeellisuus	20
<b>8</b>	<b>TULOKSET JA TULOSTEN KÄSITTELY</b>	<b>20</b>
8.1	Lineaarisuus	20
8.2	Täsmällisyys	22
8.3	Oikeellisuus	25
<b>9</b>	<b>POHDINTA</b>	<b>27</b>
	<b>VIITELUETTELO</b>	<b>28</b>

## **LIITTEET**

Liite 1. Polypropeenin kromatogrammi FIPA-analysaattorilta

Liite 2. Referenssimenetelmän tulokset

Liite 3. Refluksointi-uuutto + FIPA-menetelmän tulokset

Liite 4. Vortex-uuutto + FIPA-menetelmän tulokset

## 1 JOHDANTO

Tämän työn tavoitteena oli kehittää uusi ksyleeniin liukenevien polypropeenin komponenttien kromatografinen FIPA-määritysmenetelmä (Flow Injection Polymer Analysis), joka korvaa perinteisen gravimetrisen menetelmän. Menetelmä kehitettiin Borealis Polymers Oy:n laboratoriopalveluille.

Kreikan kielestä lainattu sana polymeeri tarkoittaa moniosainen (*polymeros*). Polymeerejä ovat makromolekyylit, jotka koostuvat yhteen liittyneistä pienemmistä rakenneyksiköistä, monomeereistä. Polymeerimolekyylissä monomeerien lukumäärä voi vaihdella. Yleensä polymeeriketjussa on vähintään satoja tai tuhansia monomeerimolekyylejä liittyneinä toisiinsa. [1, s. 1.]

Muovien koostumuksen perusaineena ovat erilaiset polymeerit, joko luonnonpolymeerit tai synteettiset polymeerit, kuten muunnetut luonnonpolymeerit. [2, s. 140.]

Erilaiset lisäaineet kuuluvat muovien koostumukseen. Lisäaineilla voidaan säädellä muovien ominaisuuksia: väriä ja lujuutta, tehdä helpommin työstettäviksi, sekä vaikeasti syttyviksi tai saada ne nopeammin hajoamaan auringon valon tai bakteerien vaikutuksesta. [2, s. 140.]

## 2 POLYMEERIEN RAKENNE

Monien polymeerien rakenteeseen kuuluvat hiili-, vety-, typpi- tai happiatomit. Sen perusteella polymeerit voidaan jaotella orgaanisiksi, joissa pääketjussa on hiili, puoliorgaanisiksi, joissa pääketjussa on epäorgaanisia aineita ja sivuryhmässä voi olla hiiliatomeja, tai epäorgaanisiksi polymeereiksi, joissa polymeerimolekyylissä ei ole hiiltä. [1, s. 6.]

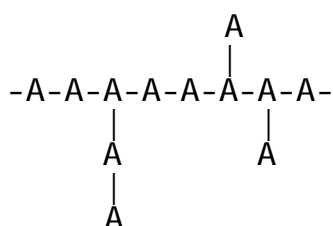
Rakenteen perusteella polymeerit jaotellaan kahteen ryhmään: homopolymeereihin, jotka ovat muodostaneet vain yhdestä monomeerilajista, tai kopolymeereihin, joissa on kaksi tai useampaa monomeeria. [1, s. 7.]

Polymeerimakromolekyyleilla voi olla ketjumainen (lineaarinen), haaroittunut tai kolmiulotteinen rakenne (silloittunut) (kuva 1) [1, s. 7].

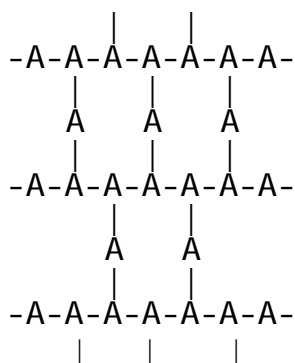
Silloittuneessa homopolymeerin tyypissä monomeerimolekyylit ovat liittyneet toisiinsa tasomaiseksi tai kolmiulotteiseksi verkoksi. Silloittunut rakenne tekee polymeerin sulamattomaksi ja liukenemattomaksi. [1, s. 7.]

-A-A-A-A-A-A-A-A-

a) lineaarinen rakenne



b) haaroittunut rakenne



c) silloittanut rakenne

Kuva 1. Polymeerien rakennetyypit [1, s. 7]

Polymeerien käytön perusteella nämä voidaan jakaa kestopuoveihin, kertamuoveihin ja elastomeereihin.

## 2.1 Kestomuovit

Kestomuovit ovat muoveja, joita niiden hyvien ominaisuuksien avulla voidaan toistuvasti pehmentää muovattaviksi lämpötilan tai liuottimen avulla. Kestomuoveja voidaan toistuvasti muovata, sula- tai liuoshitsata, ellei



rakenne lämpötilan tai liuottimen vuoksi tuhoudu pitkällä aikavälillä. Lämmitettäessä molekyylien yhdessä pitävät voimat heikkenevät ja rakennetta voidaan muovata. Kestumuoveilla on pitkiä polymeeriketjuisia molekyyliä, joiden välillä ei ole kemiallisia sidoksia. [1, s. 10.]

## 2.2 Kertamuovit

Kertamuovit ovat polymeerejä (hartseja) jotka valmistuksen yhteydessä liittyvät toisiinsa kemiallisin sidoksin. Kertamuoveja ei voi rakenteen kerran muodostuttua saada uudelleen muovattavaan tilaan. Lämmittäessä kertamuovin molekyylien yhdessä pitävät voimat rikkoutuvat ja muovi tuhoutuu. [1, s. 10.]

## 2.3 Elastomeeri

Elastomeeri on suurimolekyylinen aine, jolla esiintyy satojen prosessien palautuva muodonmuutos eli se palautuu nopeasti alkuperäisiin mittoihinsa ja muotoonsa. Tämä muodonmuutos perustuu polymeeriketjujen sopivan harvaan ristosilloittumiseen, joka mahdollistaa suuret muodonmuutokset, ja vaikuttavan voiman poistuessa rakenne palaa alhaisimman energian tilaansa, joka on sama missä ristosilloituksen muodostavat sidokset ovat muodostuneet. [1, s. 207.]

## 3 POLYPROPEENI

Polypropeeni (PP) on yksi maailman eniten käytetty teknisten polymeerien ryhmä. Polypropeeni kuuluu polyolefiineihin, jotka ovat kestumuveja ja soveltuvat täten myös uudelleentyöstöön ja kierrätettäväksi. [1, s. 145.]

Polypropeenimuovilla on hyvät ominaisuudet: niillä on hyvä kemiallinen kestävyys, ne ovat inerttejä useimmille kemikaaleille eikä niissä esiinny jännityssäröilyä, jolloin vedon tai taivutuksen vaikutuksesta muoviin muodostuu murtumiseen johtavia säröjä. [2, s. 150.] Lukuisten tertiääristen hiiliatomien vuoksi polypropeeni kestää vähemmän UV-säteilyä ja ilman hapen vaikutusta kuin polyeteeni ja sen vuoksi siihen on aina lisättävä stabilisaattoreita. [1, s. 146.]

### 3.1 Polypropeenin kehityshistoria

Vuonna 1869 yhdysvaltalainen John Wesley Hyatt suoritti ensimmäisen syn- teettisen polymeerien valmistamisen ja patentoi selluloosanitraatin eli sellu- loidin valmistusmenetelmän. Selluloosanitraatin ensimmäiset käyttösovelluk- set olivat biljardipallot ja filmimateriaalit. [2, s. 141.]

Suomessa muovituotanto käynnistyi vuonna 1921, jolloin valmistettiin nap- peja ja solkia maidon kaseiinista. Nesteen muovituotanto alkoi vuonna 1971. Silloin tehtaalla valmistettiin kestumuoveja eli polyeteeni- ja PVC-muoveja. [2, s. 142.]

Polypropeenin tuotanto aloitti Neste Oy vuonna 1988. Nykyään polymeerien tuotanto on Borealis Polymersin omistuksessa. Polypropeenin tuotannon kapasiteetti Borealis Polymersilla on 180 000 tonnia vuodessa. [5, s. 67.]

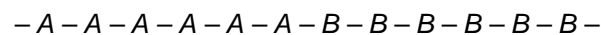
### 3.2 Polypropeenin luokitus

#### 3.2.1 Homopolymeeri

Homopolymeeri sisältää vain yhdenlaista rakenteellista toistoyksikköä. Polypropeenin homopolymeeria valmistettaessa monomeerinä käytetään vain propeenaa. [2, s. 149.]

#### 3.2.2 Lohkosekapolymeerit

Lohkosekakopolymeerissä (blokkipolymeeri) (kuva 2) esiintyy eri monomee- rien muodostumia pitkiä molekyylin osia eli segmenttejä, joita molekyylissä voi olla kaksi tai useampia [1, s. 8].



*Kuva 2. Blokkipolymeerin rakenne [1, s. 8]*

Lohkosekapolymeerien polymerointi tapahtuu kahdessa vaiheessa: ensim- mäisessä polymeroidaan homopolymeeria ja toisessa vaiheessa kumi- mainen eteeni-propeenikopolymeeri, jossa eteeni- ja propeenimolekyylit po- lymeroituvat lohkoina. Tällainen polymerointi antaa tuotteelle hyvät mekaani- set ominaisuudet. [2, s. 149.]

Lohkosekakopolymeerejä valmistetaan niiden hyvien mekaanisten ominaisuuksien vuoksi. Niiden iskusitkeys on hyvä, mutta ne ovat sameita, mikä johtuu niiden kaksifaasirakenteesta. Tuotteen lujuus on paljolti homo- ja bipolymeerin (eteenin ja propeenin seos) kumimaisen osan määrästä riippuvainen. Vastaavasti tuotteen jäykkyys huononee kumimaisen osan kasvaessa. [2, s. 149.]

### 3.2.3 Satunnaissekapolymeerit

Satunnaissekapolymeereillä (randomkopolymeereillä) on satunnainen rakenne. Polymerointi suoritetaan yhdessä vaiheessa. Polymeeriä valmistettaessa propeenin lisäksi laitetaan pieniä määriä eteeniä (enintään 10 painoprosenttia) tai eteenin ohella muita komonomeerejä kuten buteenia, jotka polymeroituvat satunnaisesti polymeeriketjuun, ns. tetrpolymeeri.

