

Opinnäytetyö (AMK)

Materiaali- ja prosessitekniikka

2022

Eveliina Levina

KOKONAISTYPPIPITOISUUDEN MÄÄRITYS ÖLJYNÄYTTEISTÄ KJELDAHL-MENETELMÄLLÄ



Opinnäytetyö (AMK) | Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Materiaali- ja prosessitekniikan koulutus

2022 | 35 sivua

Eveliina Levina

KOKONAISTYYPPIPITOISUUDEN MÄÄRITYS ÖLJYNÄYTTEISTÄ KJELDAHL-MENETELMÄLLÄ

Opinnäytetyön toimeksiantaja oli UPM-Kymmene Oyj ja työ tehtiin Lappeenrannan tutkimuskeskuksen laboratoriotiloissa. Opinnäytetyössä testattiin vaihtoehtoisista tapaa mitata kokonaistyyppipitoisuus puuperäisistä öljynäytteistä, koska tyyppipitoisuus vaikuttaa polttoaineen valmistuksessa käytettävien katalyyttien aktiivisuuteen. Energiatuotannossa puuperäisiä öljyjakeita voidaan hyödyntää polttamalla. Polton aikana sitoutunut tyyppi vapautuu NO_x-päästöinä ja EU-direktiivi on määritellyt päästörajat päästökattodirektiivissä (EU 2016/2284). Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää Kjeldahl-menetelmä, jolla voidaan määrittää kokonaistyyppipitoisuus puupohjaisista öljynäytteistä.

Menetelmän kehityksessä sovellettiin voitelu- ja polttoaineöljyjen modifioitua Kjeldahl-menetelmää ASTM D3228-20. Poltto-ohjelmien kehitys suoritettiin optimoimalla näyte- ja reagenssimäärät sekä poltto-ohjelman lämpötilat ja ajat. Kehitetylle menetelmälle laskettiin alustavat määritys- ja toteamisrajat. Menetelmän oikeellisuuden varmistamiseksi suoritettiin kahden otoksen t-testi, jossa verrattiin kehitetyn menetelmän tuloksia CHNS/O- ja CNS-alkuaine-analysaattoreiden tuloksiin.

Opinnäytetyön tavoite saavutettiin ja saatiin kehitettyä kaksi poltto-ohjelmaa. Ensimmäinen ohjelma on tarkoitettu raakamäntyöljy- ja puhdasmäntyöljynäytteille ja toinen poltto-ohjelma on tarkoitettu mäntyöljypikinäytteille. T-testillä varmistettiin, että menetelmien välillä ei ole tilastollista eroa, eli tulokset ovat luotettavia.

Asiasanat:

Kokonaistyyppi, Mäntyöljy, Mäntyöljypiki, Kjeldahl-menetelmä

Bachelor's Thesis | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical and Materials Engineering

2022 | 35

Eveliina Levina

Determination of Total Nitrogen in Oil Samples by Kjeldahl Method

The thesis topic was commissioned by UPM-Kymmene Oyj and the experiment took place in the laboratory facilities of the Research Centre located in Lappeenranta. An alternative way of measuring total nitrogen content from wood-based oils was tested in this thesis. It is necessary to know the nitrogen content of wood-derived oils, as it affects the activity of catalysts exploited in fuel production. In energy production, wood-derived oils can be used by combustion. During combustion, bound nitrogen is released as NO_x emissions and the EU Directive has defined emission limits in the EU 2016/2284 directive. The objective of the thesis was to develop the Kjeldahl method to determine the total nitrogen content from wood-based oil samples.

The Kjeldahl combustion method was developed by optimizing sample volumes, reagent quantities, and combustion program temperatures and times. For optimization, the standard ASTM D3228-20 was applied. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were calculated. To verify accuracy of the developed method, a two-tailed t-test was performed by comparing the results of the developed method with the results of CHNS/O and CNS elemental analysers.

The objective of the thesis was achieved and two combustion programs for the Kjeldahl method were developed. The first combustion program is for crude tall oil and purified tall oil. The second program is for tall oil pitch. The t-test ensured that there is no significant statistical difference between the compared methods. Thus, the results are reliable.

