

Inka Kasurinen

C-TPO-happimittarin käyttöönotto

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Insinöörityö

28.5.2014

Tekijä Otsikko	Inka Kasurinen C-TPO-happimittarin käyttöönotto
Sivumäärä Aika	27 sivua + 8 liitettä 28.5.2014
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Bio- ja elintarviketekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Laadunvalvonta ja tuotekehitys
Ohjaaja Ohjaavat opettajat	Laboratoriopäällikkö Kaisa Tapani Lehtori Timo Laitinen Elintarviketieteiden maisteri Maija Ahola
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Oy Sinebrychoff Ab:lle. Työn tarkoitus oli käyttöönottaa uusi, optinen c-TPO-happimittari, jolla mitataan oluesta kokonaishappipitoisuutta. Oluen kokonaishappipitoisuuden mittaaminen on tärkeää, sillä happi vaikuttaa negatiivisesti muun muassa oluen maun säilyvyyteen. Uuden c-TPO-happimittarin edut vanhaan mittariin nähden ovat lyhyt mittausaika sekä mahdollisten täyttöprosessin ongelmien nopea havaitseminen.</p> <p>Työn kokeellisessa osassa mittaukset suoritettiin kolmella eri tölkkikoolla uudella ja vanhalla happimittarilla. Tölkkitoot olivat 0,33 litraa, 0,50 litraa sekä 0,568 litraa. Uudelle c-TPO-happimittarille tehtiin mittausohjelmat jokaiselle tölkkikoolle ja lasipullolle sekä testattiin kaulailman tilavuuden vakioinnin vaikutusta kokonaishappitulokseen. C-TPO-happimittarille tehtiin jatkokäyttöä varten ohjeet hapen mittaukseen, mittarin pesuun sekä hiilidioksidiyhteyden säätämistä varten.</p> <p>Tilastollinen tarkastelu osoitti, että uudella ja vanhalla happimittarilla saadut tulokset olivat erilaisia. Vanhalla happimittarilla mittausten toistettavuus oli parempi. Erilaiset kokonaishappitulokset happimittareiden välillä johtuivat mittareiden erilaisista mittausmenetelmistä. Paremmen tilastollisen tarkastelun saamiseksi lisäkokeita tulee suorittaa tulevaisuudessa.</p>	
Avainsanat	käyttöönotto, olut, happi, hapen mittaus

Author Title	Inka Kasurinen Commissioning of a c-TPO oxygen measuring device
Number of Pages Date	27 pages + 8 appendices 28 May 2014
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Food Engineering
Specialisation option	Quality Control and Research and Development
Instructor Supervisors	Kaisa Tapani, Laboratory Manager Timo Laitinen, Senior Lecturer Maija Ahola, Master of Food Sciences
<p>This thesis was carried out for Sinebrychoff Oy. The main objective of this project was to commission the new, optical c-TPO oxygen measuring device which is used to measure the total oxygen concentration of beer. The total oxygen concentration of beer has to be measured because oxygen has a negative effect for instance on the flavor stability of beer. The benefits of the new c-TPO measuring device are short measuring time and quick response time to the possible problems in the filling process.</p> <p>In the experimental part of the study the total oxygen concentrations of three different sizes of beer cans were measured with the new and old measuring devices. The can sizes were 0,33 litres, 0,50 litres and 0,568 litres. Measuring programs for three different can sizes and bottled beer were made for the new c-TPO measuring device. The volume of head-space oxygen was standardized for the possible effect on total oxygen concentration. Instructions for oxygen measurement, cleaning and the use of the carbon dioxide center were made for c-TPO measuring device for further use.</p> <p>Based on the statistical analysis, it was concluded that the results between measuring devices were different. The repeatability of the measurements was better with the old measuring device. Different measuring results occurred from the different measuring methods between measuring devices. In the future, more measurements should be carried out for the better statistical conclusion.</p>	
Keywords	commissioning, beer, oxygen, measurement of oxygen

Sisällys

1	Johdanto	1
	TEORIAOSA	1
2	Olut ja oluen täyttöprosessi	1
3	Hapen vaikutus olueen	3
4	Hapen mittausmenetelmät oluesta	4
4.1	Optinen ja sähkökemiallinen mittausmenetelmä	4
4.2	Optisen c-TPO-happimittarin toimintaperiaate	4
4.2.1	Luminesenssi	4
4.2.2	Hapen optinen mittaus	5
	KOKEELLINEN OSA	7
5	Menetelmät ja laitteet	8
5.1	Kokonaishappipitoisuus	8
5.2	Vanha mittari	8
5.3	Uusi mittari	9
5.3.1	Mittaaminen	10
5.3.2	Mittauksen vaiheet	11
5.3.3	Kokonaisnestetilavuudet	14
5.3.4	Ohjelmointi	15
5.3.5	Käyttöohjeet	16
5.3.6	Kaulailman tilavuuden vakiointi	17
6	Tulokset ja tulosten tilastollinen tarkastelu	18
6.1	Parivertailukokeet	19
6.2	Pienet tölkit	20
6.3	Keskikokoiset tölkit	21
6.4	Suuret tölkit	22
6.5	Kaksisuuntainen varianssianalyysi	22
6.6	Kaulailman vakiointi	23
7	Yhteenveto ja johtopäätökset	23
	Lähteet	25

Liitteet

Liite 1. Lasketut kokonaisnestemassat ja -tilavuudet jokaiselle tölkkikoolle

Liite 2. C-TPO-happimittarin käyttöohjeet

Liite 3. Pesuohje c-TPO-happimittarille

Liite 4. C-TPO-happimittarin kaasukeskuksen käyttöohjeet

Liite 5. Mitatut happiarvot 0,33 litran tölkillä sekä F- ja t-testi

Liite 6. Mitatut happiarvot 0,50 litran tölkillä sekä F- ja t-testi

Liite 7. Mitatut happiarvot 0,568 litran tölkillä sekä F- ja t-testi

Liite 8. Kaulailman vakioinnin merkitsevyyden laskeminen varianssianalyysillä

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin Oy Sinebrychoff Ab:lle, joka on Suomen markkinajohtaja oluiden, siidereiden sekä virvoitus- ja energiajuomien valmistajana. Oy Sinebrychoff Ab:n vuosituotanto on noin 400 miljoonaa litraa, josta noin puolet on olutta. Tuotantolaitos sijaitsee Keravalla. [1, s. 6.]

Opinnäytetyön tarkoituksena oli käyttöönottaa Oy Sinebrychoff Ab:lle uusi, optinen c-TPO-happimittari, jolla voidaan mitata oluen kokonaishappipitoisuutta. Uuden c-TPO-happimittarin toimintaperiaate perustuu erilliseen liunneen hapen ja pullon suussa olevan hapen mittaukseen. Vanhalla happimittarilla happipitoisuuden mittaaminen on perustunut pelkän liunneen hapen mittaukseen.

Oluen kokonaishappipitoisuuden mittaaminen on tärkeää, sillä happi vaikuttaa negatiivisesti muun muassa oluen flavorin säilyvyyteen. Hapen pääsemistä olueen on varotettava koko oluen valmistusprosessin ja varsinkin täyttöprosessin aikana. Uudella c-TPO-happimittarilla voidaan mitata oluen lisäksi erilaisten virvoitusjuomien kokonaishappipitoisuutta sekä oluen ja muiden virvoitusjuomien hiilidioksidipitoisuutta.

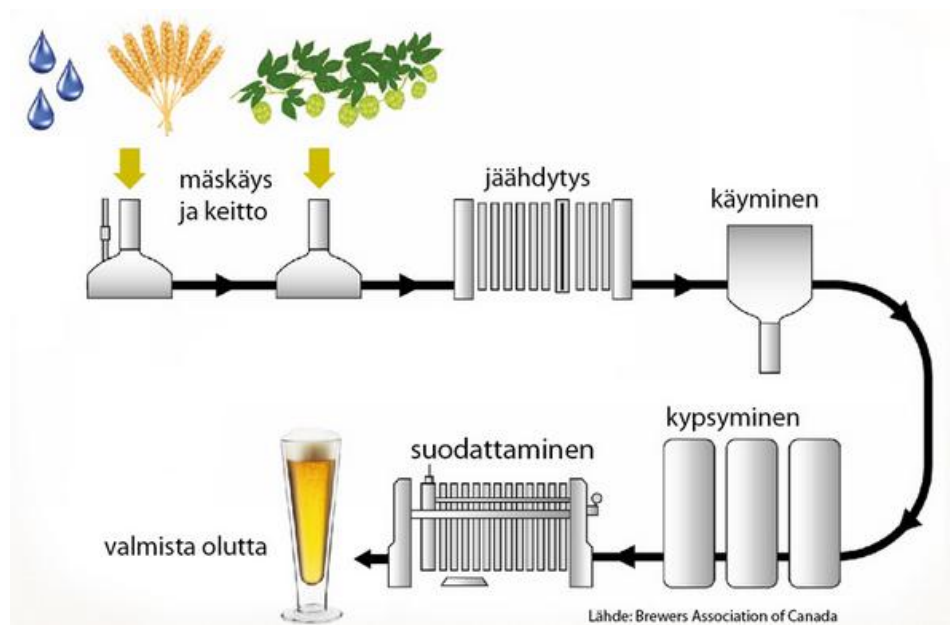
Opinnäytetyön teoriaosassa kerrotaan muun muassa oluen täyttöprosessista, hapen vaikutuksesta olueen sekä erilaisista hapen mittaamenetelmistä. Kokeellisessa osassa kerrotaan muun muassa uuden ja vanhan happimittarin toimintaperiaatteista, uuden happimittarin ohjelmoinnista sekä kaulailman tilavuuden vakioarvon määrittämisestä.

TEORIAOSA

2 Olut ja oluen täyttöprosessi

Olut on käymisteitse valmistettu, viljapohjainen, mieto alkoholijuoma. Suomessa oluen raaka-aineina käytetään pääasiassa mallasta, humalaa, vettä ja hiivaa. [2, s. 198.]

Kuvassa 1 on oluen valmistusprosessi. Oluen valmistusprosessi alkaa ohran mallastuksella. Mallastuksessa ohran jyvät idätetään, kuivataan sekä jauhetaan. Panimossa tehdään mäsikäys, jossa mallas sekoitetaan veteen ja kuumennetaan. Mäsikäyksessä ohran tärkkelys pilkkoutuu sokereiksi. Syntynyt vierre keitetään ja sekaan lisätään humala. Kiehunut vierre jäädytetään ja seokseen lisätään hiiva, joka saa aikaan oluen käymisen. Käymisen jälkeen olut kypsytetään, suodatetaan ja pullotaan. [3; 4.]