Komonomeerin käyttäminen polypropeeninketjussa aiheuttaa muutoksia ketjun säännöllisessä rakenteessa. Satunnaisesti polymeroitunut komonomeeri alentaa sekä tuotteen sulamis- että kiteytymispistettä, mutta parantaa tuotteen läpinäkyvyyttä ja pehmentää sitä. [2, s. 177.]

Randomkopolymeeriä käytetään kylmä- tai kuumavesiputkien valmistuksessa.

## 3.3 Polypropeenin ominaisuudet

Polypropeenin mekaaniset ominaisuudet riippuvat sekä kiteisyyden määrästä että molekyylien suuruudesta. Kun suurennetaan kiteisyysastetta kovuus, jäykkyys ja myötörajan jännitysarvo kasvavat. Polypropeenin moolimassan kasvaminen lisää aineen sitkeyttä, venyvyyttä ja viskositeettiä ja alentaa tiheyttä kiteytymisen vaikeutuessa sekä alentaa samalla kiteisyydestä riippuvia lujuusominaisuuksia. [1, s. 146.]

Eri polypropeenituotteilla tiheys on likimain vakio, joka on  $0,90 - 0,91 \text{ g/cm}^3$ . Polypropeenilla on hyvä lämpökesto ja homopolymeerin sulamispiste on noin  $162 \text{ °C}$ . [2, s. 150.]

Polypropeenilla on hyvä kemiallinen kestävyys, se ei liukene mihinkään liuottimeen huoneenlämpötilassa. Propeenimuovi pehmenee tai paisuu

huoneenlämpötilassa ksyleenissä ja yli 60 °C:ssa aromaattisissa sekä klooratuissa hiilivedyissä. [1, s. 146.]

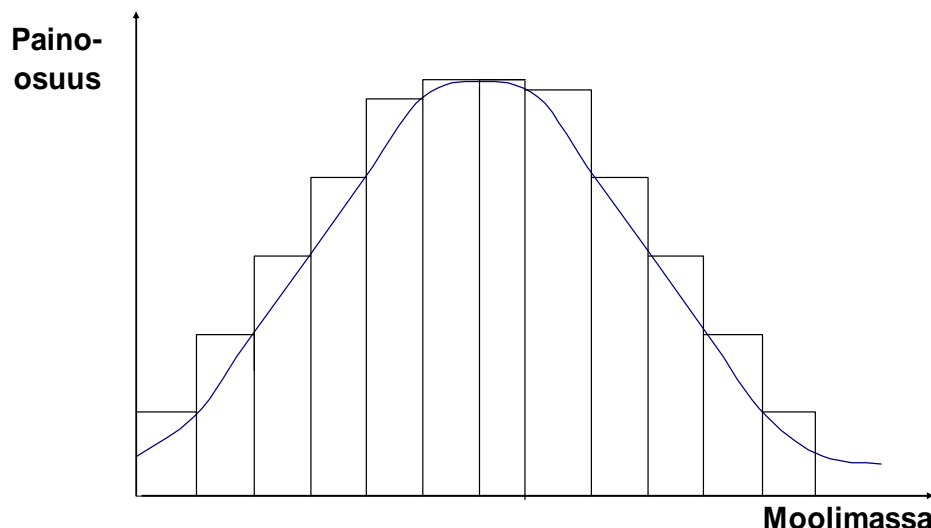
Polypropeenin ominaisuuksiin vaikuttavat polymeerin moolimassa, tuotannossa käytetty komonomeeri ja lisäaineet sekä kiteisyys ja isotaktisuus.

### 3.3.1 Moolimassajakauma

Polymeroitaessa jotakin monomeeriä syntyy erikokoisia polymeerimolekyylejä, joiden koko voi vaihdella hyvin laajalla alueella. Molekyylien kokojakauma (kuva 3) vaikuttaa osaltaan polymerointiprosessissa saadun polymeerin ominaisuuksiin. [1, s. 27.]

Lineaarisen ja haaroittuneen ketjun polymeerit voidaan jakaa useilla eri menetelmillä fraktioihin, sekä gravimetrisella että kromatografisella menetelmällä. Liuottimen ominaisuuksien muuttuessa suurimmat polymeerimolekyylit saostuvat ensin pienen liuotinisäyksen jälkeen. Gravimetrisessä menetelmässä näytteen saostuma eristetään suodattamalla, kuivataan ja punnitaan, ja tulosten perusteella määritetään polymeerin moolimassa. Lisättäessä edelleen liuotinta jaksoittain saostuu uusia, moolimassaltaan pienempiä fraktioita. Piirrettäessä fraktioiden paino-osuudet alkuperäiseen näytemäärään verrattuna saadaan differentiaalinen moolimassajakauma. Nykyiset kolonnimenetelmät kuten geelisuodatuskromatografia (GPC) mahdollistavat näytteen jakamisen äärettömän moneen fraktioon, jolloin saadaan jatkuva käyrä. [1, s. 27.]

Moolimassajakaumalla voi paljon vaikuttaa muovituotteen ominaisuuksiin. Pienet polymeerimolekyylit helpottavat polymeeriaineen muovattavuutta, mutta heikentävät tuotteen mekaanisia ominaisuuksia. Hyvin suuret molekyylit vaikeuttavat muovausta, mutta tekevät tuotteen lujaksi. Useisiin tarkoituksiin on edullista käyttää kapean moolimassajakauman omaavia polymeerejä. [1, s. 28.]



Kuva 3. Differentiaalinen moolimassajakauma [1, s. 27]

Moolimassajakauma ja sulaindeksi määrittävät tuotteen sulavirtausominaisuudet työstössä. Sulaindeksi ilmaisee keskimääräisen moolimassan ja sulaviskositeetin. Polypropeenin moolimassajakauma vaihtelee suhteellisen kapealla polydispersiteettialueella (3 - 10), joka kuvaa painokeskimääräisen ja lukumääräisen moolimassojen suhdetta. Leveys riippuu käytetystä katalyytistä, valmistusprosessista ja jälkikäsittelystä, joiden avulla moolimassajakauma voidaan kaventaa. [2, s. 150.]

### 3.3.2 Kopolymeerit

Kopolymeeri muodostuu kahdesta tai useammasta erilaisesta monomeeristä [1, s. 8].

Polypropeeni voidaan jaotella neljään ryhmään: homopolymeereihin, lohkokeskapolymeereihin (blokkipolymeerit, heterofaasiset kopolymeerit, iskuitkeät kopolymeerit), satunnaissekapolymeereihin ja seoksiin, joissa muovin valmistuksen jälkeen seostetaan propeenimuoviin täyteaineita, muita polymeerejä tai lujiteaineita. [2, s. 149.]

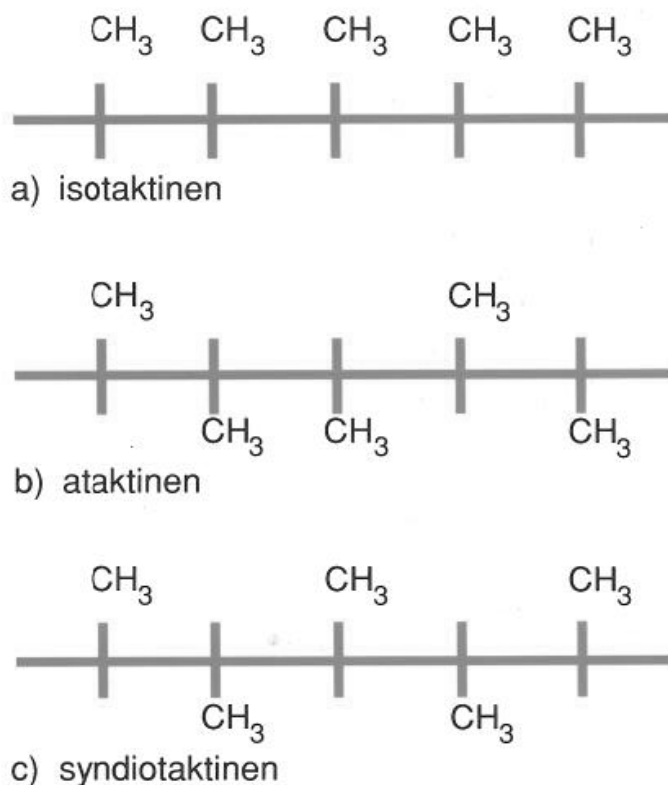
### 3.3.3 Homopolymeerit

Homopolymeeri on polymeeri, joka on muodostunut vain yhdestä lähtöaineesta eli monomeerilajista, ja sitä kutsutaan homopolymeeriksi.

Polypropeenin pääraaka-aine on propeeni. Tärkein käyttösovellus on teollisuusputkistot. [1, s. 7.]

### 3.4 Isotaktisuus

Polymerin kristalliitin muodostuminen riippuu suuresti polymeriketjun rakenteesta. Jos polymerillä on sivuryhmiä, sen kiteytymisominaisuudet riippuvat polymerin rakenteen säännöllisyydestä. Polypropeenin isotaktinen ja harvemmin esiintyvä syndiotaktinen muoto (kuva 4c) pystyvät kiteytymään, mutta epäsäännöllinen ataktinen (kuva 4b) muoto jää amorfiseksi. [1, s. 50.]



Kuva 4. CH<sub>3</sub>-ryhmien konfiguraatiot polypropeenin molekyyliketjussa [2, s. 149]

Polypropeenin tuotannossa haluttu muoto on isotaktinen (kuva 4a), ja siinä sivuryhmät ovat kaikki samalla puolella ketjua. Isotaktisuutta säädetään katalyyttisysteemin avulla, nykyisissä tuotteissa välillä 94 - 98 %. Ataktisessa polymerissä (kuva 4b) sivuryhmät ovat sattumanvaraisesti ketjun jommalla-

kummalla puolella. Syndiotaktisessa polymeerissä (kuva 4c) ryhmien suunta vaihtelee säännöllisesti ja sitä syntyy jonkin verran. [2, s. 149.]

### 3.5 Kiteisyys

Kiteisyys ja molekyylien koko vaikuttavat polypropeenin mekaanisiin ominaisuuksiin. Kiteisyyden kasvaessa mm. kovuus ja jäykkyys kasvavat. Polymeerin ominaisuuksiin vaikuttaa myös kiteisyysaste, joka kertoo, kuinka monta prosenttia sisäisestä rakenteesta on kiteytynyt lopun jäädessä amorfiseksi. Polypropeenin kiteisyysaste on 40 - 60 %, mutta se saadaan nostettua 70 %:iin lämpökäsittelyllä 150 °C:ssa, joka on polypropeenin sulamislämpötila-alueella (150 - 170 °C). Moolimassan kasvaessa lisätään sitkeyttä, venyvyyttä ja sulatteen jäykkyyttä. Tiheyttä ja kiteisyyttä aiheuttavat lujuusominaisuudet puolestaan alenevat, koska kiteytyminen vaikeutuu. [1, s. 146.]