Keywords:

total Nitrogen, tall oil, tall oil pitch, Kjeldahl method

Sisältö

Käytetyt lyhenteet tai sanasto	1
1 Johdanto	2
2 Kjeldahl-menetelmä	4
2.1 Hajotusvaihe	4
2.2 Tislaus ja titraus	5
2.2.1 Suora titraus	5
2.2.2 Takaisintitraus	6
2.3 Menetelmän haasteet	7
3 Raakamäntyöljy	8
3.1 Raakamäntyöljyn valmistus ja jalostus	8
3.2 Mäntyöljypiki	8
3.3 Mäntyöljyn ja mäntyöljyjakeiden tunnuslukuja ja käyttökohteita	9
4 Laskennalliset arvot	11
5 Kokeellinen osuus	13
5.1 Käytetyt laitteet ja reagenssit	13
5.2 Käytetyt näytteet	15
5.3 Vaahtoamistesti ja vaahtoamisestoaineen valinta	16
5.4 Näytemääräkokeilu PMÖ- ja RMÖ-näytteille	17
5.5 Pikinäytteiden hajotus	18
5.6 Pyridiini- ja natriumnitraattiliuoksen valmistus	19
5.7 Nitraattitypen ja rengasrakenteessa esiintyvän typen hajotustesti	20
5.7.1 Ensimmäinen lisätyypitesti	20
5.7.2 Toinen lisätyypitesti	21
5.7.3 Kolmas lisätyypitesti	21
5.8 Eri laitteilla mitattujen pitoisuuksien tulosten vertailu	22
6 Tulokset	23
6.1 Vaahtoamistesti ja vaahtonestoaineen valinta	23

6.2 Näytemääräkokeilu PMÖ- ja RMÖ-näytteille	23
6.3 Pikinäytteiden hajotus	25
6.4 Nitraattitypen ja rengasrakenteessa esiintyvän typen hajotustesti	25
6.5 Näytteiden mittaustulosten vertailu eri laitteilla	30
7 Yhteenveto ja jatkotoimenpiteet	32
LÄHDELUETTELO	33

Kaavat

Kaava 1. Hajotusvaiheen reaktioyhtälö (Labconco Corporation 1998)	4
Kaava 2. Tislausvaiheen reaktioyhtälö (Labconco Corporation 1998)	5
Kaava 3. Reaktioyhtälö suoralle titraukselle (Labconco Corporation 1998)	6
Kaava 4. Laskukaava suoraan titratun näytteen typpipitoisuudelle (ITW Reagents 2017.)	6
Kaava 5. Takaisintitrauksen reaktioyhtälö (Labconco Corporation 1998)	6
Kaava 6. Takaisintitratun typpipitoisuuden laskukaava (ITW Reagents 2017.)...	7
Kaava 7. Määrittysrajan laskukaava	11
Kaava 8. Toteamisrajan laskukaava	11
Kaava 9. Satunnaisvirheen laskukaava	11
Kaava 10. T-tunnusluvun laskukaava (SurveyMonkey 2022)	12
Kaava 11. Vapausasteen laskukaava (SurveyMonkey 2022)	12
Kaava 12. Typpipitoisuuden laskeminen typpiyhdisteestä	19
Kaava 13. Lisättävän typpiyhdisteen massan laskukaava	19

Kuvat

Kuva 1. Öljynäyte ennen hajotusta (1), 150 °C:een polton jälkeen (2) ja 420 °C:een polton jälkeen (3).	16
--	----

Kuva 2. Sinertävä suolakertymä	24
--------------------------------------	----

Taulukko

Taulukko 1. Pien tunnuslukuja (Foreverest 2022a)	9
Taulukko 2. Puulajin vaikutus mäntyöljyn koostumukseen (Knowpulp 2022) ...	10
Taulukko 3. Automaattisen tislau- ja titrauslaitteen ohjelmien parametrit	14
Taulukko 4. Käytetyt reagenssit	15
Taulukko 5. Näytenumerot näytematriisiin mukaan	15
Taulukko 6. Vaahdonestoaineen valinnan hajotusohjelma	17
Taulukko 7. Pikipolton poltto-ohjelma	18
Taulukko 8. Lisätyypitestauksien laskutulokset ja käytetyt arvot	20
Taulukko 9. PMÖ ja RMÖ näytemääräkokeilun tulokset	24
Taulukko 10. Pikinäytteiden massat ja mitatut typpipitoisuudet	25
Taulukko 11. Ensimmäisen typpilisäytestin nollanäytteiden massat ja mitatut typpipitoisuudet	26
Taulukko 12. Ensimmäisen lisätyypitestin näytteiden massat ja typpilisäykset	26
Taulukko 13. Toisen lisätyypitestin nollanäytteiden massat ja mitatut typpipitoisuudet	27
Taulukko 14. Toisen lisätyypitestin näytteiden massat ja typpipitoisuudet	27
Taulukko 15. Kolmannen lisätyypitestin nollanäytteiden massat ja typpipitoisuudet	28
Taulukko 16. Kolmannen lisätyypitestin näytteiden massat ja typpipitoisuudet	28
Taulukko 17. Pyridiinilisäyksen saanto-%	29
Taulukko 18. Natriumnitraattilisäyksen saanto-%	30
Taulukko 19. Näytteiden kokonaistyppipitoisuudet mitattuna eri laitteilla	31
Taulukko 20. T-testin tulokset 95 % luottamusvälillä	31