Kuva 1. Oluen valmistusprosessi (muokattu) [4].

Pakkaamisessa olut pullotaan painetankista lasipulloon tai alumiinitölkkiin. Lasi ja metalli suojaavat olutta muun muassa hapen pilaavalta vaikutukselta. Mikäli täyttöprosessissa suljettuun pakkaukseen pääsee happea, se vaikuttaa negatiivisesti oluen säilyvyysaikaan ja maun säilyvyyteen. [2, s. 208; 5; 6, s. 191.]

Nykyään oluen lasi- muovi- ja tölkipakkausten pullouskoneet (kuva 2) ovat täysin automaattisia. Pullouskoneen kolme pääosaa ovat olutsäiliö, pullonkuljetuslaitteisto ja pullouselementti. Pullouselementti on pullouskoneen tärkein osa, sillä se vaikuttaa pulloitetun oluen laatuun eniten. Nykyaikaisissa pullouskoneissa on esievakuointiventtiili, joka poistaa jopa 97 % pullon sisältämästä ilmamäärästä. Esievakuoinnin jälkeen venttiilit avataan siten, että pulloon tulee vastapaine. Pulloon johdetaan hiilidioksidia, kunnes pullossa ja olutsäiliössä on sama paine. [6, s. 169–171.]



Kuva 2. Virvoitusjuomien pullotuskone [7].

Paineistuksen jälkeen pullot täytetään oluella. Täytössä käytetään täyttöpillejä, joiden avulla säädetään pullon täyttökorkeus. Oluen täyttäessä pullon poistokaasu virtaa toista kanavaa pitkin ulos pullostasta. Pullon suuhun jäävän kaasutilan tilavuus riippuu pullon tai tölkin koosta. Ilmaa pullon suuhun jäävässä tilassa saisi olla noin kymmenesosa koko pullon suun kaasumäärän tilavuudesta. Pullon suun eli pullon kaulaosan ilmamäärää pienennetään mekaanisesti ennen pullon sulkemista esimerkiksi vesisuihkutuksella eli vaahdonleikkaajalla. Vesisuihkutuksessa pulloon suunnataan suoraan ylhäältä ohut paineen alainen vesisuihku, jonka aiheuttama oluen vaahtoaminen karkottaa ilman. [6, s. 171.]

3 Hapen vaikutus olueen

Oluen laatuun vaikuttavat raaka-aineet ja valmistusprosessi. Oluen tärkeimmät laatukriteerit ovat ne ominaisuudet, jotka kuluttaja pystyy havaitsemaan. Näitä ovat flavori ja flavorin säilyvyys, kirkkaus, väri sekä vaahto. Flavorilla tarkoitetaan hajua ja makuaistin sekä suutuntuman yhteisvaikutelmaa [8, s. 22]. Happi ja korkea säilytyslämpötila heikentävät oluen flavorin säilyvyyttä. Hapettuneen eli vanhentuneen oluen maku on tavallisin kuluttajan havaitsema makuvirhe. Hapettuneen oluen makua kuvataan leipämäiseksi tai paperimaiseksi. [6, s. 191.]

Happi vaikuttaa oluen flavorin säilyvyyden lisäksi oluen laatuun ja säilytysikään. Oluen happipitoisuuden tarkkailu on tärkeää koko valmistus- ja täyttöprosessin ajan oluen korkean laadun takaamiseksi. Happea ei pystytä täysin kokonaan poistamaan oluen valmistusprosessista, sillä happea tarvitaan mallastuksessa sekä hiivan kasvussa fermentaation alkuvaiheessa. [6, s. 191; 9, s. 11; 10, s. 76.]

Pullotettaessa oluen tulee olla kirkasta, mutta säilytyksen aikana olut vähitellen sameenee. Happi ja korkea säilytyslämpötila edesauttavat samenumista. Samentumisen syyinä voi olla fysikaalis-kemiallinen samentuma tai mikrobiologinen samentuma. Fysikaalis-kemiallisessa samentumassa oluen polyfenolit hapettuvat, polymeroituvat ja muodostavat proteiinien kanssa suurimolekyylisiä yhdisteitä. Mikrobiologisessa samentumassa mikro-organismit aiheuttavat silmin havaittavaa oluen samentumista. Mikro-organismit aiheuttavat myös flavorivirheitä. Mikro-organismien kasvua oluessa rajoittavat matalan happipitoisuuden lisäksi alhainen pH sekä humalan katkeroaineiden mikrobistaattiset ominaisuudet. [6, s. 196.]

4 Hapen mittausmenetelmät oluesta

4.1 Optinen ja sähkökemiallinen mittausmenetelmä

Oluen happipitoisuutta voidaan mitata joko optisella tai sähkökemiallisella anturilla. Optisella anturilla happipitoisuutta voidaan mitata sekä nesteestä että kaasusta. Optisessa anturissa on hapelle herkkä luminesenssikalvo, jota valaistaan valonlähteellä. Vastaanottimelle saapuvasta valosta määritetään mitattavan aineen happipitoisuus. [11; 12; 13.]

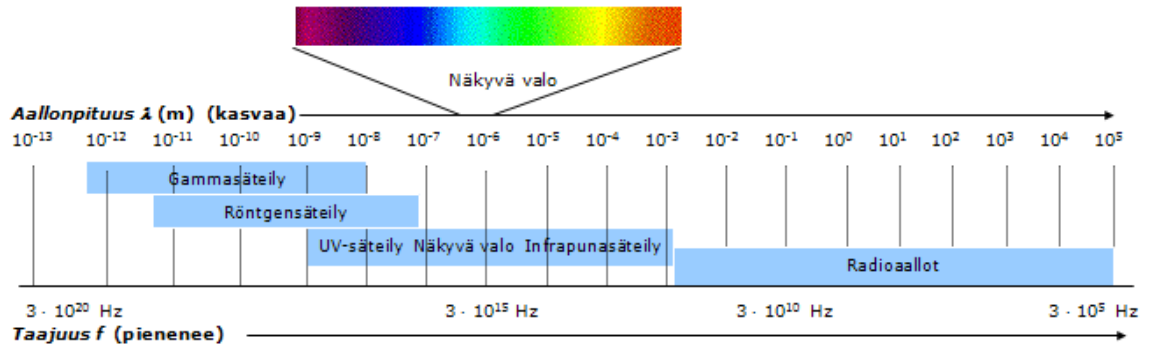
Sähkökemiallisessa eli galvaanisessa anturissa on kaksi elektrodia eli anodi ja katodi, happea läpäisevä kalvo sekä elektrolyytti. Mikäli mitattavassa liuoksessa on happea, happi läpäisee kalvon ja kulkeutuu katodille, jossa pelkistysreaktion seurauksena syntyy sähkövirta. Syntyneen sähkövirran suuruus on verrannollinen liuoksen happipitoisuuteen. [14; 15.]

4.2 Optisen c-TPO-happimittarin toimintaperiaate

4.2.1 Luminesenssi

Luminesenssiksi kutsutaan ilmiötä, jossa materiaali emittoi aiemmin absorboimansa sähkömagneettisen säteilyn. Materiaalin emittoimalla fotonilla on suurempi aallonpituus kuin materiaalin absorboimalla fotonilla. Absorboitunut säteily voi olla esimerkiksi ultraviolettivaloa, ja emittoitunut säteily näkyvää valoa. Kuva 3 havainnollistaa sähkömag-

neettisen säteilyn aallonpituutta ja taajuutta. Säteilyn aallonpituuden pienentyessä, sen energia kasvaa. Täten materiaalin emittoimalla fotonilla on suurempi aallonpituus kuin materiaalin absorboimalla fotonilla, koska fotoni menettää energiaansa siirtyessään ylemmältä värähtelytilalta alemmalle värähtelytilalle. [16; 17; 18.]



Kuva 3. Sähkömagneettisen säteilyn aallon pituus ja taajuus [18].

Luminesenssissa sähkömagneettinen säteily virittää perustilassa olevan elektronin korkeammalle energiatilalle. Fotonin eli valokvantin osuessa perustilassa olevaan elektroniin, fotoni luovuttaa energiansa elektronille ja elektroni nousee korkeammalle energiatilalle. [19, s. 692]. Päästäkseen takaisin perustilaansa, elektronin täytyy menettää ylimääräinen energiansa. Luminesenssia kutsutaan fluoresenssiksi tai fosforesenssiksi, mikäli virittynyt elektroni palaa perustilaansa emittoiden sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus on suurempi kuin elektronin virittäneen säteilyn aallonpituus. Aallonpituuden muutos aiheutuu, kun elektroni menettää energiaansa siirtyessään ylemmältä värähtelytilalta alemmalle. Fluoresenssissa molekyylin viritystila on lyhytikäinen absorboivan säteilyn loputtua, kun taas fosforesenssissa molekyylin viritystila on pitkäikäinen. Fluoresenssissa virittyneen elektronin palaaminen perustilaan kestää noin 10^{-4} – 10^{-9} sekuntia ja fosforesenssissa se voi kestää jopa muutaman sekunnin. [16.]

4.2.2 Hapen optinen mittaus

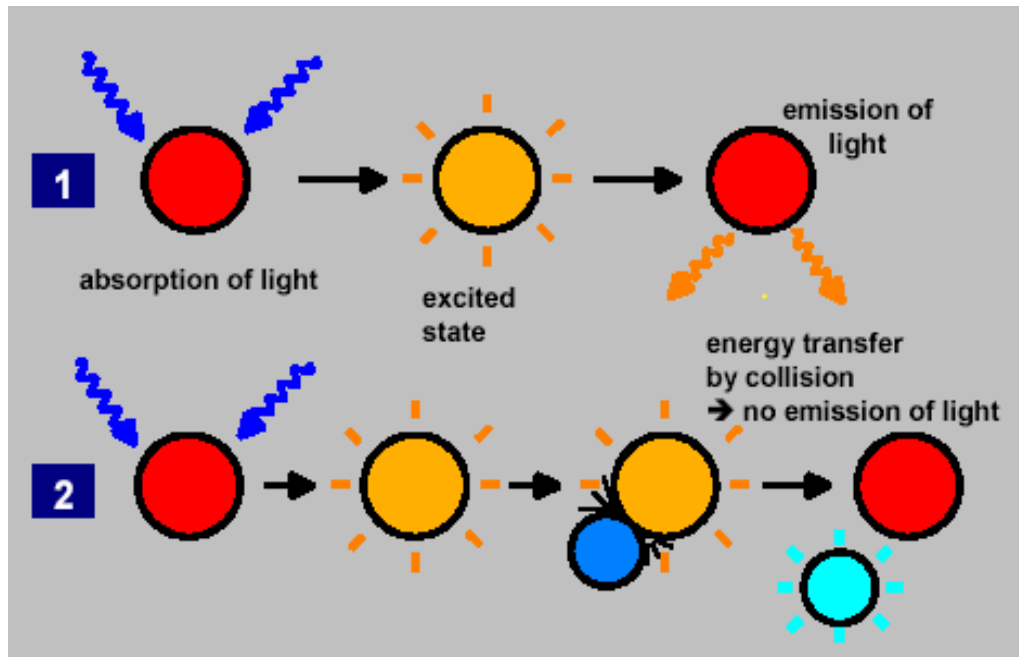
Insinööriyön tavoite oli käyttöönottaa c-TPO-happimittari, jonka toiminta perustuu hapen optiseen mittaukseen luminesenssiperiaatteen mukaan. Mittarin happisensori on mitattavassa nesteessä mittauksen aikana, ja nesteessä olevat happimolekyylit virtaavat sensorin happiherkän kerroksen läpi samalla, kun happiherkkää kerrosta aktivoidaan sinisellä, suurienergisellä led-valolla (kuva 4). Aktivointi aiheuttaa sensorin happiherkän kerroksen happimolekyylien virittymisen. Hapelle herkän kerroksen läpi kulkevi-