### 3.6 Lisäaineet

Lisäaineet kuuluvat melkein kaikkien muovien koostumukseen. Sen takia muovi koostuu polymeeristä ja lisäaineesta. Polymeereissä on oltava vähintään yhtä lisäainetta, jotta ne olisivat teknisesti käyttökelpoisia. Lisäaineilla voidaan säätää muovituotteessa vaadittavia ominaisuuksia erilaisiin sovelluksiin. Lisäaineet helpottavat ja nopeuttavat muovien prosessointia, pidentävät muovituotteen käyttöikää, parantavat muovituotteen mekaanisia ominaisuuksia, sään- ja palonkestoa, värjäävät muoveja ja alentavat muovituotteen hintaa.

Antioksidanteilla parannetaan polymeerin kestävyttä ilman happea vastaan työstön aikana ja tuotteen käyttöolosuhteissa. Hapettumisessa muovin polymeeriketjut pilkkoutuvat, minkä seurauksena muovin väri muuttuu kellertäväksi tai ruskehtavaksi. Antioksidantin käyttö voi myös aiheuttaa polymeerin rakenteen haurastumista ja sen takia muovin rakenne voi silloittua.

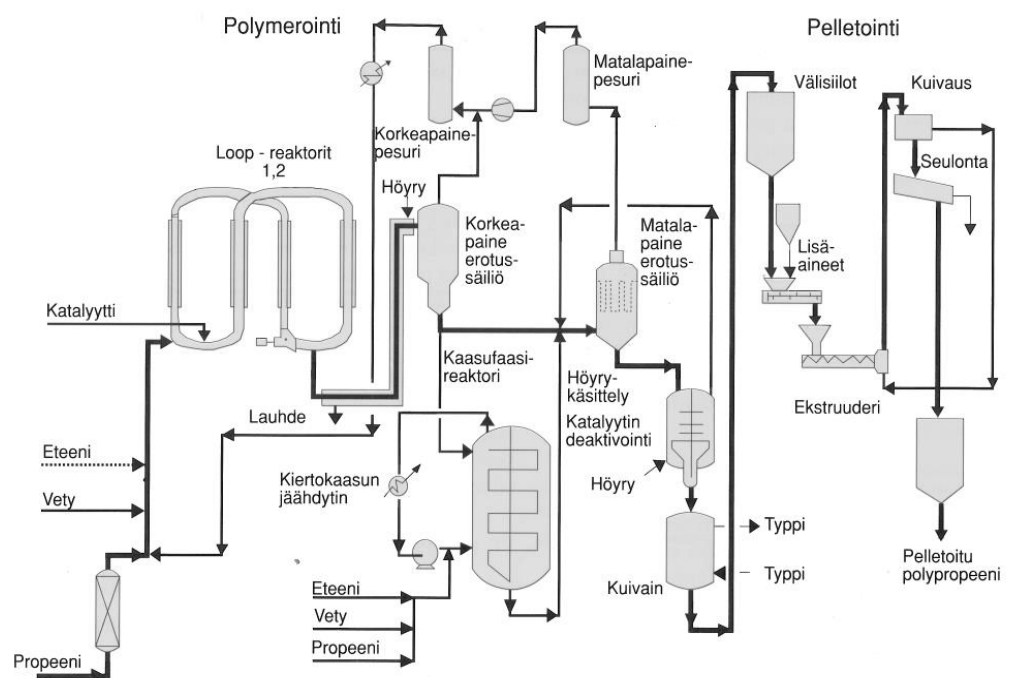
UV-stabilisaattorit ehkäisevät auringon UV-valon aiheuttamaa muovin haurastumista ja hajoamista, joka johtuu polymeerin sidosten katkeamisesta tai silloittumisesta [3, s. 29].

### 3.7 Polypropeenituotanto

Borealixen tuotantolaitoksella käytetään italialaisen Himont-yhtymän kehittämää Spheripol-prosessia. Spheripol-prosessissa voidaan valmistaa kolme eri polypropeenityyppiä, jotka ovat homopolymeeri, randomkopolymeeri sekä heterofaasinen kopolymeeri. Spheripol on jatkuva prosessi ja koostuu kahdesta päävaiheesta: polymerointi ja pelletointi. [5, s. 68.]

#### 3.7.1 Polymerointi Spheripol-prosessissa

Ennen varsinaista polymerointia raaka-aineet puhdistetaan: poistetaan propeenista rikkiyhdisteet ja vesi, joka on kiinteäpemisissä adsorbereissa. Puhdistettu propeeni sekoitetaan kierrätyspropeenin kanssa propeenin syöttösäiliössä ja pumpataan reaktoreille. [2, s. 154.] (Kuva 5.)



Kuva 5. Polypropeenin prosessikaavio [2, s. 155]

Varsinainen polypropeenin polymerointi tapahtuu kahdessa isossa loop-reaktorissa, jotka toimivat sarjassa [2, s. 154]. Nestemäinen propeeni johdetaan loop-reaktoreihin yhdessä vedyn kanssa reagoimaan polymeerikatalyytin initioimana. Prosessin katalyyttinä käytetään kiinteää



Ziegler-Natta-tyyppistä titaania, joka sisältää kokatalyyttinä trietyylialumiinia (TEAL) sekä polymeerin stereoselektiivisyyden säätämiseksi silaanipohjaista reagenttia. [5, s. 68.] Käytetyille katalyyteille on kullekin oma syöttöjärjestelmänsä. Titaani-katalyytti dispergoidaan öljy- tai rasvaseokseen, jolloin muodostuu katalyyttipasta, joka yhdessä silaani-pohjaisen reagentin ja TEAL:n kanssa aktivoidaan, sekoitetaan propeenivirtaan ja syötetään esipolymerointireaktoriin. [2, s. 154 - 155.]

Polymerointireaktio vaatii että reaktio tapahtuu 70 °C:n lämpötilassa ja noin 35 barin paineessa. Loop-reaktoreita jäähdytetään niiden vaipassa kiertävän jäähdytysveden avulla. Kahdella reaktorilla saadaan keskimääräinen viipymäaika mahdollisimman pitkäksi ja viipymäjakauma kapeaksi. Ensimmäisestä loop-reaktorista siirretään jatkuvasti propeenipolypropeenilietevirtaa (slurry-phase) toiseen loop-reaktoriin. Propeenipolymeroituu katalyyttipartikkelin ympärille ja muodostuva polypropeenirae viipyy loop-reaktoreissa keskimäärin 2 tuntia. Kumpaankin loop-reaktoriin syötetään erikseen vetyä moolimassan säätämiseksi. [2, s. 155.]

Loop-reaktoreiden jälkeen tuote sisältää 45 p-% reagoimatonta propeenia ja propaania. Reagoimaton neste höyrytetään höyryvaippaputkessa, minkä jälkeen polymeeri erotetaan kaasusta korkeapainesäiliössä. Säiliön pohjalta polymeeri johdetaan matalapaine-erottimeen. [2, s. 155.]

Blokkikopolymeerin polymeroinnissa polymeeriseos ajetaan korkeapaine-erottimelta kaasufaasireaktoriin, jossa on 75 °C:n lämpötila ja noin 10 barin paine. Reaktori on leijupetireaktori, jossa valmiiseen polymeeriin polymeroidaan kaasumaista propeenia ja eteeniä polymeerin iskulujuuden parantamiseksi. Reaktorin jälkeen reagoimattomat monomeerit poistetaan matalapaine-erottimessa. [2, s. 155.]

Matalapaine-erotin on pussisuodatin, jonka pohjalle kerääntyvä polymeeri menee höyrynkäsittelysäiliöön. Tässä vaiheessa lisätään polymeerin stabilointiainetta. Suodatettu kaasu menee propeenin matalapainepesun, jossa kaasusta poistetaan TEAL-jäämät öljyllä. Tämän jälkeen kaasun painetta nostetaan ja virta yhdistetään korkeapaine-erottimesta tulevaan kaasuvirtaan. Yhdistetty virta syötetään korkeapainepesukolonneihin, jossa kaasusta poistetaan kiintoaineet nestemäisen propeenin avulla. Pesurin

huipulta tuleva propeeni nesteytetään ja palautetaan propeenin syöttösäiliöön. [2, s. 155 - 156.]

Matalapaine-erottimelta polymeeri, joka sisältää liuenneita hiilivetyjä, siirtyy höyrykäsittelysäiliöön. Säiliössä hiilivedyt erotetaan pois ja jäljellä oleva katalyytti deaktivoidaan puhaltamalla höyryä polymeeripedin läpi. Polymeeri siirtyy täältä kuivaimeen, jossa polymeeriin höyrykäsittelyn yhteydessä kondensoitunut vesi poistetaan suljettuun typpikiertoon. [2, s. 156.]

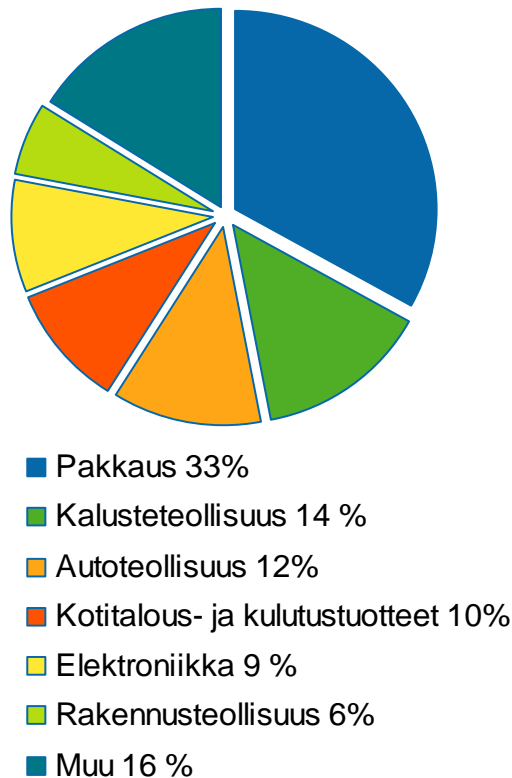
### 3.7.2 *Pelletointi*

Pelletoinnissa osaan peruspolymeereistä lisätään tarvittaessa lisäaineita, kuten antioksidanteja, UV-stabilisaattoreita ja työstöä helpottavia lisäaineita. Saatu massa siirretään ruuvimaisella kierukalla varustettuun jatkuvatoimiseen suulakepuristimeen (ekstruuderiin). Ekstruuderissa polypropeenipulveri ja lisäaineet homogenisoidaan, sulatetaan ja pelletoidaan vedenalaisella leikkurilla. Leikkurin jälkeen pelletit menevät vedenerotuksen, kuivauksen ja seulonnan kautta siloihin. [2, s. 156.]