Käytetyt lyhenteet tai sanasto

Lyhenne	Lyhenteen selitys
Kjeldahl-tyyppi	Orgaanisen typen- ja ammoniumtypenpitoisuus (EURO-LAB 2022)
Kokonaistyyppi	Ammoniumtypen, orgaanisen typen, nitraattitypen ja nitriittitypen pitoisuuksien summa (Scott 2012)
PMÖ	Puhdasmäntyöljy
RMÖ	Raakamäntyöljy
KA	Keskiarvo
UP-vesi	Ultrapuhdas vesi
Kahdenarvoinen alkoholi	Alkoholit, jotka sisältävät kaksi hydroksyyliiryhmää
Yksiarvoinen alkoholi	Alkoholit, jotka sisältävät yhden hydroksyyliiryhmän
h	Tunti
min	Minuutti/a
Sis.	Sisältää
LOQ	Määrittämiss raja (limit of quantification)
LOD	Toteamisraja (limit of detection)
s	Keskihajonta

1 Johdanto

Opinnäytetyön toimeksiantaja oli UPM-Kymmene Oyj ja työ suoritettiin Lappeenrannan tutkimuskeskuksen laboratoriotiloissa. Opinnäytetyössä testattiin vaihtoehtoista tapaa mitata kokonaistyyppipitoisuus puuperäisistä öljynäytteistä. Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää Kjeldahl-menetelmä puuperäisten öljynäytteiden kokonaistyyppipitoisuuden määrittämiseen. Menetelmän kehitystä varten sovellettiin ASTM D3228-20-standardia, joka on standardoitu testimenetelmä kokonaistyyppimäärittämistä varten voiteluöljyistä ja polttoaineöljyistä modifioidulla Kjeldahl-menetelmällä. Standardia ei voitu suoraan soveltaa käytettyihin näytteisiin, mutta se oli pohjana laboratoriotestien suunnittelussa. Käytetyt puuperäiset öljynäytteet olivat raakamäntyöljy (RMÖ), puhdas mäntyöljy (PMÖ) ja mäntyöljypiki (piki). Pikeä käytetään polttoaineena energiantuotannossa ja mäntyöljyä käytetään muun muassa kemikaalien ja polttoaineiden valmistuksessa.

Pien tyyppipitoisuus halutaan selvittää, sillä pikeen sitoutunut typpi vapautuu polton aikana NO_x-päästöinä. NO_x-päästöjä koskee EU-direktiivin päästökattodirektiivi (EU 2016/2284), jossa on määritelty päästörajat muun muassa typenoksidien pitoisuuksille (Ympäristöhallinto 2019.) Mäntyöljyistä halutaan määrittää kokonaistyyppipitoisuus, sillä se vaikuttaa polttoaineen valmistuksessa käytettävien katalyyttien aktiivisuuteen.

Mäntyöljynäytteitä on mahdollista mitata CNS- ja CHNS/O-alkuaineanalyysointilaitteilla. Näytteille haluttiin tutkia vaihtoehtoista tapaa mitata kokonaistyyppipitoisuus näytteiden sisältämien alkuaineiden ja matalan kokonaistyyppipitoisuuden takia. Laimentamattomien näytteiden sisältämät alkalit ja maa-alkalit tuhoavat CNS-laitteen käyttämää kvartsiputkea, jolloin siihen joudutaan vaihtamaan kvartsiputki useammin. Näytteiden kokonaistyyppipitoisuus jää CHNS/O-laitteen määrittämisalueen alarajalle.

Menetelmänkehitys aloitettiin tutkimalla reagoivatko öljynäytteet voimakkaasti menetelmässä käytettäviin reagensseihin. Menetelmänkehitystä varten optimoitiin näyte- ja reagenssimäärät sekä poltto-ohjelmien lämpötilat ja ajat näytteen

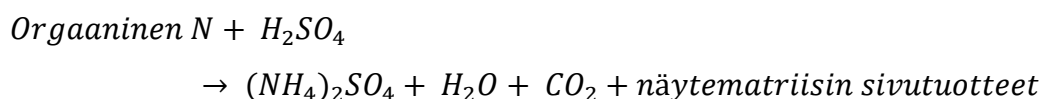
hajotusta varten. Opinnäytetyössä kehitettiin kaksi Kjeldahl-menetelmän poltto-ohjelmaa, joista toinen toimii PMÖ- ja RMÖ-näytteille ja toinen toimii pikinäytteille.