en happimolekyylien määrä on käänteinen verrattuna luminesenssin keston. Luminesenssin kestoa verrataan sensorissa olevaan referenssiin. Tämän jälkeen sensori lähettää valosignaalin detektoriin. Valosignaalin pituus riippuu nesteen happipitoisuudesta. Detektorissa valosignaalin pituus käsitellään, ja tästä laite määrittää nesteen happipitoisuuden. [9, s. 21; 13; 20; 21.]



Kuva 4. Happimolekyylit kulkevat happisensorin hapelle herkän kerroksen läpi [13].

Kuvassa 5 väriainemolekyyliä säteilytetään sinisellä eli suurienergisellä led-valolla. Mikäli happea ei ole läsnä, molekyyli virittyy ja viritystilän purkautuessa molekyyli lähettää punaista valoa (vaihe 1). Jos happea on läsnä, energia siirtyy hapelle eikä molekyyli tällöin säteile punaisena ja tapahtuu luminesenssin sammuminen (vaihe 2). Mitattavan nesteen happikonsentraatiolla ja valon intensiteetillä sekä valon intensiteetin pienenemisen nopeudella on yhteys. Mitä korkeampi nesteen happipitoisuus on, sitä pienempi on valon intensiteetti. Nesteen happipitoisuuden kasvaessa valon intensiteetin pieneneminen nopeutuu. Laite määrittää happipitoisuuden väriainemolekyylin säteilyttämisen ja virittyneen tilan aikaerosta sekä nesteen lämpötilan perusteella. [5; 9, s. 21; 21.]



Kuva 5. vaihe 1) Luminesenssi ilman happea, vaihe 2) luminesenssi hapen läsnä ollessa [20].

Valosignaalin pituus on siis käänteinen hapen pitoisuuteen nähden, sillä happi toimii fluoresenssin vaimentajamolekyylinä. Mitä enemmän happea on nesteessä, sitä pienempi on luminesenssin intensiteetti. Nesteen happipitoisuuden sekä luminesenssin intensiteetin ja keston käänteisyyttä kuvaa Sternin-Volmerin kaava (kaava 1). Kaavassa vaimentajamolekyylillä tarkoitetaan tässä tapauksessa happimolekyylä. [13; 19, s. 708.]

$$I_f/I - 1 = k \times C_q \quad (1)$$

I_f = fluoresenssi-intensiteetti ilman vaimentajamolekyylä

I = fluoresenssi-intensiteetti vaimentajamolekyylin läsnä ollessa

k = vakio

C_q = hapen konsentraatio

KOKEELLINEN OSA

Insinööriyön kokeellisessa osassa c-TPO-happimittarille määritettiin tölkkien kokonais-tilavuudet ohjelmointia varten, tehtiin mittaushjelmat jokaiselle tölkkikoolle ja lasipullolle sekä testattiin kaulailman tilavuuden vakioinnin vaikutusta kokonaishappitulokseen.

C-TPO-happimittarille tehtiin jatkokäyttöä varten ohjeet hapen mittaukseen, mittarin pesuun sekä hiilidioksidiyhteyden säätämistä varten. Kokeellisessa osassa suoritettiin mittaukset kolmella eri tölkkikoolla uudella ja vanhalla happimittarilla kokonaishappipitoisuuksien määrittämistä varten. Tölkkikoot olivat 0,33 litraa, 0,50 litraa sekä 0,568 litraa. Mittaukset tehtiin jokaisesta tölkkikoosta vanhalla ja uudella mittarilla tölkeistä, jotka olivat samaa tuotetta, samasta tuotantoerästä, samaan aikaan linjalta otettuja ja samaan aikaan mitattuja.

5 Menetelmät ja laitteet

5.1 Kokonaishappipitoisuus

Tölkissä olevasta oluesta mitataan kokonaishappipitoisuus, joka koostuu olueen liuenneesta hapesta sekä pullon suun kaulailmassa olevasta hapesta. Kuvassa 6 on havainnollistettu, missä kohtaa pulloa sijaitsee kaulailmassa oleva happi ja missä olueen liennut happi. Kuvassa 6 pullon valkoinen osa kuvaa kaulailmassa olevaa happea ja violetti osa olueen liennuttua happea. Liennut happi tarkoittaa nestefaasissa olevaa kaasua ja kaulailma kaasufaasissa olevaa kaasua. [9, s. 11.]



Kuva 6. Valkoinen osa kuvaa kaulailmassa olevaa happea ja violetti osa olueen liennuttua happea (muokattu) [9, s. 17].

5.2 Vanha mittari

Kokonaishappi muodostuu kaulailmassa olevasta hapesta ja nesteeseen liuenneesta hapesta. Vanha happimittari mittaa pelkän nesteeseen liunneen hapen. Kokonaishapen määrittämistä varten tölkin kaulailmassa oleva happi määritetään Henryn lain mu-

kaan. ”Henryn lain mukaan kaasujen liukeneminen nesteisiin on suoraan verrannollinen nesteen kanssa kontaktissa olevan kaasun osapaineeseen.” [22]. Kaavan 2 avulla voidaan laskea tölkin kaulaosassa olevan kaasufaasin pitoisuus.

$$x = p / H \quad (2)$$

p = nesteen kanssa kosketuksissa olevan kaasun osapaine

H = Henryn vakio

Kokonaishapen määrittäminen liuenneesta hapesta tehdään Henryn lakiin perustuen Oy Sinebrychoff Ab:n toimintaohjeessa määritetyillä Z-kertoimilla kaavan 3 mukaisesti.

$$\textit{kokonaishappi} = \textit{liennut happi} \times Z \quad (3)$$

Z-kerroin korreloi nesteen ja kaasun tasapainossa olevan hapen määrän. Z-kertoimen avulla voidaan määrittää neste- ja kaasufaasin hapen määrä pelkästä nestefaasin hapen määrästä. Vanhalla mittarilla mitattaessa näytteitä tulee sekoittaa ravistimessa viiden minuutin ajan ja antaa seistä viiden minuutin ajan, jotta nestefaasin ja kaasufaasin kaasukoostumukset tasoittuvat. [23, s. 4.]

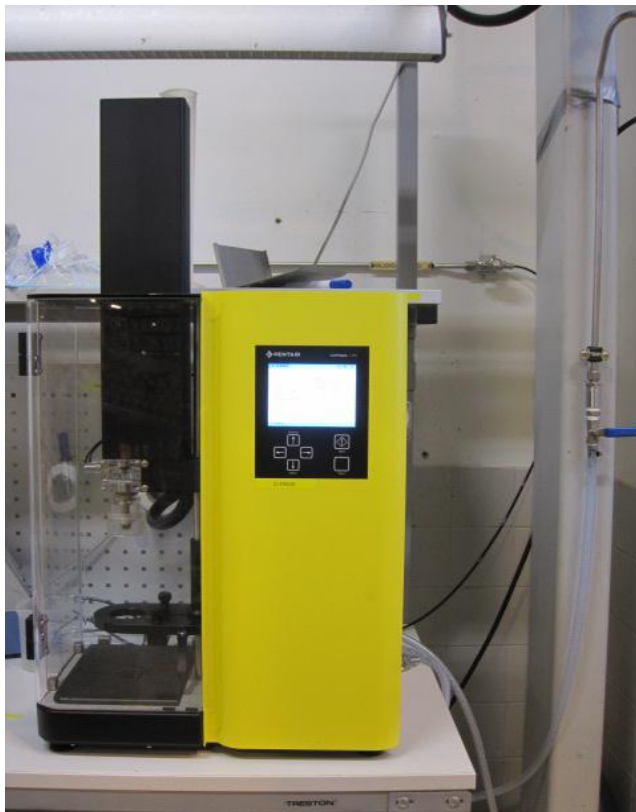
5.3 Uusi mittari

Uuden c-TPO-happimittarin mittausmenetelmä perustuu liuenneen hapen ja kaulailmassa olevan hapen erilliseen mittaukseen. Liuenneen hapen ja kaulailmassa olevan hapen erillinen mittaus mahdollistaa täyttöoperaatiossa tapahtuvien mahdollisten ongelmien havaitsemisen. Esimerkiksi korkea kaulailmapitoisuus kertoo täyttökoneen ilmanpoistiventtiileissä olevista ongelmista. Uudessa mittarissa mittausaika on lyhyempi vanhaan mittariin verrattuna, koska tölkkejä ei tarvitse sekoittaa neste- ja kaasufaasin kaasukoostumusten tasoittumiseksi. Uusi mittari vaatii vähemmän kalibrointeja ja ylläpitoa. [5; 9, s. 11.]

Uusi mittari määrittää kokonaishapen pitoisuuden lisäksi olueen liuenneen hapen pitoisuuden, kaulailman hapen osuuden kokonaishappipitoisuudesta, kaulailman tilavuuden, paineen, hiilidioksidin pitoisuuden sekä lämpötilan. Tässä opinnäytetyössä keski-

tyttiin vain kokonaishapen tutkimiseen. Kokonaishapen mittayksiköksi sovittiin ppm eli mg/l. [9, s. 28.]