### 3.7.3 *Polypropeenin käyttö*

Porvoon Borealoksen polypropeenituotannosta noin 90 % viedään ulkomaille, lähinnä muualle Eurooppaan. Polypropeenista valmistetaan erilaisia kalvoja, kuituja sekä ruisku- ja suulakepuristustuotteita. [5, s. 69.]

Polypropeenia käytetään eniten pakkausteollisuudessa sen hyvien optisten ja mekaanisten ominaisuuksien vuoksi [2, s. 150]. Polypropeenikuituja käytetään mekaanisen lujuutensa ansiosta kalvokuituna teknisiin sovelluksiin, kuten köysiin, nauhoihin, säkkeihin jne. Yleensä kuitujen valmistuksessa käytetään homopolymeeriä. Autoteollisuuden käyttämät propeenimuovit ovat usein saostutettuja tuotteita. Kotitaloudessa tyypilliset polypropeenimuovien käyttökohdat ovat kotitalouskoneiden kotelot, säilytysrasiat jne. [2, s. 150 - 151.] (Kuva 6.)



Kuva 6. Polypropeenin käyttö maailmassa 2002 [4]

## 4 KSYLEENIIN LIUKENEVIEN POLYPROPEENIN KOMPONENTTIEN ANALYYSIMENETELMÄT

### 4.1 Referenssimenetelmä

Referenssimenetelmä, ksyleeniin liukenevien polypropeenikomponenttien gravimetrinen määrittäminen, on ISO 16152-standardin mukainen menetelmä. Analyysin tavoitteena on määrittää kvantitatiivisesti polypropeenista komponentit, jotka liukenevat ksyleeniin 25 °C:n lämpötilassa. Ksyleeniin liukenevan osuuden pitoisuudella on tärkeä vaikutus polypropeenin ominaisuuksiin.

Tämä menetelmä on yleisin tapa määrittää polypropeenin isotaktisuutta. Pääosa isotaktista polypropeenaa ei liukene ksyleeniin 25 °C:ssa. Ksyleeniin liukeneva osuus sisältää isotaktista polypropeenaa, jossa isotaktisen ketjun pituus on vähemmän kuin 9 propeeniyksikköä ja ataktista polypropeenaa. Random- ja block-kopolymeerin tapauksissa myös matala

molekyylipainoinen osuus liikenee ksyleeniin ja päätyy pääasiassa amorfiseen faasiin.

#### 4.2 Kromatografinen analyysimenetelmä (FIPA)

Flow Injection Polymer Analysis (FIPA) on nopea, luotettava ja tarkka menetelmä. Kun käytössä on UV-, taitekerroin- (RI) tai viskositeetti-detektorit voidaan määrittää polymeerin molekyylipaino, molekyylikoko, viskositeetti ja näytteen pitoisuus. Tässä menetelmässä FIPA:n detektorina käytetään taitekerroin-detektoria (RI-detektorit). [7.]

RI-detektorin valolähteestä lähtevä hajavalo ohjataan kaksoiskennon takana olevan maskin raon läpi ja heijastetaan siitä säädettävällä koveralla peillillä. Kovera peili kohdistaa ja suuntaa säteen takaisin kaksoiskennon läpi peillilliseen prismaan. Prisma jakaa sen kahden komponentin säteeksi, joista kukin komponentti osuu erilliseen fotodiodidetektoriin. Fotodiodit tuottavat sähkövirtaa saadun valon suhteessa. [8, s. 28.]

Kaksikennoisessa yksikössä valon säde ei taitu, mikäli molemmissa kennoissa on saman taitekertoimen omaavat nesteet. Kun näyte eluoituu kennon näyteosaan, valon säde taittuu Snellin lain mukaan. [8, s. 28.]

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (1)$$

jossa  $n_A$  on A:n aineen taitekerroin

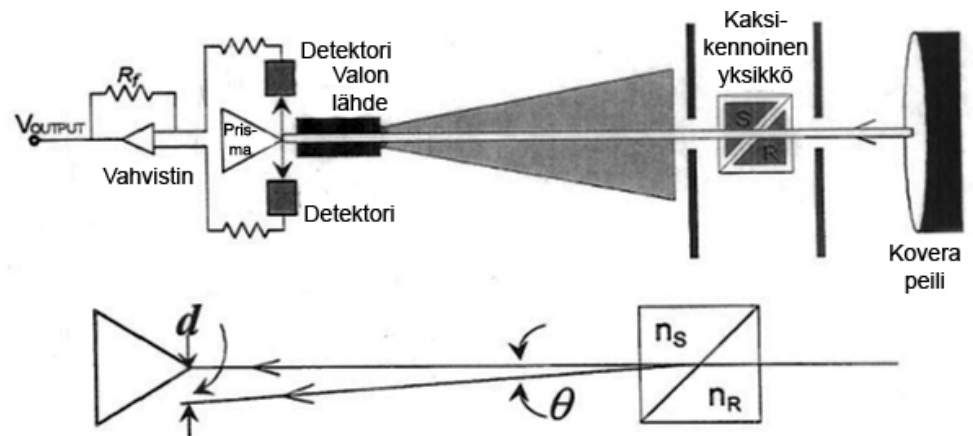
$n_B$  on B:n aineen taitekerroin

$\alpha$  tulokulma aineesta A aineeseen B

$\beta$  on taitekulma

Saatu signaali ( $V_{output}$ ) on verrannollinen näytteen pitoisuuteen (C) ja sen taitekertoimen kasvuun ( $\frac{dn}{dc}$ ). [8, s. 28.] (Kuva 7.)

$$V_{output} = kC \frac{dn}{dc} \quad (2)$$



Kuva 7. IR-detektorin toimintaperiaate [8, s. 29]

Tavallisessa sovelluksessa referenssiluotus on myös näytteen liuotin, joten voidaan todeta, että signaali on verrannollinen näytteen konsentraatioon ja näytteen taiteindeksin ( $dn/dc$ ) kasvuun.

Vakio  $k$  on laitteen herkkyysvakio (kalibrointivakio) refraktometrille. Koska refraktometrin ei ole suunniteltu olevan absoluuttinen refraktometri, vaan detektori, ainoa tapa määrittää laitteen vakio on tehdä kalibrointi tunnetun konsentraation ja  $dn/dc$ -arvon omaavalla standardiliuoksella. Kun laitteen vakio on määritetty, se pysyy vakiona. Vakion arvo säilyy, jos liuosta ei vaihdeta, jos ei tehdä optisia säätöjä tai jos kenno ei likaannu. [8, s. 29.]

FIPA-laitteessa käytetään kalibrointiin polystyreenistandardiliuosta (PS99K) ja ajoliuoksena tetrahydrofuraania (THF).

## 5 KSYLEENIIN LIUKENEVIEN POLYPROPEENIN KOMPONENTTIEN MÄÄRITYSMENETELMÄN VALIDOINTI

Menetelmän validointi on jatkoa FIPA-laittevalidoinnille, ja se sisältää laitteesta johtuvan vaihtelun lisäksi näytteen ja näytteenoton aiheuttaman vaihtelun.

FIPA-laitteen validoinnissa määritetään määrittämisalue, lineaarisuutta, täsmällisyyttä sekä toistettavuutta ja uusittavuutta. Sitä varten suoritetaan tarvittavat mittaukset.

Ksyleeniin liukenevien polypropeenin komponenttien kromatografisen FIPA-menetelmän validointi tehdään vertaamalla referenssimenetelmällä määritettyjä pitoisuuksia vastaaviin kromatografisesti määritettyihin pitoisuuksiin.

Gravimetrisessä määrittämisessä näyte uutetaan ksyleeniin. Samasta uutosta näyte määritettiin myös kromatografisesti (refluksointiuutto + FIPA yhdistetty menetelmä). Lisäksi testattavana oli myös automaattinen näytteenvalmistuslaitte (Vortex), jossa näyte liotetaan kuumaan ksyleeniin. Liotetusta näytteestä analyysit tehtiin vain kromatografisesti.

Työhön oli valittu yhdeksän polypropeeninäytettä, joiden pitoisuudet kattoivat noin 1 - 35 p-%:n alueen. Jokainen näyte analysoitiin vähintään viisi kertaa gravimetrisellä menetelmällä. Vastaavasti yhden näytteen analyysin aikana kromatograafisella menetelmällä suoritettiin vähintään kahdeksan toistomittauksia. Toistomittauksilla tarkistetaan FIPA-laitteen täsmällisyyttä ja toistettavuutta.

## **6 TYÖN SUORITUS**

### **6.1 Gravimetrisen määrittäminen**

Punnittiin tarkasti tarvittava määrä polypropeeninäytettä. Polymeerinäyte siirrettiin kolviin, johon lisättiin tietty määrä ksyleeniä. Kolvi laitettiin magneettisekoittajalla varustettuun manttelihauteeseen. Kolviin asetettiin pystyjäähdytin ja säädettiin sen kautta pieni typpivirtaus. Seos kolvissa kuumennettiin kiehumispisteeseen (noin +135 °C) hiljaisesti sekoittaen. Uuttoa jatkettiin kiehumispisteessä noin 30 minuuttia, jonka jälkeen liuos oli kirkas, kun kaikki polypropeeni on liuennut.

Kolvi nostettiin pois hauteesta irrottamatta pystyjäähdyttäjää ja jäähdytettiin seos tietty aika huoneen lämmössä. Jäähdytynyt kolvi irrotettiin jäähdyttäjistä ja siirrettiin vesihauteeseen, jossa veden lämpötila on  $25 \pm 0,5$  °C, noin 30

minuutiksi. Jäähdytettäessä polymeeristä saostui 25 °C:n ksyleeniin liukene-  
maton fraktio.