2 Kjeldahl-menetelmä

Kjeldahl menetelmä on Johan Kjeldahlin vuonna 1883 kehittämä menetelmä ty-
pen määrittämiselle orgaanisesta materiaalista. Menetelmää on vuosien saatossa
kehitetty, minkä ansiosta sillä voidaan määrittää orgaanisen typen ja ammonium-
typen pitoisuus orgaanisista ja epäorgaanisista näytteistä. Menetelmä työvaiheet
voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen: hajotus märkäpoltolla, tislauksen ja titraus.
(Persson, Wennerholm & O'Halloran 2008)

2.1 Hajotusvaihe

Hajotusvaiheessa näyte poltetaan väkevässä rikkihapossa, jolloin kaikki orgaani-
nen typpi muuttuu ammoniumioniksi kaavan 1 mukaisesti. Rikkihapon kiehumis-
piste on 338 °C, mikä on liian matala joidenkin näytteiden hajotusta varten. Rik-
kihapon kiehumispistettä voidaan nostaa epäorgaanisen suolan, kuten kalium-
sulfaatin avulla. Kiehumispisteen nostaminen nopeuttaa näytteen hajoamista.
Katalyyttien käyttö nopeuttaa orgaanista hajoamista hajotusvaiheen aikana.
(Persson & al. 2008)



Kaava 1. Hajotusvaiheen reaktioyhtälö (Labconco Corporation 1998)

Käytettävän rikkihapon määrä on riippuvainen polttoyksiköstä, näytteen mää-
rystä ja näytematriisista. Näytteen polttoajat ja -lämpötilat ovat riippuvaisia näy-
tematriisista. Esimerkiksi hyvin rasvaisille näytteille suositellaan käytettävän 2–3
ml enemmän rikkihappoa ja porrastamaan polttolämpötiloja. (Persson & al. 2008;
Labconco Corporation 1998)

Rasvaa, öljyä tai hiilihydraatteja sisältävät näytteet saattavat vaahdota reagenssien lisäyksen tai lämmityksen aikana. Vaahtoamista voidaan estää käyttämällä vetyperoksidia, oktanolia tai patentoitua vaahdonestoainetta. Vetyperoksidi estää vaahtoamista ja se on hapettava aine. Vetyperoksidi auttaa vaahtoamisen hallinnassa, mutta sen käyttöä ei suositella mahdollisen typpihävikin takia. (Persson & al. 2008)

2.2 Tislaus ja titraus

Kaavassa 2 on esitetty tislausvaiheen reaktioyhtälö, jossa ammoniumionit muuttuvat ammoniakiksi reagoiessa natriumhydroksidin kanssa. Ammoniakki siirtyy vastaanottoastiaan höyrytislauksen avulla. Vastaanottoastiaan siirtynyt ammoniakki sitoutuu vastaanottohappoon. Yleisiin vastaanottohappoihin kuuluvat boorihappo, rikkihappo ja suolahappo. (Labconco Corporation 1998)

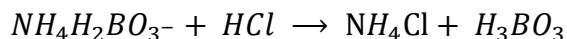


Kaava 2. Tislausvaiheen reaktioyhtälö (Labconco Corporation 1998)

Kjeldahl-menetelmän titraus voidaan suorittaa kahdella tavalla. Käytössä on suora titraus ja takaisintitraus. Mikäli käytössä on suora titraus, se voidaan automatisoida kolorimetrisesti tai potentiometrisesti. Tällöin kolorimetrinen tai potentiometrinen anturi havaitsee ekvivalenttikohdan ja lopettaa titrantin lisäyksen.