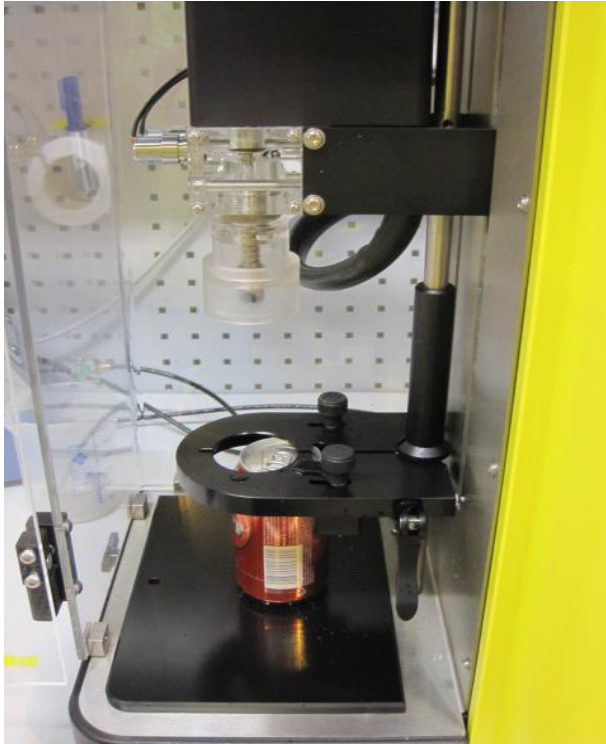
Kuvassa 7 on uusi c-TPO-happimittari. Mittari asetetaan vakaalle ja tasaiselle alustalle. Mittari voidaan asettaa esimerkiksi suoraan juomalinjan viereen tai laboratorioon. Mittari tulee pestä noin kolme kertaa päivässä ja kalibroida kahden kuukauden välein. Mittari tulee kytkeä hiilidioksidi- ja vesilinjaan. Hiilidioksidia laite tarvitsee mittaukseen ja vettä pesuihin. [9, s. 11.]



Kuva 7. Uusi c-TPO-happimittari.

5.3.1 Mittaaminen

Mittaus aloitetaan asettamalla tölkki kuvan 8 mukaisesti mittarin tölkkilineeseen. Tämän jälkeen mittarin ovi suljetaan. Mittarin näytöstä valitaan oikea mittausohjelma ja mittaus aloitetaan. Mittaus kestää noin kolme minuuttia, jonka jälkeen tulokset ovat luettavissa mittarin näytöltä. Tölkki poistetaan mittauksen jälkeen telineestä.

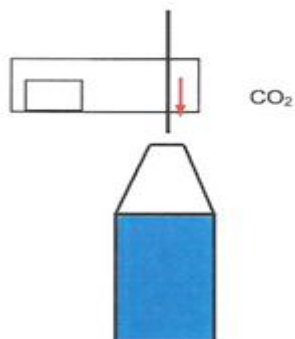


Kuva 8. C-TPO-happimittarin tölkkiteline, johon tölkki asetetaan mittauksen suorittamiseksi.

5.3.2 Mittauksen vaiheet

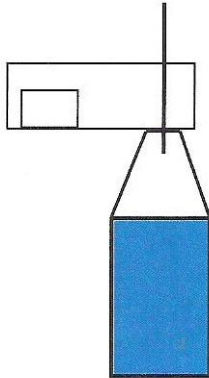
C-TPO-happimittarin mittaus voidaan kuvata kuudella vaiheella: [9, s. 17–19].

1. Mittarissa oleva painekammio täyttyy hiilidioksidilla, jolloin painekammioon tulee noin kolmen barin paine. Mittauskammio huuhdellaan hiilidioksidilla (kuva 9).



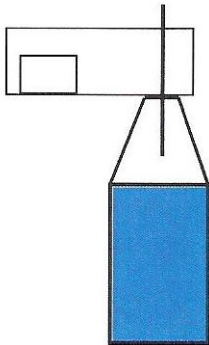
Kuva 9. Mittauskammion täyttö (muokattu) [9, s. 17].

2. Mittauskammion happipitoisuuden laskiessa alle viiden ppb:n, mittauspää puhkaisee tölkin ja mittaa kaulailman ja mittauspään yhteispaineen (kuva 10).



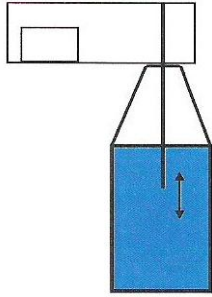
Kuva 10. Tölkin lävistys [9, s. 18].

3. Mittauspää laskeutuu ja mittaa kaulailman hapen (kuva 11).



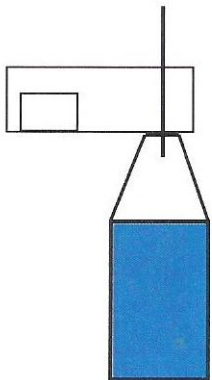
Kuva 11. Kaulailman hapen mittaus [9, s. 18].

4. Mittauspää laskeutuu nesteeseen ja mittaa olueen liuenneen hapen. Mittauspää tekee nesteessä edestakaista liikettä määrittääkseen stabiilin liuenneen hapen arvon. (kuva 12.)



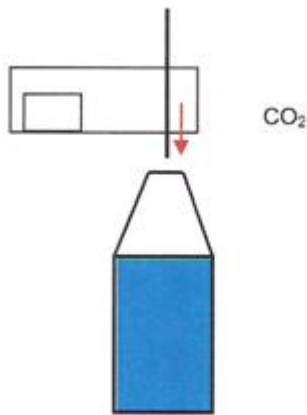
Kuva 12. Olueen liuenneen hapen mittaus [9, s. 18].

5. Mittauspää palautuu aloitusasentoon. Paineammion hiilidioksidi vapautuu ja mittari määrittää kokonaispaineen (kuva 13.)



Kuva 13. Kokonaispaineen mittaus [9, s. 19].

6. Paine vapautetaan mittauskammiosta ja mittauspää palautuu aloitusasentoon.
(kuva 14.)



Kuva 14. Palautuminen aloitustilaan (muokattu) [9, s. 19].

5.3.3 Kokonaisnestetilavuudet

Ohjelmointia varten täytyi selvittää jokaisen tölkkikoon sisältämän nesteen kokonaisnestemassa ja -tilavuus. Kokonaisnestetilavuuksien laskemista varten määritettiin vedellä täytettyjen tölkkien massa. Tölkkien massa määritettiin täyttämällä puhdas tölkki piriinvedellä, jonka lämpötila oli 20 °C, ja punnitsemalla tölkki kansineen. Tämän jälkeen vähennettiin tyhjän tölkin ja kannen massa.

Tölkin kokonaisnestemassa on laskettu kaavalla 4.

$$m_{\text{neste}} = m_{\text{neste+tölkki+kansi}} - m_{\text{tölkki+kansi}} \quad (4)$$

$$m_{\text{neste+tölkki+kansi}} = \text{tölkin, kannen ja nesteen massa}$$

$$m_{\text{tölkki+kansi}} = \text{tölkin ja kannen massa}$$

Kun veden lämpötila on 20 °C, on sen tiheys noin 1 g/cm³. [24, s. 81]. Tölkkien kokonaisnestetilavuudet on laskettu kokonaisnestemassojen avulla. Kokonaisnestetilavuus on laskettu kaavalla 5.

$$V_{\text{neste}} = m_{\text{neste}} / \rho_{\text{vesi}} \quad (5)$$

m_{neste} = kaavalla 4 laskettu kokonaisnestemassa

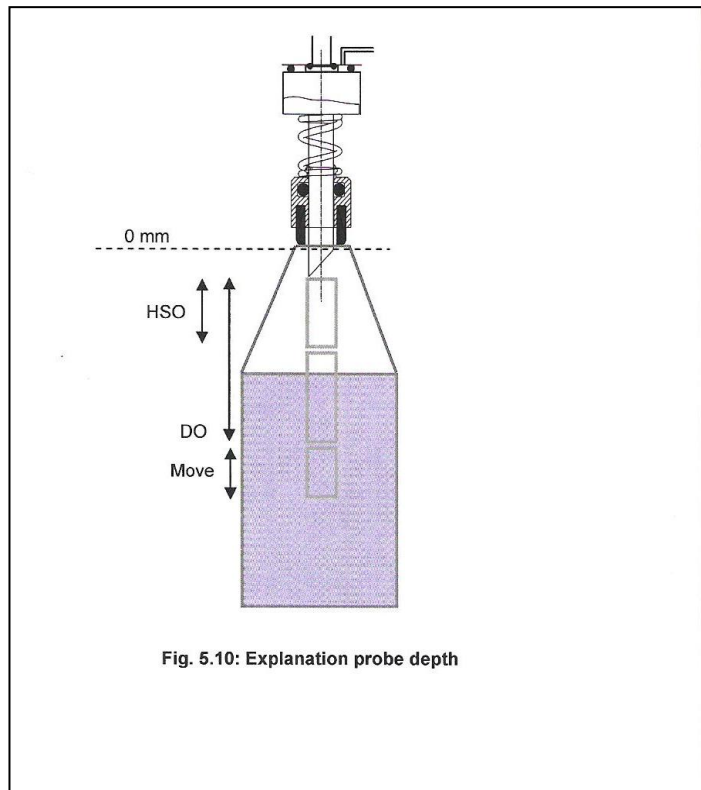
ρ_{vesi} = veden tiheys

Jokaisen kolmen tölkkikoon kokonaisnestemassat ja -tilavuudet ovat liitteessä 1.

5.3.4 Ohjelmointi

C-TPO-happimittarille ohjelmoitiin valmiit mittausohjelmat jokaiselle tölkkikoolle, jotta mittarin käyttö olisi nopeampaa. Jatkokäyttöä varten mittausohjelma tehtiin myös lasipullolle. Ohjelmiin syötettiin tölkin kokonaisnestetilavuus, mittayksiköt, anturin syvyys sekä paine, jolla mittauspään tiiviste puristuu tölkin suuta vasten.

Anturin syvyys tarkoittaa syvyyttä, johon mittauspää ulottuu tölkkissä tai pullossa. Kuvassa 15 on havainnollistettu anturin syvyyttä mitattaessa kaulailmaa ja liuennutta happea. Kuvassa 15 lyhenne HSO tarkoittaa kaulailmaa ja se tulee sanoista headspace oxygen. Kaulailmaa mitatessa anturin syvyys ulottuu silloin HSO:n kohdalla olevan nuolen alarajaan. Tölkkien mittausohjelmiin asetettiin kaulailmalle anturin syvyydeksi 0 mm, muuten mittauspää olisi saattanut ulottua nesteeseen saakka. Lyhenne DO tulee sanoista dissolved oxygen ja tarkoittaa liuennutta happea. Kuva 15 havainnollistaa anturin syvyyttä mitattaessa liuennutta happea. Liuennutta happea mitattaessa mittauspää ulottuu DO:n kohdalla olevan nuolen alarajaan. Mitattaessa liuennutta happea mittauspää tekee edestakaista liikettä, mitä havainnollistaa kuvassa 15 kahdensuuntainen nuoli kohdassa move. Anturin mitatessa liuennutta happea, anturin syvyydelle valittiin laitevalmistajan suositusta syvempi arvo. Pohdittiin, että liuennutta happea mitattaessa kaulailma saattaisi hieman sekoittua nesteeseen yläosassa olevaan liuennukseen happeen, mikä saattaisi vaikuttaa kokonaishappitulokseen. Manuaalissa ohjearvona anturin syvyydelle oli 30 mm, mutta laitteeseen ohjelmoitiin anturin syvyydeksi 60 mm. [9, s. 30.]