Tämän jälkeen jäähtynyttä seosta sekoitettiin magneettisekoittajalla 5  
minuutin ajan. Liuos suodatettiin taitetun suodatinpaperin läpi kahteen  
mittapulloon. Mikäli suodos ei ole kirkas, suodatus on toistettava.

Tietty määrä suodosta kaadettiin painovakioituun folioastiaan. Ksyleeni  
haihdutettiin hiekkahauteella typpipuhalluksen alla. Kun ksyleeni oli  
haihtunut, astia kuivattiin vielä vakuumiunissa alipaineessa vakiopainoon.  
Jäähtynyt astia punnittiin samalla vaa'alla kuin tyhjä folioastia ja laskettiin  
haihdutusjäännöksen määrä.

Polypropeenin 25 °C:n ksyleeniin liukeneva osuus lasketaan kaavalla 3.

$$XS - \% = \frac{100 \cdot m_1 \cdot V_0}{m_0 \cdot V_1} \quad (3)$$

jossa

$m_0$  on näytteen paino grammoina

$m_1$  on haihdutusjäännös grammoina

$V_0$  on lisätyn ksyleenin määrä millilitroina

$V_1$  on analysoidun näytteen määrä millilitroina

## 6.2 Näytteen valmistus automaattisella näytteen valmistuslaitteella (Vortex)

Polypropeenin ksyleeniin liukoisuuden määrittäminen FIPA-analysaattorilla  
tapahtui kahdessa vaiheessa: näytteen valmistus ja sen mittaus. Näyte  
valmistettiin automaattisessa näytteen valmistuslaitteessa (Vortex).

Vortex-laite koostuu vaa'asta, pumpusta, joka annostelee näytteeseen  
tarvittavan määrän ksyleeniä ja näytteen valmistusyksiköstä, jossa näyte  
liuotetaan kuumaan ksyleeniin. Kaikki Vortexin toiminnot ohjataan  
tietokoneella.

Näyte valmistettiin täsmälleen Vortex-laitteen ohjelman antamien vaiheiden  
mukaan. Punnittiin tarvittava määrä polymeerinäytettä näytepulloon.  
Näytepulloon laitettiin magneetti, että uuton aikana liuos sekoittui. Kun kaikki  
näytteet oli punnittu, näytepulot laitettiin tiettyihin paikkoihin Vortexin  
näytteen valmistusyksikköön, joka oli testilämpötilassa. Laitettiin välittömästi

sekoitus päälle, jottei polymeeri sulanut ennen ksyleenin lisäystä. Seuraavassa vaiheessa laitteen pumppuyksikkö injektoi automaattisesti kuhunkin näytteeseen ksyleeniä niin, että pitoisuudeksi saatiin noin 20 mg/ml. Näytteiden liuotusvaihe kiehuvaan ksyleeniin kesti noin tunnin. Tämän jälkeen näytepulloja jäähdytettiin ensin huoneenlämpötilassa, jonka jälkeen näytepulloja pidettiin 30 min +25 °C:ssa vesihauteessa. Jäähdytettäessä polymeeristä saostui 25 °C:n ksyleeniin liukenematon fraktio.

Tämän jälkeen näytteet suodatettiin mikrosuodattimen läpi FIPA-laitteen näyteampulliin. Ennen analysointia näytteitä säilytettiin +25 °C:ssa vesihauteessa.

Kromatografinen näyteanalyysi suoritettiin FIPA-laitteella. Menetelmän vaiheet on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Kromatografisen menetelmän vaiheet

### 6.3 Ksyleeniin liukenevien polypropeenin komponenttien määrittäminen kromatografisesti

Ennen analyysia tarkistettiin FIPA-laitteen ajoasetukset. Varmistettiin että koko analyysin ajaksi riittää ajoliuosta. Ajoliuoksena käytettiin stabiloitua THF-liuosta (tetrahydrofuraani). Analyysin aikana ajoliuoksen virtausnopeus asetettiin 1 ml/min. Näytekohtaiseksi ajoajaksi asetettiin 25 minuuttia. Polypropeenin retentioaika on noin 5 minuuttia. Kun kaikki oli tarkistettu, tehtiin laitteella pika-ajo (Quick run) ilman näytettä, jolloin saatiin kromatogrammin pohjaviiva tasoittumaan. Näyteajoille ohjelmoitiin ajosekvenssi ja näytteet ladattiin automaattiseen näytteenottimeen laaditun sekvenssin mukaiseen järjestykseen ja aloitettiin ajo. Kromatografisessa menetelmässä tehtiin kaikista näyteliuoksista kaksi injektiota toistettavuuden määrittämistä varten.

Näytteiden tulosten käsittelyssä avattiin rinnakkaisesti mitatut näytekromatogrammit yhdessä ikkunassa. Laitettiin näytteiden



kromatogrammit päällekkäin. Jotta voitiin tarkistaa, että RI-detektorin signaalin intensiteetti on sama molemmille näyteajoille (rinnakkaismääritykset), muutettiin näytekromatogrammit samalle skaalalle.

Näytteen ksyleeniin liukenevien komponenttien pitoisuuden määrittämisessä käytettiin laskentaohjelmaa, joka oli luotu kalibroimalla systeemi tietyn konsentraation omaavalla polystyreenistandardilla. Näytekromatogrammi integroitiin kalibroinnissa käytetyn standardimenettelyn mukaan, jonka jälkeen laskentaohjelma laski polypropeeninäytteen ksyleeniin liukenevan fraktiopitoisuuden painoprosentteina (XS p-%).

## **7 VALIDOINTIPARAMETRIEN TEORIAA**

Menetelmiä validoimalla todistetaan, että ne soveltuvat käyttötarkoitukseensa ja antavat luotettavia tuloksia.

Validoinnissa tutkitaan seuraavat parametrit: lineaarisuus ja täsmällisyys, ja lopussa tarkistetaan saatujen tulosten oikeellisuutta t-testin avulla. Kaikki nämä parametrit laskettiin Borealis Polymersin hyväksytyillä sertifioituilla tilastomatematiikan kaavoilla.

### **7.1 Lineaarisuus**

Lineaarisuuden avulla selvitetään, täyttääkö menetelmäsuora lineaarisuuden ehdot käytetyllä mittausalueella. Lineaarinen alue määritetään suorittamalla useita mittauksia näytteille. Eri näytteillä on oma XS-pitoisuus, sen takia mittauksia tehtiin yhdeksällä eri pitoisuusalueella. [6, s. 37.]

### **7.2 Täsmällisyys**

Kun määrittystä toistetaan useita kertoja, tulosten yhtäpitävyyttä keskenään kutsutaan täsmällisyydeksi. Täsmällisyys on tulosten välinen hajonta ja se kuvaa määrittysten satunnaisvaihtelua. Yleensä täsmällisyyden määrittämisessä tarvitaan tulosten toistettavuus ja uusittavuusmääritykset.

Toistettavuus tarkoittaa täsmällisyyttä ja sitä määritetään samalla menetelmällä, samoilla laitteilla, samassa ympäristössä, samalla henkilökunnalla ja lyhyellä aikavälillä.

### 7.3 Oikeellisuus

Tulosten oikeellisuuden laskut suoritetaan t-testillä. T-testillä selvitetään, eroavatko kahden menetelmän tulossarjan keskiarvot tilastollisesti toisistaan.

## 8 TULOKSET JA TULOSTEN KÄSITTELY

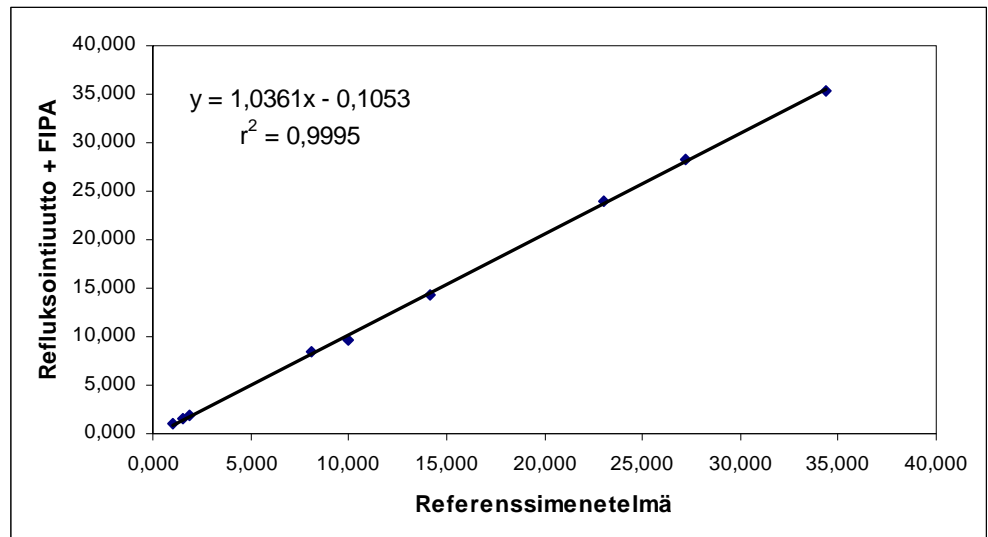
### 8.1 Lineaarisuus

Taulukossa 1 on esitetty yhdeksän näytteen tulokset, jotka saatiin referenssimenetelmällä, refluksointiuutto + FIPA -menetelmällä, sekä automaattisella näytteenvalmistus- ja kromatografisella menetelmällä (Vortex-uutto + FIPA).

Taulukko 1. Näytteiden pitoisuuksien (p-%) keskiarvot

Analyysi- menetelmä	Näytteet				
	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
Referenssi	0,983	1,569	1,844	8,088	10,003
Refluksointi- uutto + FIPA	1,086	1,583	1,952	8,415	9,715
Vortex-uutto + FIPA	1,170	1,652	2,037	8,161	10,159
	PP6	PP7	PP8	PP9	
Referenssi	14,193	23,048	27,188	34,333	
Refluksointi- uutto + FIPA	14,268	23,929	28,335	35,397	
Vortex-uutto + FIPA	14,181	23,182	27,175	35,091	

Lineaarisuuden määrittäminen tehdään vertaamalla referenssimenetelmällä määritettyjä pitoisuuksia vastaaviin kromatografisesti määritettyihin pitoisuuksiin. Tulosten perusteella piirretään lineaarisuuskuvaaja (kuva 9).