Kuva 15. Anturin syvyys [9, s. 30].

Paineeksi, jolla mittauspään tiiviste puristuu tölkin suuta vasten, valittiin laitevalmistajan suosittelema puristusaine. Laitevalmistajan suosittelema puristusaine havaittiin käytännössä kaikkein toimivimmaksi. Suurempi paine puristi liikaa tölkin kantta, jolloin tiiviste ei painunut tasaisesti tölkin kantta vasten. Liian pieni paine keskeytti mittauksen. [9, s. 33.]

5.3.5 Käyttöohjeet

Ohjelmoinnin jälkeen mittarille tehtiin käyttöohjeet juomanäytteiden mittaamisen lisäksi mittarin pesua sekä mittarissa vastapaineena käytettävää hiilidioksidiyhteyden säätämistä varten. Ohjeet juomanäytteiden mittaamiseen ovat liitteessä 2, mittarin pesuohjeet ovat liitteessä 3 ja ohjeet hiilidioksidiyhteyden säätämistä varten liitteessä 4. Juomanäytteiden mittaamista varten olevassa ohjeessa ohjeistetaan myös hiilidioksidin mittaaminen, sillä ohjeita tullaan jatkossa käyttämään oluen happipitoisuuden mittaamisen lisäksi hiilidioksidipitoisuuden mittaamiseen.

5.3.6 Kaulailman tilavuuden vakiointi

Mittauksia tehdessä huomattiin heti, että 0,5 litran ja 0,568 litran tölkeissä happitulokset olivat melko korkeita verrattuna vanhaan mittariin, joten kokeiltiin kaulailman optimiarvon ohjelmointia mittariin. Kaulailman optimiarvo määritettiin optimitäyttömässän perusteella, sillä tölkkiin jää tietty tilavuus kaulailmalle, kun siinä on tietty määrä nestettä.

Mittaukset tehtiin 0,5 litran tölkeillä. Uusi mittari mittaa oluttölkistä kaulailman tilavuuden, joka vaikuttaa huomattavasti kokonaishappitulokseen. Yleensä oluttölkissä suurin osa hapesta on juuri kaulailmassa, joten kaulailman optimiarvon ohjelmoinnilla kokeiltiin, vaikuttaisiko se kokonaishappituloksiin. Kaulailman tilavuus tölkeissä on todellisuudessa optimikaulailma-arvoja pienempi, sillä täyttömässät ovat suuremmat kuin täyttömässöjen optimiarvot. Näin tölkit ovat todellisuudessa täydempiä kuin niiden optimitilavuus, ja seurauksena kaulailmalle jää vähemmän tilaa.

Kaulailman optimitilavuus laskettiin kaavalla 6. Kaulailman optimitilavuudeksi 0,5 litran tölkillä saatiin 20 ml. 0,5 litran tölkkien kokonaisnestetilavuudet on laskettu liitteessä 1. Tölkissä olevan nesteen optimitilavuus tölkityksen jälkeen tarkoittaa tölkkissä olevan oluen optimitilavuutta tölkityksen jälkeen.

$$V_{kaula} = V_{neste} - V_{tölkitetty} \quad (6)$$

$$V_{neste} = \text{tölkin kokonaisnestetilavuus}$$

$$V_{tölkitetty} = \text{tölkissä olevan nesteen optimitilavuus tölkityksen jälkeen}$$

Tölkissä olevan nesteen optimitilavuus tölkityksen jälkeen laskettiin kaavalla 7. Oluen tiheys määritettiin Anton Paar -ominaispainomittarilla. Tölkissä olevan nesteen optimimassa tölkityksen jälkeen tarkoittaa tölkkissä olevan oluen optimimassaa tölkityksen jälkeen.

$$V_{tölkitetty} = m_{tölkitetty} / \rho_{olut} \quad (7)$$

$$m_{tölkitetty} = \text{tölkissä olevan nesteen optimimassa tölkityksen jälkeen}$$

$$\rho_{olut} = \text{oluen tiheys}$$

Tölkissä olevan nesteen optimimassa laskettiin kaavalla 8.

$$m_{\text{tölkkitetty}} = \text{täyttömassa} - m_{\text{kansi+tölkki}} \quad (8)$$

täyttömassa = 0,5 litran tölkin optimitäyttömassa

$m_{\text{kansi+tölkki}}$ = kannen ja tölkin massa

Kaulailman optimitilavuus 0,5 litran tölkillä:

$$V_{\text{kaula}} = V_{\text{neste}} - V_{\text{tölkkitetty}}$$

$$\rightarrow V_{\text{tölkkitetty}} = m_{\text{tölkkitetty}} / \rho_{\text{olut}}$$

$$\rightarrow m_{\text{tölkkitetty}} = \text{täyttömassa} - m_{\text{kansi+tölkki}}$$

$$m_{\text{tölkkitetty}} = \text{täyttömassa} - m_{\text{kansi+tölkki}} = 519 \text{ g} - 15,87 \text{ g} = 503,13 \text{ g}$$

$$V_{\text{tölkkitetty}} = m_{\text{tölkkitetty}} / \rho_{\text{olut}} = 503,13 \text{ g} / 1,0049 \text{ g/ml} = 500,68 \text{ ml}$$

$$V_{\text{kaula}} = V_{\text{neste}} - V_{\text{tölkkitetty}} = 520,55 \text{ ml} - 500,68 \text{ ml} = 19,87 \text{ ml} \approx 20 \text{ ml}$$

6 Tulokset ja tulosten tilastollinen tarkastelu

Insinöörityön tarkoitus oli käyttöönottaa uusi c-TPO-happimittari. Käyttöönottoa varten selvitettiin uudella ja vanhalla happimittarilla saatujen mittaustulosten keskiarvot ja keskihajonnat ja tuloksia vertailtiin parivertailukokeilla. Kaulailman vakioinnin merkitystä kokonaishappituloksiin testattiin kaksisuuntaisella varianssianalyysillä. Käyttöönottoa varten insinöörityön kokeellisessa osassa tehtiin toistomittauksia uudella ja vanhalla mittarilla kolmella eri tölkkikoolla. Pienessä ja keskiuudessa tölkkikoossa otoskooksi valittiin kymmenen toistomittausta uudella ja vanhalla mittarilla. Suuressa tölkkikoossa otoskooksi valittiin viisi toistomittausta uudella ja vanhalla mittarilla. Kaulailman vakioinnin merkitystä tutkittiin kymmenellä toistomittauksella.

6.1 Parivertailukokeet

Insinööriyössä haluttiin vertailla vanhalla ja uudella happimittarilla saatujen kokonaishappitulosten välisiä keskiarvoja ja keskihajontoja. Mittareiden välisten kokonaishappiparvojen keskiarvoja vertailtiin t-testillä ja mittareiden välisten kokonaishappitulosten keskihajontoja vertailtiin F-testillä. Käytännössä testi on siis kaksiosainen. Testien tekemiseen käytettiin Excelin omaa makroa. [25, s. 203–205.]

Tilastollisissa testeissä ennakko-oletusta, jonka paikkansa pitävyyttä tutkitaan, kutsutaan nollahypoteesiksi, ja se merkitään H_0 . Nollahypoteesin oletetaan olevan voimassa, mikäli tilastollisesti ei voida osoittaa muuta. Nollahypoteesista poikkeavaa käsitystä nimitetään vaihtoehtoiseksi tai vastahypoteesiksi ja se merkitään H_1 . [25, s. 193.]

Perusjoukosta eli teoreettisesta joukosta tehtävät päätelmät tehdään yleensä pienestä otoskoosta saatujen mittausarvojen perusteella. Päätelmiin liittyviä virhemahdollisuuksia on kaksi. Hylkäämisvirhe eli ensimmäisen lajin virhe tarkoittaa, että H_0 hylätään, vaikka se on tosi. Hyväksymisvirheessä eli toisen lajin virheessä H_0 hyväksytään, vaikka se on epätosi. Merkitsevyystaso eli riskitaso kertoo, kuinka suuri on riski, että oikea nollahypoteesi hylätään. Usein käytetty riskiraja on 5 %. Tilastollisten testien tuloksena saadaan niin sanottu p-arvo. P-arvon ollessa alle 0,05, nollahypoteesi hylätään 95 % luottamustasolla. P-arvon ollessa yli 0,05, nollahypoteesia ei hylätä. [25, s. 193–195; 26, s. 176–177.]

Ensin tutkittiin F-testillä, mitä t-testiä käytetään. F-testin tuloksen mukaan valitaan t-testi keskiarvojen vertailua varten. Mikäli F-testistä saadun tuloksen perusteella oletetaan, että keskihajonnoilla on tilastollisesti merkitsevä ero, valitaan sellainen t-testi, jonka mukaan keskihajonnat eroavat tilastollisesti merkitsevästi. Mikäli F-testistä saadun tuloksen perusteella taas oletetaan, että mittaustulosten keskihajonnat eivät eroa toisistaan, käytetään t-testiä, jonka mukaan keskihajonnoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa.

F-testille asetettiin hypoteesit:

H_0 : keskihajonnoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa

H_1 : keskihajonnoilla on tilastollisesti merkitsevä ero

F-testin tulostuksesta saatu p-arvo (Excelin tulostuksessa kohta $P(F \leq f)$ one-tail) kerrotaan kahdella, koska testi antaa tuloksen vain yksisuuntaisena ja testi on kaksisuuntainen. Mikäli tulostuksessa oleva p-arvo on pienempi kuin valittu merkitsevyystaso eli 0,05, nollahypoteesi hylätään, eli mittaustulosten keskihajonnoilla on tilastollisesti merkitsevä ero. Mikäli p-arvo on suurempi kuin 0,05, nollahypoteesia ei hylätä, eli mittaustulosten keskihajonnoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa.