Kuva 9. Referenssimenetelmän ja refluksointiutuutto + FIPA -menetelmän lineaarisuuskuvaaja

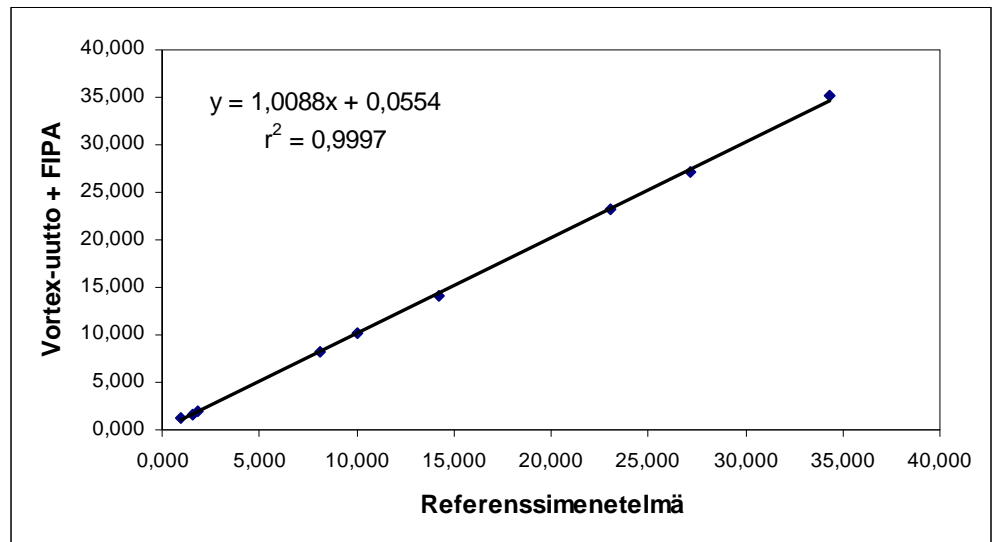
Referenssimenetelmän ja refluksointiutuutto + FIPA -menetelmän lineaarisuussuoran selitysaste ( $r^2$ ) on 0,9995.

$$r = \sqrt{r^2} \quad (4)$$

jossa  $r$  on suoran korrelaatiokerroin

$r^2$  on suoran selitysaste

Kaavalla 4 lasketaan refluksointiutuutto + FIPA -menetelmän lineaarisuussuoran korrelaatiokerroin ( $r$ ), joka on 0,9996 (kuva 10).



Kuva 10. Referenssimenetelmän ja Vortex-uutto + FIPA -menetelmän lineaarisuuskuvaaja

Kaavan 4 avulla lasketaan Vortex-uutto + FIPA -menetelmän lineaarisuussuoran korrelaatiokerroin, joka on 0,9998. Vortex-uutto + FIPA -menetelmä täytti lineaarisuuden ehdot ja sen korrelaatiokerroin on hieman parempi kuin refluksointiuutto + FIPA -menetelmällä.

Menetelmien lineaarisuuskuvaajista tarkistettiin ANOVA:lla suorien kulmakertoimet. Referenssimenetelmän ja refluksointiuutto + FIPA -menetelmän suoran kulmakertoimen ala- ja ylärajat ovat 1,0163 ja 1,0667. Se tarkoittaa, että refluksointiuutto + FIPA -menetelmän tulokset vähän poikkeavat referenssimenetelmän tuloksia.

Referenssimenetelmän ja Vortex-uutto + FIPA -menetelmän suoran kulmakertoimen ala- ja ylärajat ovat 0,9934 ja 1,0347. Se tarkoittaa, että Vortex-uutto + FIPA -menetelmän tulokset eivät poikkea merkitsevästi referenssimenetelmän tuloksia, koska kulmakertoimien rajaväli on hyvin lähellä ykköstä ja se hyvin mahtuu siihen rajaväliin.

## 8.2 Täsmällisyys

Menetelmän toistettavuus määritettiin näytteiden ksyleeniin liukenevien komponenttien pitoisuuden tuloksista, ja niistä laskettiin keskiarvo ja

keskihajonta  $s_i$ . Keskihajonta laskettiin kaavalla 5 ja tulokset esitetään taulukoissa 2 ja 3.

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5)$$

jossa

$s_i$  on mittaustulosten keskihajonta

$x_i$  on mittaustulos

$\bar{x}$  on mittaustulosten keskiarvo

$n$  on kullekin näytteelle tehdyt toistomittaukset

Taulukko 2. Refluksointiutto + FIPA -menetelmän mittaustulosten keskihajonnat ja toistomittausten lukumäärät

	Näytteet				
	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
Keskihajonta ( $s_i$ )	0,052	0,096	0,130	0,171	0,528
Toistomittausten lukumäärä ( $n_i$ )	5	6	5	5	5
	PP6	PP7	PP8	PP9	
Keskihajonta ( $s_i$ )	0,477	0,552	0,381	0,548	
Toistomittausten lukumäärä ( $n_i$ )	6	6	7	5	

Taulukko 3. Vortex-utto + FIPA -menetelmän mittaustulosten keskihajonnat ja toistomittausten lukumäärät

	Näytteet				
	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
Keskihajonta ( $s_i$ )	0,081	0,086	0,060	0,402	0,584
Toistomittausten lukumäärä ( $n_i$ )	5	5	5	5	5
	PP6	PP7	PP8	PP9	
Keskihajonta ( $s_i$ )	0,563	0,861	0,586	0,557	
Toistomittausten lukumäärä ( $n_i$ )	5	6	5	5	

Taulukoiden 1, 2 ja 3 mittaustulosten avulla laskettiin jokaiselle näytteelle erikseen menetelmän suhteellinen hajonta (RSD-%) kaavalla 6. Tulokset esitetään taulukossa 4.

$$RSD - \% = \frac{s_i \cdot 100}{\bar{x}} \quad (6)$$

jossa  $s_i$  on mittaustulosten keskihajonta

$\bar{x}$  on mittaustulosten keskiarvo

Taulukko 4. Menetelmien suhteelliset keskihajonnat (RSD-%)

Analyysi-menetelmä	Näytteet				
	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
Refluksointi-uutto + FIPA	4,75%	6,05%	6,65%	2,04%	5,43%
Vortex-uutto + FIPA	6,90%	5,23%	2,94%	4,92%	5,75%
	PP6	PP7	PP8	PP9	
Refluksointi-uutto + FIPA	3,34%	2,31%	1,34%	1,55%	
Vortex-uutto + FIPA	3,97%	3,71%	2,16%	1,59%	

Taulukosta 4 laskettiin kaikkien menetelmien suhteellisten keskihajontojen keskiarvot .

Taulukko 5. Menetelmien suhteellisten keskihajontojen keskiarvot

Menetelmä	Keskiarvo
Refluksointi-uutto + FIPA	3,72%
Vortex-uutto + FIPA	4,13%

Taulukosta 5 nähdään, että Vortex-uutto + FIPA -menetelmällä suhteellinen keskihajonta on hyvin lähellä refluksointi-uutto + FIPA -menetelmän arvoa. Tämä voi johtua näytteen erilaisesta konsentraatiosta. Refluksointi-uutto-menetelmällä valmistettujen näytteiden konsentraatio ksyleenissä on vain

noin 8 mg/ml. Vortex-uutto-menetelmällä valmistettujen näytteiden konsentraatio ksyleenissä on noin 20 mg/ml.

Polymeerinäytteen homogeenisuus ja erilaiset näytekonsentraatiot vaikuttavat määrittelyyn. Vortex uutossa näytemäärä on vain noin kolmasosa refluxointiuton näytemäärään verrattuna. Joten, jos näyte ei ole homogeeninen, on mahdollista, että analyysin toistettavuus on huonompi, kun näytemäärä on pieni.

Vortex-uuttomenetelmällä valmistuneet näytteet antavat likimain samanlaiset tulokset FIPA-laitella kuin referenssimenetelmällä määritetty näytteet.

### 8.3 Oikeellisuus

Refluxointiutto + FIPA -menetelmän ja Vortex-uutto + FIPA -menetelmän oikeellisuutta tutkittiin t-testin avulla. Testin lähtökohtana on kaksi hypoteesia 0-hypoteesi ( $H_0$ ) ja vastahypoteesi (tutkimushypoteesi) ( $H_1$ ). Testauksella tarkoitetaan 0-hypoteesin yhtäpitävyyden testausta tutkimushypoteesia vastaan. Mikäli  $H_0 \geq H_1$  se tarkoittaa, että odotusarvon ja tutkimusarvon välillä ei ole eroa tai ero ei ole tilastollisesti merkitsevää. T-testin laskut suoritettiin kaavalla 7 ja tulokset esitetään taulukossa 6.

$$t_{lask} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{yhd} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (7)$$

jossa

$t_{lask}$  on t-testin arvo

$\bar{x}_1$  on näytteen toistomittauksien keskiarvo

$\bar{x}_2$  on referenssimenetelmän toistomittauksien keskiarvo, joka on odotusarvo

$n_1$  on näytteen toistomittauksien lukumäärä

$n_2$  on referenssimenetelmän näytteen toistomittauksien lukumäärä

$s_{yhd}$  on yhdistetty hajonta, joka lasketaan kaavalla 8

$$s_{yhd} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (8)$$

jossa  $n_1$  on näytteen toistomittauksien lukumäärä

$n_2$  on referenssimenetelmän näytteen toistomittauksien lukumäärä

$s_1$  on näytteen toistomittauksien hajonta

$s_2$  on referenssimenetelmän toistomittauksien hajonta

Taulukko 6. Refluksointi-utto + FIPA -menetelmän t-testin tulokset

	Näytteet				
	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
Refluksointi-utto + FIPA -menetelmän t-testin tulokset	1,592	0,156	1,261	4,862	0,899
T-testin taulukon arvot	2,015	2,018	2,020	2,017	2,020
	PP6	PP7	PP8	PP9	
Refluksointi-utto + FIPA -menetelmän t-testin tulokset	1,062	4,188	4,678	5,106	
T-testin taulukon arvot	2,007	2,007	2,009	2,009	

Taulukko 7. Vortex-utto + FIPA -menetelmän t-testin tulokset

	Näytteet				
	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
Vortex-utto + FIPA -menetelmän t-testin tulokset	3,717	1,520	2,948	0,338	0,552
T-testin taulukon arvot	2,015	2,017	2,012	2,002	2,005
	PP6	PP7	PP8	PP9	
Vortex-utto + FIPA -menetelmän t-testin tulokset	0,257	0,316	0,032	3,244	
T-testin taulukon arvot	2,013	2,008	2,018	2,019	



Taulukoihin 6 ja 7 on laitettu t-testin taulukkoarvoja näytteiden toistomittauksien lukumäärille, joiden avulla voidaan tutkia poikkeavatko tutkittujen menetelmien tulokset referenssimenetelmän tuloksia.