T-testillä vertailtiin keskiarvoja. T-testille asetettiin hypoteesit:

H_0 : keskiarvoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa

H_1 : keskiarvoilla on tilastollisesti merkitsevä ero

Excel laskee suoraan t-testin p-arvon myös kaksisuuntaisena (Excelin tulostuksessa kohta $P(T \leq t)$ two-tail). P-arvon ollessa alle merkitsevyystason eli alle 0,05, nollahypoteesi hylätään, eli mittaustulosten keskiarvot eroavat tilastollisesti merkitsevästi toisistaan. P-arvon ollessa suurempi kuin valittu merkitsevyystaso eli yli 0,05, nollahypoteesia ei hylätä, eli mittaustulosten keskiarvot eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan. [25, s. 203-205; 27, s. 16-17.]

6.2 Pienet tölkit

Taulukossa 1 on laskettu uudella ja vanhalla mittarilla saatujen kokonaishappiarvojen keskiarvot ja keskihajonnat pienten eli 0,33 litran tölkkien mittaustuloksille.

Taulukko 1. Pienten tölkkien kokonaishappipitoisuuksien keskiarvot ja keskihajonnat uudella ja vanhalla mittarilla.

	Happipitoisuus _{uusi mittari} [ppm]	Happipitoisuus _{vanha mittari} [ppm]
Keskiarvo	0,120	0,097
Otoskeskihajonta	0,021	0,024

Taulukosta 1 nähdään, että uudella ja vanhalla mittarilla saatujen kokonaishappitulosten keskiarvot ovat suhteellisen samaa suuruusluokkaa. T-testin perusteella vanhalla ja uudella mittarilla mitattujen kokonaishappipitoisuuksien keskiarvot eivät eroa toisistaan tilastollisesti merkitsevästi. Taulukosta 1 nähdään, että uudella ja vanhalla mittarilla

saatujen kokonaishappitulosten otoskeskihajonnoissa ei ole kovin suurta eroa. F-testin mukaan uudella ja vanhalla mittarilla saatujen kokonaishappipitoisuuksien keskihajonnat eroavat kuitenkin tilastollisesti merkitsevästi toisistaan. Mittausten toistettavuus vanhalla mittarilla on parempi kuin uudella mittarilla. Pienten tölkkien mitatut happiarvot uudella ja vanhalla mittarilla sekä F- ja t-testi ovat liitteessä 5. Liitteen 5 F- ja t-testissä testien p-arvot on osoitettu vihreällä värillä.

6.3 Keskikokoiset tölkit

Taulukossa 2 on laskettu uudella ja vanhalla mittarilla saatujen kokonaishappiarvojen keskiarvot ja keskihajonnat keskikokoisten eli 0,50 litran tölkkien mittaustuloksille.

Taulukko 2. Keskikokoisten tölkkien kokonaishappipitoisuuksien keskiarvot ja keskihajonnat uudella ja vanhalla mittarilla.

	Happipitoisuus _{uusi mittari} [ppm]	Happipitoisuus _{vanha mittari} [ppm]
Keskiarvo	0,157	0,058
Otoskeskihajonta	0,044	0,019

Taulukosta 2 nähdään, että uudella mittarilla mitattujen kokonaishappitulosten keskiarvo on melko paljon suurempi kuin vanhalla mittarilla mitattujen happitulosten keskiarvo. T-testin mukaan vanhalla ja uudella mittarilla mitattujen kokonaishappipitoisuuksien keskiarvot eroavatkin toisistaan tilastollisesti merkitsevä. Taulukosta 2 nähdään, että vanhalla mittarilla mitattujen happitulosten otoskeskihajonta on melko paljon pienempi kuin uudella mittarilla mitattujen happitulosten otoskeskihajonta. F-testin mukaan uudella ja vanhalla mittarilla saatujen kokonaishappipitoisuuksien keskihajonnat eroavatkin tilastollisesti merkitsevästi toisistaan. Mittausten toistettavuus vanhalla mittarilla on parempi kuin uudella mittarilla. Mitatut arvot sekä F- ja t-testi ovat liitteessä 6. Liitteen 6 F- ja t-testissä testien p-arvot on osoitettu vihreällä värillä.

6.4 Suuret tölkit

Taulukossa 3 on laskettu uudella ja vanhalla mittarilla saatujen kokonaishappiarvojen keskiarvot ja keskihajonnat suurten eli 0,568 litran tölkkien mittaustuloksille.

Taulukko 3. Suurten tölkkien kokonaishappipitoisuuksien keskiarvot ja keskihajonnat uudella ja vanhalla mittarilla.

	Happipitoisuus _{uusi mittari} [ppm]	Happipitoisuus _{vanha mittari} [ppm]
Keskiarvo	0,285	0,042
Otoskeskihajonta	0,043	0,009

Taulukosta 3 nähdään, että uudella mittarilla mitattujen kokonaishappitulosten keskiarvo on huomattavasti suurempi kuin vanhalla mittarilla mitattujen kokonaishappitulosten keskiarvo. T-testin mukaan vanhalla ja uudella mittarilla mitattujen kokonaishappipitoisuuksien keskiarvot eroavatkin toisistaan tilastollisesti merkitsevä. Taulukosta 3 nähdään, että vanhalla mittarilla mitattujen happitulosten otoskeskihajonta on huomattavasti pienempi kuin uudella mittarilla mitattujen happitulosten otoskeskihajonta. F-testin mukaan uudella ja vanhalla mittarilla saatujen kokonaishappipitoisuuksien keskihajonnat eroavatkin tilastollisesti merkitsevästi toisistaan. Mittausten toistettavuus vanhalla mittarilla on parempi kuin uudella mittarilla. Mitatut arvot sekä F- ja t-testi ovat liitteessä 7. Liitteen 7 F- ja t-testissä testien p-arvot on osoitettu vihreällä värillä.

6.5 Kaksisuuntainen varianssianalyysi

Kaksisuuntaista varianssianalyysiä käytetään, kun kaksi tekijää voi vaikuttaa määrittymisen tulokseen. Kaksisuuntaisella varianssianalyysillä voidaan tutkia, onko jommalla-kummalla tai molemmilla tekijöillä tilastollisesti merkitsevä vaikutus tulokseen. Ensin tutkitaan, onko tekijöiden välillä vuorovaikutusta. Mikäli vuorovaikutus on tilastollisesti merkitsevää eli vuorovaikutusermi on alle valitun merkitsevyydystason eli alle 0,05, päätellään, että molemmat tekijät ovat tärkeitä ja vaikuttavat merkitsevästi tulokseen. Mikäli vuorovaikutus ei ole tilastollisesti merkitsevää, kummankin tekijän vaikutus ei riipu toisesta tekijästä, ainakaan vahvasti. Tällöin kummankin tekijän vaikutusta tutkitaan erikseen. Tekijällä on tilastollisesti merkitsevä vaikutus määrittymiseen, mikäli tekijän p-arvo on alle valitun merkitsevyydystason eli alle 0,05. [28.]

6.6 Kaulailman vakiointi

Kaulailman vakioinnilla haluttiin tutkia sen vaikutusta kokonaishappitulokseen. Kaulailman vakioinnin merkitsevyyttä kokonaishappitulokseen tutkittiin 0,5 litran tölkeillä. Tätä tutkittiin kaksisuuntaisella varianssianalyysillä ristikkäisellä koejärjestelyllä ja toistoilla. Kokonaishappitulokseen vaikuttavia tekijöitä olivat uusi ja vanha mittari sekä mittareiden mittausarvot ilman kaulailman vakiointia ja vakioinnilla. Liitteessä 8 olevasta Excelin tulostuksesta nähdään, että vuorovaikutstermi ei ole tilastollisesti merkitsevä, sillä se on suurempi kuin valittu merkitsevyytaso eli 0,05. Koska vuorovaikutstermi ei ole tilastollisesti merkitsevä, mittareilla ja kaulailman vakioinnilla ei ole yhteisvaikutusta kokonaishappitulokseen. Mittareiden ja kaulailman vakioinnin vaikutusta tutkitaan siis erikseen. Liitteen 8 tulostuksesta nähdään, että pelkästään mittarin p-arvo on alle merkitsevyytason eli alle 0,05, joten vain mittarilla on merkitystä kokonaishappitulokseen. P-arvojen merkitsevyyttä voidaan tutkia myös keskineliösummien avulla. Mittarin termin keskineliösumma on suurin, joten tämä vahvistaa havaintoa mittarin vaikutuksesta happitulokseen. Liitteessä 8 on mitatut arvot 0,5 litran tölkeille vakioidulla kaulailmalla ja ilman kaulailman vakiointia sekä kaulailman vakioinnin merkitsevyyden laskeminen varianssianalyysillä. Liitteen 8 varianssianalyysin tulostuksessa merkitsevän tekijän p-arvo eli mittari on osoitettu vihreällä värillä ja ei-merkitsevät tekijät eli kaulailman vakiointi ja yhdysvaikutus on osoitettu oranssilla värillä. [28.]

7 Yhteenveto ja johtopäätökset

Insinööriyö tehtiin Oy Sinebrychoff Ab:lle uuden, optisen c-TPO-happimittarin käyttöönottoa varten. C-TPO-happimittarilla mitataan oluen kokonaishappipitoisuutta. Oluen kokonaishappipitoisuuden mittaaminen on tärkeää, sillä happi vaikuttaa negatiivisesti muun muassa oluen maun säilyvyyteen. Oluen happipitoisuuden tarkkailu on tärkeää koko valmistusprosessin ja varsinkin täyttöprosessin aikana.

C-TPO-happimittarin käyttöönottoa varten mitattiin kolmen erikokoisen tölkin kokonaishappipitoisuutta uudella c-TPO-happimittarilla ja tuloksia verrattiin vanhan happimittarin mittaustuloksiin. Uudelle c-TPO-happimittarille tehtiin ohjeet hapen mittausta, mittarin pesua sekä hiilidioksidiyhteyden säätämistä varten.

Mittaukset suoritettiin onnistuneesti ja aikataulussa. Tilastollisten testien perusteella kaikilla kolmella eri tölkkikoolla mitattujen kokonaishappipitoisuuksien arvot olivat tois-tettavampia vanhalla happimittarilla. Vanhalla happimittarilla mitattujen kolmen tölkki-koon kokonaishappiarvot olivat matalampia kuin uudella mittarilla mitattujen tölkkien kokonaishappiarvot. Kaulailman tilavuuden eli pullon suussa olevan happimäärän vaki-oinnilla ei todettu olevan tilastollisesti merkitsevää vaikutusta kokonaishappituloksiin, joten kaulailman tilavuuden vakioarvoa ei ohjelmoitu uuteen mittariin.

Erot happituloksissa johtunevat täyttökoneen kaasunpoistiventtiilien eroista sekä mittai-rien erilaisista mittausmenetelmistä. Hankalaksi johtopäätösten tekemisen tekee se, ettei tiedetä oluttölkkien absoluuttisia happipitoisuusarvoja. Uudella c-TPO-happimittarilla tehdään jatkossa lisämittauksia, joiden jälkeen uusi mittari otetaan käyt-töön.

Lähteet

- 1 Opas sinebrychoffilaisuuteen. Oy Sinebrychoff Ab.
- 2 Saarela, Anna-Maria ym. 2005. Elintarvikeprosessit. Kuopio:Savonia-ammattikorkeakoulu. 2.uudistettu painos.
- 3 Oluen valmistus. Verkkodokumentti. Oy Sinebrychoff Ab. <<http://www.sinebrychoff.fi/juomamme/oluesta/Pages/oluenvalmistus.aspx>>. Luettu 31.3.2014.
- 4 Panimoprosessi. Verkkodokumentti. Tampereen panimoravintola Oy. <http://www.plevna.fi/?page_id=161>. Luettu 28.3.2014.
- 5 Haffmans Always Optical. Verkkodokumentti. Pentari Haffmans. <<http://www.haffmans.nl/resources/images/3785.pdf>>. Luettu 28.3.2014.
- 6 Enari T-M, Mäkinen V. 1993. Panimotekniikka. Porvoo: Kirjapaino Oy. 2. uusittu painos.
- 7 Carbonated Beverage Packaging Equipment. Verkkodokumentti. Busch Machinery. < <http://busch-machinery.com/Contact.htm>>. Luettu 30.3.2014.
- 8 Kuokkanen Juha & Rohkea Antero. 2001. Olutta ja vähän siideriä. Vantaa: Tummavuoren Kirjapaino Oy.
- 9 Instruction Manual Inpack TPO/CO₂ meter type C-TPO. 2012. Pentair Haffmans.
- 10 Hughes P.S. & Baxter E.D. 2001. Beer quality, safety and nutritional aspects. United Kingdom: Bookcraft Ltd.
- 11 Tuoteuutuus: Oxymax W COS61 - liuenneen hapen mittaus optisella menetelmällä. 2005. Verkkodokumentti. Metso Endress + Hauser. <<http://www.metsoendress.com/metsoendress/news.nsf/WebWID/WTB-050818-2256F-9ED41?OpenDocument>>. Luettu 30.3.2014.
- 12 R.I. White ym. 2003. Techniques for measuring oxygen. Verkkodokumentti. OxySense. < <http://www.oxysense.com/oxysense-white-papers.html>>. Luettu 29.3.2014.
- 13 The Dissolved Oxygen Handbook. Verkkodokumentti. A practical guide to dissolved oxygen measurements. YSI. < https://www.fondriest.com/pdf/ysi_do_handbook.pdf>Luettu 11.1.2014.

- 14 Maxblend käyttöopas. 2011. Verkkodokumentti. Spira. <http://www.spira.fi/dokumentit/file/MAXBlend_Low_Flow_manuaali_2011.pdf> Luettu 28.3.2014.
- 15 Oxygen Sensor Principles of Operation. Verkkodokumentti. Analytical Industries Inc. <http://www.aii1.com/r_s_prin.html>. Luettu 8.4.2014.
- 16 Kotamäki Ilkka, Laurila Marko. 2005. Verkkodokumentti. S-108.189 Mittaustekniikan erikoistyö. Fluoresoivat materiaalit ja fluoresenssimittaussovellukset. <http://metrology.hut.fi/courses/S-108.3120/reports/web/Kotamaki_&_Laurila_Fluoresenssi.pdf>. Luettu 15.2.2014.
- 17 Fluoresenssi. Verkkodokumentti. Wikipedia. <<http://fi.wikipedia.org/wiki/Fluoresenssi>>. Muokattu 13.3.2013. Luettu 29.3.2014.
- 18 Spektrometriset menetelmät. Verkkodokumentti. Opetushallitus. <http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmät_5-1_yleista_spektroskopiasta.html>. Luettu 29.3.2014.
- 19 Kivalo, Pekka ym. 1984. Teknillisten tieteiden akatemia. Instrumenttianalytiikka 7. Optinen ja magneettinen spektroskopia. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.
- 20 Miettinen, Niko <niko.miettinen@sintrol.com>. 22.11.2013. Hapen mittaus. Power Point -tiedosto. [Henkilökohtainen sähköpostiviesti].
- 21 Toivonen, Jukka <jukka.toivonen@metropolia.fi>. 17.1.2014. Happimittarin toimintaperiaate. [Henkilökohtainen sähköpostiviesti].
- 22 Kaasujen liukenemisen laskennallinen määrittely. Verkkodokumentti. Termotohtori Oy. <<http://www.termotohtori.fi/hapeton-taytto/teoriaa>>. Luettu 8.4.2014.
- 23 Toimintaohje. Liuenneen- ja kokonaishapen määrittäminen. 2008. Oy Sinebrychoff Ab Kerava.
- 24 Seppänen, Raimo ym. 2006. Maol taulukot. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy.
- 25 Karjalainen, Leila. 2004. Tilastomatematiikka. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.
- 26 Holopainen Martti & Pulkkinen Pekka. 2008. Tilastolliset menetelmät. WSOY Oppimateriaalit Oy. 5.uudistettu painos.
- 27 Taavitsainen, Veli-Matti. 2011. Koesuunnittelun kurssi. Luentomateriaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu.

- 28 Koriseva Eija. 2014. Kaksisuuntainen ANOVA. Koesuunnittelu ja tilastollinen laadunohjaus. Luentomateriaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu.

Lasketut kokonaisnestemassat ja -tilavuudet jokaiselle tölkkikoolle

0,33 litran tölkki

$m_{\text{neste+tölkki+kansi}} \text{ (g)}$	$m_{\text{tölkki+kansi}} \text{ (g)}$	$m_{\text{neste}} = m_{\text{neste+tölkki+kansi}} - m_{\text{tölkki+kansi}} \text{ (g)}$
358,3	12,8	345,5
360,2	12,8	347,4
356,2	18,8	337,4
360,9	12,8	348,1
361,7	12,8	348,9
357,5	12,8	344,7
358,7	12,8	345,9
361,2	12,8	348,4
361,8	12,8	349
361,7	12,8	348,9

Keskiarvo $m_{\text{neste}} = 346,42 \text{ g}$

$$V_{\text{neste}} = m_{\text{neste}} / \rho_{\text{vesi}} = 346,42 \text{ g} / 1,000 \text{ g/ml} = 346,42 \text{ ml} \approx 346 \text{ ml} = 0,346 \text{ l}$$

0,50 litran tölkki

$m_{\text{neste+tölkki+kansi}} \text{ (g)}$	$m_{\text{tölkki+kansi}} \text{ (g)}$	$m_{\text{neste}} = m_{\text{neste+tölkki+kansi}} - m_{\text{tölkki+kansi}} \text{ (g)}$
535,4	15,7	519,7
537,1	15,7	521,4
534,6	15,8	518,8
537,6	15,5	522,1
535,4	15,8	519,6
536,5	15,8	520,7
537,2	15,8	521,4
534,7	15,8	518,9
536,3	15,9	520,4
538,3	15,8	522,5

Keskiarvo $m_{\text{neste}} = 520,55 \text{ g}$

$$V_{\text{neste}} = m_{\text{neste}} / \rho_{\text{vesi}} = 520,55 \text{ g} / 1,000 \text{ g/ml} = 520,55 \text{ ml} \approx 521 \text{ ml} = 0,521 \text{ l}$$

0,568 litran tölkki

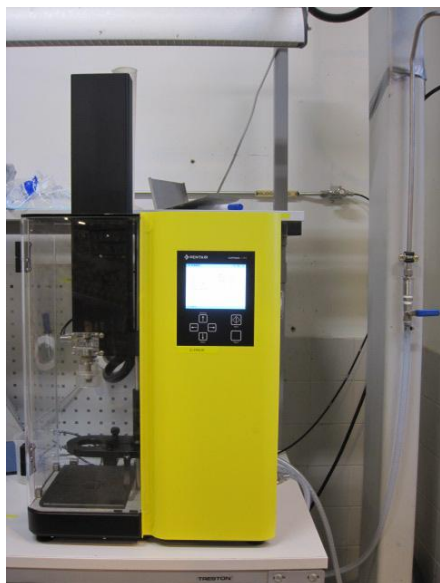
$m_{\text{neste+tölkki+kansi}} \text{ (g)}$	$m_{\text{tölkki+kansi}} \text{ (g)}$	$m_{\text{neste}} = m_{\text{neste+tölkki+kansi}} - m_{\text{tölkki+kansi}} \text{ (g)}$
601	17,7	583,3
603	17,5	585,5
608,2	17,9	590,3
607,6	17,8	589,8
604,9	18,1	586,8
608,8	17,7	591,1
602,1	17,5	584,6
606,8	18,1	588,7
604,1	17,8	586,3
602,3	17,5	584,8

Keskiarvo $m_{\text{neste}} = 587,12 \text{ g}$

$$V_{\text{neste}} = m_{\text{neste}} / \rho_{\text{vesi}} = 587,12 \text{ g} / 1,000 \text{ g/ml} = 587,12 \text{ ml} \approx 587 \text{ ml} = 0,587 \text{ l}$$

C-TPO-happimittarin käyttöohjeet

Happi- ja hiilidioksidipitoisuuden mittaaminen C-TPO-happimittarilla.

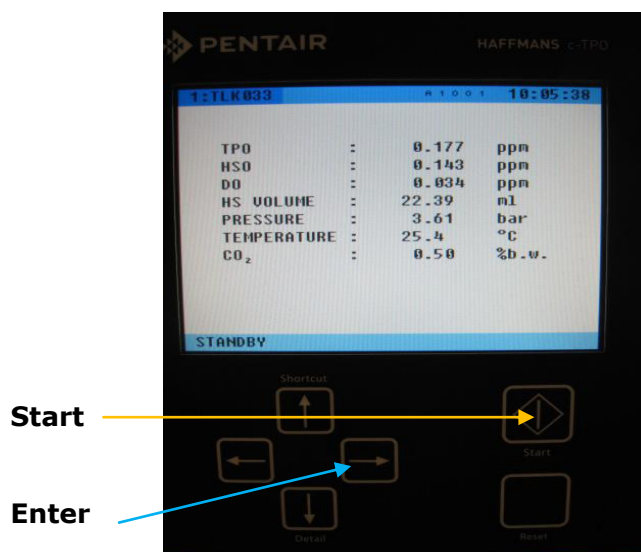


Kohde:

Happimittaus oluelle, hiilidioksidimittaus tölkissä ja lasipullossa olevalle oluelle sekä muille virvoitusjuomille.