Taulukoiden 6 ja 7 tuloksista nähdään, että refluksointi-uuttomenetelmä poikkeaa neljä kertaa referenssimenetelmän tuloksia ja Vortex-uuttomenetelmä poikkeaa vain kolme kertaa.

T-testin tuloksista nähtiin, että Vortex-uutto + FIPA -menetelmän tulokset ovat luotettavampia kuin refluksointi-uutto + FIPA-menetelmällä.

## 9 POHDINTA

Validointimittaukset tehtiin suunnitelman mukaan. Tehtyjen analyysien perusteella validoinnin tavoitteisiin päästiin tilastomatematisilla menetelmillä.

Työn tavoitteena oli suorittaa ksyleeniin polypropeenin liukoisuuden toistomittaukset kolmella eri menetelmällä. Lopputuloksena oli korvata perinteinen gravimetrinen menetelmä automaattisella näytevalmistusmenetelmällä ja FIPA-analyysillä.

Refluksointi-uutto + FIPA- ja Vortex-uutto + FIPA -analyysimenetelmien tulosten perusteella tutkittiin FIPA-analysaattorin toimivuutta ja sen käyttökelpoisuutta. Saatujen tulosten avulla nähtiin, että FIPA-analysaattorin tarkkuus on hyvä. Molempien menetelmien tulosten lineaarisuuden korrelaatiokertoimet olivat hyvät yli 0,999.

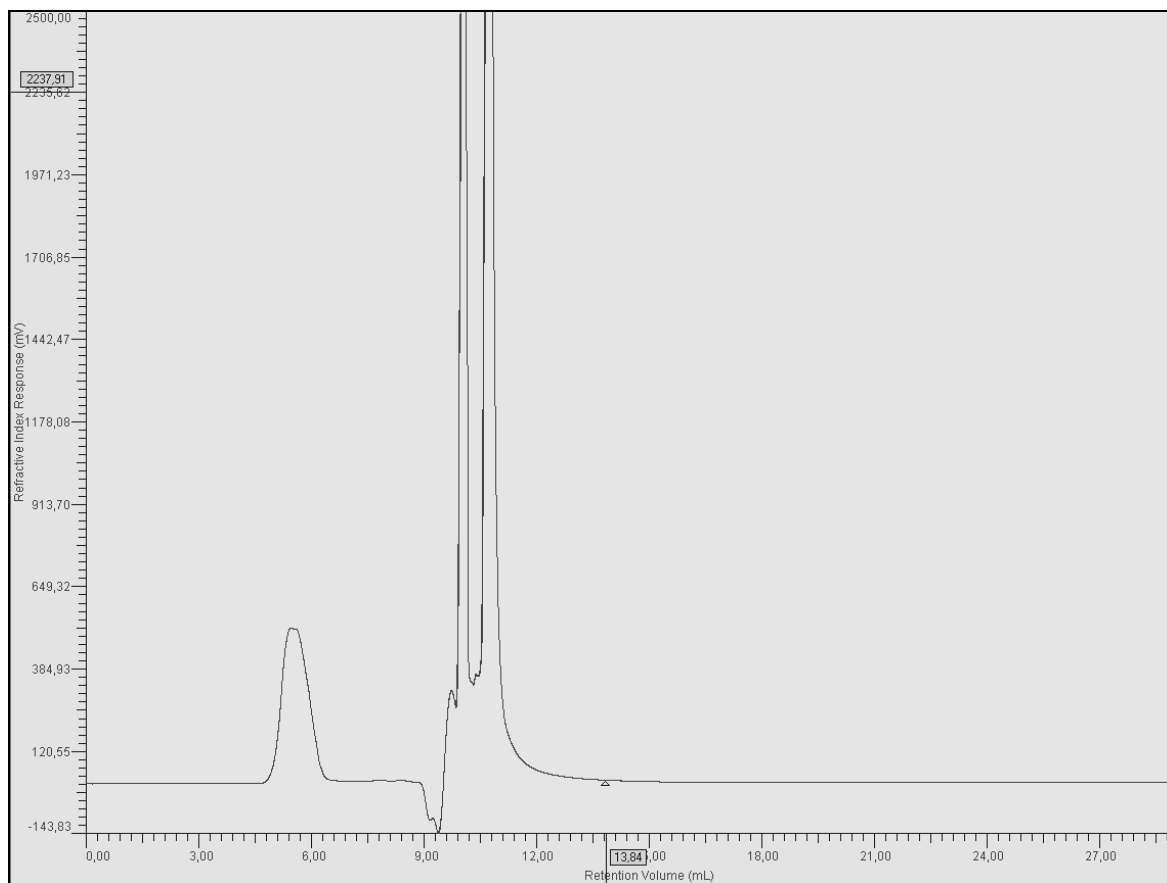
T-testillä tutkittiin, että Vortex-uutto + FIPA -menetelmän tuloksilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa.

Saatujen tulosten perusteella perinteinen ksyleeniin liukenevien polypropeenin komponenttien gravimetrinen määrittäminen voidaan korvata Vortex-uutto + FIPA -menetelmällä.

**VIITELUETTELO**

- [1] Seppälä, Jukka, *Polymeeriteknologian perusteet*. Helsinki: Otatieto Oy. 4. tarkastettu ja korjattu painos 2001.
- [2] Neste – *Öljystä muoveihin*. Toim. Kaija Auterinen. Espoo: Neste Oy. 3 painos 1992 (1982).
- [3] Kurri, Veijo, ym. *Muovitekniikan perusteet*. Opetushallitus. Helsinki 1999.
- [4] *Polypropeeni (PP): ominnaisuudet ja käyttöalueet* [verkkodokumentti] 11.2003 [viitattu 08.08.2008]. Saatavissa: <http://www.plastinfo.ru/information/articles/52/>.
- [5] Riistama, Kösti, ym. *Suomen Kemianteollisuus*. Tampere: Tammer – Paino Oy. 1998.
- [6] Palonen, Marko, *VOC-analysaattorin kalibrointimenetelmän validointi*. Mikkeli: Mikkelin ammattikorkeakoulu. 1999.
- [7] *Refractive Index Detector* [verkkodokumentti] 2008 [viitattu 13.08.2008]. Saatavissa: <http://www.viscotek.com/gpcr1.aspx>.
- [8] Viscotek, *Model 302 TDA Detectors, Instrument manual*. Revision 2.00. 2002

## Polypropeenin kromatogrammi FIPA-analysaattorilta



## Referenssimenetelmän tulokset

	Näyte				
Analyyysin numero	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
1	1,100	1,548	1,774	7,850	10,541
2	1,050	1,575	1,924	7,892	10,550
3	0,875	1,548	1,849	7,851	9,907
4	0,825	1,650	1,824	8,073	9,494
5	1,050	1,525	1,850	8,015	9,522
6	1,000			8,400	
7				8,100	
8				8,300	
9				8,200	
10				8,200	
	Näyte				
Analyyysin numero	PP6	PP7	PP8	PP9	
1	14,113	23,123	26,907	33,500	
2	14,305	23,387	25,633	34,400	
3	14,463	23,036	28,136	34,027	
4	13,928	23,488	26,613	34,316	
5	14,119	23,643	26,950	34,124	
6	13,600	23,000	28,890	35,700	
7	14,600	23,100		35,800	
8	15,000	20,800		33,400	
9	14,400	23,800		34,800	
10	13,400	23,100		33,400	
11				34,200	

## Refluksointi-uutto + FIPA -menetelmän tulokset

Näyte	PP1		PP2		PP3	
	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%
1	1	1,028	1	1,399	1	1,880
	2	1,229	2	1,522	2	1,877
	3	1,208	3	1,522	3	1,885
	4	0,867	4	1,642	4	1,919
	5	1,361	5	1,231	5	2,310
	6	0,879	6	1,534	6	2,074
			7	1,444		
			8	1,352		
2	1	0,954	1	1,903	1	1,726
	2	1,070	2	1,785	2	1,796
	3	0,991	3	1,226	3	1,859
	4	1,143	4	1,356	4	1,626
	5	1,004	5	1,446	5	1,639
	6	1,039	6	1,462	6	1,622
	7	0,963	7	1,669	7	1,956
			8	1,586	8	1,853
3	1	1,171	1	1,788	1	2,099
	2	1,188	2	1,566	2	2,094
	3	1,127	3	1,587	3	2,151
	4	1,087	4	1,707	4	2,039
			5	1,868	5	2,190
			6	1,621	6	2,006
			7	1,652	7	2,260
					8	2,090
4	1	0,992	1	1,413	1	2,042
	2	0,901	2	1,516	2	1,902
	3	1,040	3	1,793	3	1,985
	4	1,008	4	1,567	4	1,967
	5	0,952	5	1,439	5	1,796
	6	0,969	6	1,522	6	1,817
	7	0,960	7	1,490	7	1,811
	8	1,200	8	1,652	8	2,009
	9	0,943				
	10	1,009				
	11	1,079				
	12	1,024				
	13	1,303				
	14	0,996				
	15	1,041				
	16	1,262				
5	1	1,120	1	1,722	1	1,913
	2	0,964	2	1,437	2	1,643
	3	1,002	3	1,622	3	2,089
	4	1,309	4	1,700	4	1,906
	5	0,995	5	1,620	5	1,809
	6	1,154	6	1,810	6	1,907
	7	1,326	7	1,820	7	2,333
			8	1,664	8	2,219

## Refluksointi-uutto + FIPA -menetelmän tulokset

Näyte Analyysin numero	PP4		PP5		PP6	
	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%
1	1	8,257	1	10,352	1	14,144
	2	8,267	2	10,342	2	14,038
	3	8,237	3	10,718	3	14,365
	4	7,966	4	10,446	4	14,509
	5	8,199	5	10,652	5	14,764
	6	8,167	6	10,506	6	14,377
			7	10,522	7	14,235
			8	10,266	8	14,615
			9	10,375	9	14,464
			10	10,347	10	14,446
2	1	8,693	1	9,096	1	15,050
	2	8,610	2	9,086	2	14,889
	3	8,484	3	9,121	3	14,768
	4	8,330	4	8,978	4	14,608
	5	8,536	5	9,128	5	14,756
	6	8,596	6	9,053	6	15,009
	7	8,684	7	9,290	7	14,192
	8	8,541	8	9,148	8	14,830
3	1	8,495	1	9,901	1	13,539
	2	8,799	2	9,813	2	13,658
	3	8,602	3	10,162	3	13,691
	4	8,538	4	9,997	4	13,767
	5	8,366	5	10,059		
	6	8,520	6	10,109		
	7	8,583	7	9,927		
			8	9,842		
4	1	8,365	1	9,456	1	14,694
	2	8,302	2	9,083	2	14,667
	3	8,400	3	9,364	3	14,654
	4	8,386	4	9,326	4	14,633
	5	8,238	5	9,432	5	14,614
	6	8,364	6	9,389	6	14,700
	7	8,117			7	14,618
	8	8,116			8	14,780
5	1	8,534	1	9,823	1	13,716
	2	8,284	2	9,700	2	13,799
	3	8,561	3	9,565	3	13,820
	4	8,458	4	10,014	4	13,796
	5	8,428	5	9,591	5	13,476
	6	8,506	6	9,620	6	13,574
6					1	14,449
					2	14,35
					3	14,289
					4	14,36
					5	14,528
					6	14,486
					7	14,611
					8	14,29

## Refluksointi-uutto + FIPA -menetelmän tulokset

Näyte Analyysin numero	PP7		PP8		PP9	
	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%
1	1	22,287	1	27,551	1	34,412
	2	22,860	2	27,998	2	34,918
	3	23,502	3	27,504	3	34,996
	4	23,291	4	28,173	4	35,209
	5	23,171	5	27,984	5	34,9
	6	22,578			6	35,314
					7	35,313
					8	35,053
2	1	24,072	1	28,249	1	35,922
	2	24,434	2	28,225	2	36,328
	3	24,445			3	36,567
	4	24,486			4	36,742
					5	36,124
					6	36,242
					7	36,246
					8	36,164
3	1	24,045	1	28,46	1	35,231
	2	24,064	2	28,636	2	34,996
	3	23,738	3	28,848	3	34,990
	4	23,757	4	28,960	4	35,333
	5	23,703	5	28,465	5	34,895
	6	23,566	6	28,948	6	35,021
	7	23,164	7	28,266	7	34,729
	8	22,906	8	28,348	8	35,054
4	1	24,280	1	28,402	1	35,129
	2	24,148	2	29,039	2	34,95
	3	23,778	3	28,851	3	34,847
	4	23,992	4	29,299	4	34,967
	5	24,006	5	28,603	5	34,965
	6	24,260	6	28,093	6	34,926
	7	23,940	7	28,581	7	35,463
	8	24,291	8	28,865	8	35,482
5	1	24,269	1	28,426	1	35,5
	2	23,959	2	28,754	2	35,558
	3	24,425	3	28,533	3	35,328
	4	24,311	4	28,664	4	35,368
	5	24,578	5	29,094	5	35,675
	6	24,645	6	28,826	6	35,715
	7	24,230			7	35,761
	8	24,466			8	35,559
	9	24,565				
	10	23,991				

## Refluksointi-ututto + FIPA -menetelmän tulokset

Näyte Analyysin numero	PP7		PP8		PP9	
	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%
6	1	24,665	1	28,274		
	2	23,700	2	28,344		
	3	24,294	3	28,289		
	4	24,474	4	27,732		
	5	24,255	5	27,070		
	6	24,262	6	27,389		
	7	23,961	7	27,914		
	8	24,143	8	27,716		
7			1	28,064		
			2	28,585		
			3	28,383		
			4	28,558		
			5	28,377		
			6	28,359		
			7	28,148		
			8	28,556		



## Vortex-utto + FIPA -menetelmän tulokset

Näyte	PP1		PP2		PP3	
	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%
1	1	0,922	1	1,751	1	2,123
	2	1,355	2	1,758	2	2,122
	3	1,161	3	1,774	3	2,125
	4	1,234	4	1,644	4	2,033
	5	1,138	5	1,664	5	2,086
	6	1,212	6	1,766	6	2,153
	7	1,283	7	1,876	7	2,115
	8	1,236	8	1,835		
2	1	1,024	1	1,569	1	1,979
	2	1,001	2	1,438	2	1,955
	3	1,043	3	1,564	3	2,004
	4	0,884	4	1,57	4	1,957
	5	0,997	5	1,519	5	1,868
	6	0,986	6	1,556	6	2,001
	7	1,23	7	1,653	7	2,144
	8	1,225	8	1,364	8	2,283
3	1	1,378	1	1,662	1	1,415
	2	1,32	2	1,565	2	1,861
	3	1,15	3	1,595	3	2,169
	4	1,305	4	1,688	4	2,048
	5	1,2	5	1,624	5	2,239
	6	1,169	6	1,581	6	1,93
	7	1,298	7	2,014	7	1,937
	8	1,317	8	1,823	8	2,011
					9	2,081
					10	1,897
					11	2,047
					12	1,965
					13	1,929
4	1	1,149	1	1,513	1	2,118
	2	1,096	2	1,606	2	2,069
	3	1,049	3	1,596	3	2,059
	4	1,133	4	1,62	4	2,149
	5	1,122	5	1,566	5	2,066
	6	1,157	6	1,703	6	2,046
	7	1,28	7	1,677	7	2,169
	8	1,17	8	1,629	8	2,022
5	1	1,202	1	1,659	1	2,148
	2	1,115	2	1,71	2	1,907
	3	1,167	3	1,529	3	2,055
	4	1,214	4	1,764	4	1,901
	5	1,224	5	1,706	5	1,93
	6	1,194	6	1,642	6	1,974
	7	1,285	7	1,637	7	2,025
	8	1,183	8	1,676	8	2,081

## Vortex-uutto + FIPA -menetelmän tulokset

Näyte Analyysin numero	PP4		PP5		PP6	
	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%
1	1	8,839	1	10,881	1	14,342
	2	8,833	2	10,678	2	14,024
	3	8,816	3	10,738	3	14,315
	4	8,901	4	10,899	4	14,426
	5	8,717	5	10,602	5	14,159
	6	8,798	6	10,392	6	14,229
	7	8,818	7	10,553	7	13,955
	8	8,928	8	10,519	8	14,079
2	1	8,158	1	11,649	1	14,036
	2	8,068	2	10,827	2	14,252
	3	8,201	3	10,6	3	14,14
	4	8,021	4	9,946	4	14,11
	5	8,14	5	10,133	5	13,953
	6	8,095	6	10,02	6	13,901
	7	7,956	7	10,091	7	14,013
	8	8,282	8	10,076	8	14,045
			9	10,084		
			10	10,393		
			11	10,288		
3	1	7,812	1	10,324	1	13,857
	2	7,88	2	10,376	2	14,399
	3	8,025	3	10,068	3	14,921
	4	8,024	4	10,248	4	14,834
	5	7,652	5	10,09	5	14,161
	6	7,9	6	10,253	6	14,231
			7	10,239	7	14,15
			8	10,342	8	14,83
4	1	7,88	1	9,453	1	14,587
	2	7,332	2	9,398	2	14,722
	3	6,959	3	9,426	3	15,086
	4	7,165	4	9,516	4	15,28
	5	8,714	5	9,409	5	14,813
	6	9,012	6	9,611	6	14,827
	7	7,71	7	9,299		
	8	7,775	8	9,309		
	9	7,885				
	10	7,916				
	11	7,756				
	12	7,729				
	13	7,828				

## Vortex-utto + FIPA -menetelmän tulokset

Näyte	PP4		PP5		PP6	
	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%
5	1	7,839	1	9,193	1	13,024
	2	8,218	2	8,949	2	13,446
	3	8,036	3	8,85	3	13,866
	4	8,25	4	9,356	4	13,551
	5	8,121	5	8,537	5	13,303
	6	8,182	6	9,267	6	13,383
	7	8,06	7	10,893	7	12,832
	8	7,971	8	10,706	8	13,369
	9	8,326				
	10	8,173				
	11	8,289				
	12	8,35				
	13	8,182				
	14	8,202				
6			1	10,944		
			2	10,595		
			3	10,821		
			4	10,863		
			5	10,567		
			6	10,789		
			7	10,958		
			8	10,757		

Näyte	PP7		PP8		PP9	
	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%
1	1	21,723	1	26,707	1	35,614
	2	22,159	2	27,011	2	36,289
	3	22,595	3	27,381	3	35,659
	4	22,941	4	27,367	4	34,326
	5	22,35	5	26,984	5	35,627
	6	22,495	6	27,151	6	36,225
	7	22,428	7	27,1	7	35,902
	8	22,173	8	27,514	8	36,28
2	1	23,423	1	28,324	1	35,407
	2	23,453	2	28,078	2	35,28
			3	28,056	3	35,084
			4	28,127	4	35,294
			5	28,193	5	35,051
			6	28,347	6	35,696
			7	28,036	7	35,635
			8	28,069	8	35,465

## Vortex-uutto + FIPA -menetelmän tulokset

Näyte Analyysin numero	PP7		PP8		PP9	
	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%	Toisto- mittauksen numero	XS-%
3	1	21,445	1	26,911	1	34,514
	2	21,676	2	27,183	2	34,574
	3	22,019	3	27,078	3	34,555
	4	21,827	4	27,101	4	34,625
	5	22,489	5	27,09	5	34,354
	6	22,612	6	27,286	6	34,61
	7	21,611			7	34,665
	8	21,667			8	34,537
4	1	23,214	1	26,409	1	34,589
	2	23,34	2	26,64	2	35,049
	3	23,146	3	26,766	3	34,088
	4	23,095	4	27,11	4	34,803
	5	23,819	5	27,08	5	34,489
	6	23,832	6	26,906	6	35,017
	7	23,3	7	26,747	7	34,87
	8	23,475	8	26,898	8	34,75
5	1	23,48	1	27,044		
	2	23,882	2	26,426		
	3	23,813	3	26,705		
	4	23,933	4	26,314		
	5	23,859	5	26,04		
	6	24,065	6	26,906		
	7	24,088	7	26,773		
	8	24,09	8	26,927		
6	1	24,209				
	2	24,051				
	3	23,896				
	4	24,171				
	5	24,066				
	6	24,051				
	7	23,995				
	8	24,155				