Miten: Tarkista, että laitteen vasemmassa sivussa oleva vipu osoittaa oikealle measurement-asentoon kuvan osoittamalla tavalla.



Laite on mittaustilassa, ks. kuva. Mikäli laite ei ole valmiiksi mittaustilassa, mittaustilaan pääsee painamalla 3 sekuntia enteriä (nuoli oikealle). Ruudun vasemmassa yläkulmassa näkyy mittaushjelma:

- 1: tlk033
 - 2: tlk050
 - 3: tlk0568
 - 4: lasipullo
-
- Jos mitattava tuote on oikea, jatka kohtaan tuotteen mittaus.
 - Jos mitattava tuote ei ole oikea, paina nuoli ylöspäin päästäksesi shortcut-valikkoon. Paina enter, ja valitse haluamasi tuote ylös- ja alaspäin olevilla nuolilla.
 - Kun olet haluamasi tuotteen kohdalla, paina enter.
 - Takaisin mittaustilaan pääset painamalla vasenta nuolta kaksi kertaa.
 - Jatka kohtaan tuotteen mittaus.

Tuotteen mittaus:

- Käännä tölkkiä 10 kertaa ympäri, älä kuitenkaan ravista. Aseta tölkki mittausteliin alle. Tölkin reuna tulee kaarevaa tukea vasten. Tölkin suu asetetaan kuvan osoittamalla tavalla, avaaja kohtisuoraan.



- Sulje ovi ja paina start-näppäintä.
- Tulokset näkyvät ruudussa mittauksen päätyttyä. Mittaus kestää 3-4 minuuttia. Mittauksen jälkeen siisti laitteen ympäristö.

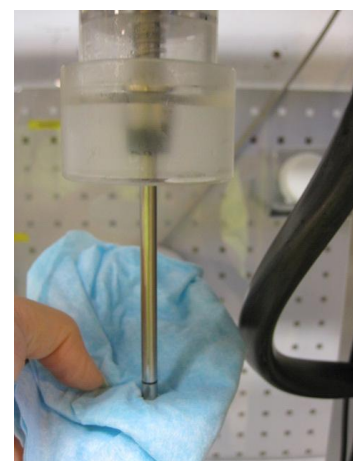
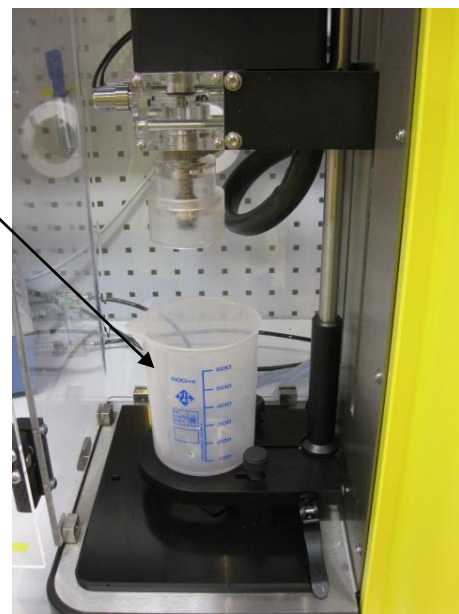
TPO = kokonaishappipitoisuus

CO₂ = hiilidioksidipitoisuus

Pesuohje c-TPO-happimittarille

Kohde: C-TPO-happimittarin puhdistus

- Miten:
- Aseta 600 ml:n muovidekka telineen päälle.
 - Sulje ovi. Paina nuoli ylöspäin päästäksesi shortcut-valikkoon.
 - Paina nuoli alaspäin kohtaan clean measurement head. Paina enter (nuoli oikealle).
 - Seuraavaksi näyttöruutuun tulee teksti "Remove all items and close the door." Paina enter.
 - Seuraavaksi näyttöön tulee teksti "The probe tip is in cleaning position." Avaa ovi ja puhdistamittauspää. Kostuta pehmeä pyyhe 96 %:n vahvuiseen etanoliin. Taputtele varovasti mittauspään alaosa kuvan osoittamalla tavalla, älä hankaa. Pyyhi myös mittauspään varsi. Sulje ovi.
 - Seuraavaksi näyttöön tulee teksti "Place a cup beneath the needle and close the door." Paina enter.
 - Seuraavaksi näyttöön tulee teksti "Please turn the switch to the cleaning position." Käännä laitteen vasemmassa reunassa oleva vipu vasemmalle asentoon cleaning (ks. alin kuva) ja käännä laitteen oikealla puolella seinässä oleva vesihana pystyasentoon. Paina enter.



- Seuraavaksi näyttöruutuun tulee teksti "Please turn the switch to the measurement position." Käännä laitteen vasemmassa sivussa oleva vipu oikealle measurement-asentoon. Sulje laitteen oikealla puolella seinässä oleva vesihana kääntämällä vipu takaisin vaaka-asentoon. Paina enter.



- Seuraavaksi näyttöruutuun tulee teksti "The probe tip is in cleaning position." Avaa ovi, ja toista mittauspään puhdistus. Sulje ovi. Pesun päättyessä näyttöruutu palaa mittaukseen. Avaa ovi ja poista suoja-astia. Siisti laitteen ympäristö. Pesu suoritetaan jokaisen vuoron lopussa.

C-TPO-happimittarin kaasukeskuksen käyttöohjeet

Kohde:

C-TPO-happimittarissa vastapaineena käytettävän hiilidioksidin kaasukeskuksen säätö.



1. mittari kertoo kaasupullossa olevan kaasun paineen.
2. mittari on paineen alennin, säädetään 5 barin kohdalle.
3. mittari on toinen paineen alennin, säädetään 3 barin kohdalle.

Mitatut happiarvot 0,33 litran tölkillä sekä F- ja t-testi

Uusi mittari [ppm]	Vanha mittari [ppm]
0,122	0,083
0,118	0,083
0,107	0,078
0,102	0,073
0,128	0,088
0,119	0,078
0,144	0,109
0,131	0,138
0,149	0,104
0,079	0,135

F-Testi Two-Sample for Variances

	<i>Uusi</i>	<i>Vanha</i>
Mean	0,1199	0,09698
Variance	0,000421	0,000564911
Observations	10	10
df	9	9
F	0,744444	
P(F<=f) one-tail	0,333664	x 2 (kaksisuuntainen) = 0,66733
F Critical one-tail	0,314575	

p>0,05

t-Testi: Two-Sample Assuming Equal Variances

	<i>Uusi</i>	<i>Vanha</i>
Mean	0,1199	0,09698
Variance	0,000421	0,000564911
Observations	10	10
Pooled Variance	0,000493	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	18	
t Stat	2,308853	
P(T<=t) one-tail	0,016515	
t Critical one-tail	1,734064	
P(T<=t) two-tail	0,033031	
t Critical two-tail	2,100922	

p<0,05

Mitatut happiarvot 0,50 litran tölkillä sekä F- ja t-testi

Uusi mittari [ppm]	Vanha mittari [ppm]
0,151	0,057
0,189	0,026
0,12	0,073
0,147	0,088
0,26	0,042
0,148	0,046
0,15	0,044
0,094	0,068
0,141	0,059
0,168	0,081

F-Test Two-Sample for Variances

	<i>Uusi</i>	<i>Vanha</i>
Mean	0,1568	0,0584
Variance	0,001957	0,000374933
Observations	10	10
df	9	9
F	5,219772	
P(F<=f) one-tail	0,010868	x 2 (kaksisuuntainen) =0,02174
F Critical one-tail	3,178893	

p<0,05

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances

	<i>Uusi</i>	<i>Vanha</i>
Mean	0,1568	0,0584
Variance	0,001957	0,000374933
Observations	10	10
Hypothesized Mean Difference	0	
df	12	
t Stat	6,443633	
P(T<=t) one-tail	1,6E-05	
t Critical one-tail	1,782288	
P(T<=t) two-tail	3,19E-05	
t Critical two-tail	2,178813	

p<0,05

Mitatut happiarvot 0,568 litran tölkillä sekä F- ja t-testi

Uusi mittari [ppm]	Vanha mittari [ppm]
0,266	0,048
0,263	0,055
0,352	0,033
0,243	0,035
0,302	0,037

F-Test Two-Sample for Variances

	<i>Uusi</i>	<i>Vanha</i>	
Mean	0,2852	0,0416	
Variance	0,0018467	8,98E-05	
Observations	5	5	
df	4	4	
F	20,564588		
P(F<=f) one-tail	0,0062517	x 2 (kaksisuuntainen) =0,0125	p<0,05
F Critical one-tail	6,3882329		

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances

	<i>Uusi</i>	<i>Vanha</i>	
Mean	0,2852	0,0416	
Variance	0,0018467	8,98E-05	
Observations	5	5	
Hypothesized Mean Difference	0		
df	4		
t Stat	12,378087		
P(T<=t) one-tail	0,0001224		
t Critical one-tail	2,1318468		
P(T<=t) two-tail	0,0002448		p<0,05
t Critical two-tail	2,7764451		

Kaulailman vakioinnin merkitsevyyden laskeminen varianssianalyysillä

	Uusi	Vanha
ei vakio	0,151	0,057
	0,189	0,026
	0,120	0,073
	0,147	0,088
	0,260	0,042
	0,148	0,046
	0,150	0,044
	0,094	0,068
	0,141	0,059
	0,168	0,081
vakio	0,121	0,057
	0,090	0,026
	0,197	0,073
	0,066	0,088
	0,133	0,042
	0,100	0,046
	0,181	0,044
	0,073	0,068
	0,164	0,059
	0,127	0,069

Ristikkäinen koejärjestely

Anova: Two-Factor With Replication

SUMMARY	Uusi	Vanha	Total
<i>ei vakio</i>			
Count	10	10	20
Sum	1,568	0,584	2,152
Average	0,1568	0,058	0,1076
Variance	0,002	4E-04	0,003652674

<i>vakio</i>			
Count	10	10	20
Sum	1,252	0,572	1,824
Average	0,1252	0,057	0,0912
Variance	0,002	3E-04	0,002317958

<i>Total</i>			
Count	20	20	
Sum	2,82	1,156	
Average	0,141	0,058	
Variance	0,0021	3E-04	

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>Keskineliösumma</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F crit</i>	
Kaulailman vakiointi	0,0027	1	0,0026896	2,31037	0,137248853	4,11317	$p > 0,05$
Mittari	0,0692	1	0,0692224	59,462	3,92089E-09	4,11317	$p < 0,05$
Yhdysvaikutus	0,0023	1	0,0023104	1,98463	0,167482192	4,11317	$p > 0,05$
Within	0,0419	36	0,001164144				
Total	0,1161	39					