2.2.1 Suora titraus

Suorassa titrauksessa ammoniakki sitoutuu boorihappoon muodostaen ammoniumboraattikompleksin, kuten esitetään kaavassa 3. Ammoniakin sitoutuessa boorihappoon tapahtuu värimuutos. Vahvan hapon lisäys (kuten suolahapon) neutraloi ammoniumboraattikompleksin ja tapahtuu käänteinen värinmuutos. (Labconco Corporation 1998)



Kaava 3. Reaktioyhtälö suoralle titraukselle (Labconco Corporation 1998)

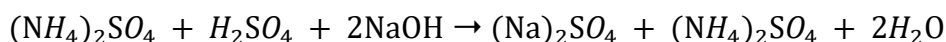
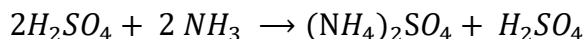
Suorassa titrauksessa näytteiden typpipitoisuus lasketaan kaavan 4 mukaan, jossa 14,007 (g/ekv) on typen ekvivalenttimassa, V_b on titrantin kulutus nollanäytteenä (ml), V_N on titrantin kulutus (ml), N on titraushapon normaalisuus (ekv/l) ja $m(\text{näyte})$ on näytteen massa (g).

$$N\% = \frac{(V_N - V_B) * N * 14,007 \text{ g/ekv} \cdot 100\%}{m(\text{näyte}) \cdot 1000}$$

Kaava 4. Laskukaava suoraan titratun näytteen typpipitoisuudelle (ITW Reagents 2017.)

2.2.2 Takaisintitraus

Takaisintitrauksessa ammoniakki sitoutuu ylimäärin lisättyyn rikkihappoon, kuten kaavassa 5 esitetään. Happoylimäärä titrataan emäksellä, jolloin happoylimäärä neutraloituu ja tapahtuu värinmuutos (Labconco Corporation 1998)



Kaava 5. Takaisintitrauksen reaktioyhtälö (Labconco Corporation 1998)

Typpipitoisuus takaisintitratulle näytteelle lasketaan kaavan 6 mukaan, jossa V_H on rikkihapon kokonaismäärä (ml), N_H on rikkihapon normaalisuus (ekv/l), V_B on nollanäytteen kulutus (ml), V_E on titrausemäksen kulutus (ml), N_E on titrausemäksen normaalisuus (ekv/l), 14,007 (g/ekv) on typen ekvivalenttimassa ja $m(\text{näyte})$ on näytteen massa (g). (Labconco Corporation 1998)

$$N\% = \frac{[(V_H \cdot N_H) - (V_B \cdot N_E)] - (V_E \cdot N_E) \cdot 14,007 \frac{g}{ekv} \cdot 100\%}{m(\text{näyte}) \cdot 1000}$$

Kaava 6. Takaisintitratun typpipitoisuuden laskukaava (ITW Reagents 2017.)

2.3 Menetelmän haasteet

Kjeldahl-menetelmällä ei voida suoraan määrittää kokonaistyppipitoisuutta, sillä menetelmä ei mittaa rengasrakenteessa esiintyvää typpeä eikä nitraattitypen tai nitriittitypen pitoisuutta näytteessä. Näiden tyyppien pelkistäminen ammoniumioneiksi tai ammoniakiksi on hankalaa, mutta on mahdollista lisäkäsittelyn avulla. Nitraatit ja nitriitit pelkistyvät devardan seoksen avulla. Devarda pelkistää nitraatit ja nitriitit emäksisissä olosuhteissa ammoniumiksi. (Liao 1981; Foist 2017; Oxford Reference 2008) Devardan seos sisältää kuparia, sinkkiä ja alumiinia (Merck KGaA 2022.) Rengasrakenteessa esiintyvän typen pelkistystä voi parantaa käyttämällä seleenipohjaista katalyyttiä (ITW Reagents 2017.)

3 Raakamäntyöljy

Mäntyöljyä saadaan puun uuteaineista. Uuteaineisiin kuuluu muun muassa vahvoja, rasvoja ja hartsihappoja (Piesala 2011). Rasvat ja hartsit saippuoituvat alkalisen keittonesteen eli valkolipeän vaikutuksesta ja liukenevat siihen selluteollisuuden sulfaattikeitossa. Lipeän pinnalla muodostuu kerros raakasuopaa lipeän haihdutuksen aikana. Raakasuopa kerätään pinnalta ja se jatkojalostetaan raakamäntyöljyksi. (Knowpulp 2022)

3.1 Raakamäntyöljyn valmistus ja jalostus

Raakamäntyöljyn valmistus sisältää kolme vaihetta; palstoitus, pesu ja kuivaus. Palstoitusvaiheen tarkoituksena on vapauttaa natriumsuoloista heikot, veteen liukenemattomat orgaaniset hapot. Palstoitus suoritetaan yleensä hapottamalla mäntysuopa rikkihapolla. Palstoitusvaiheen jälkeen epäpuhtaudet, kuten kuitu, ligniini, rikki ja rikkihappo, pestään pois mäntyöljystä kuuman veden avulla. Pesun jälkeen mäntyöljystä poistetaan vesi seisotuksen, tyhjiökuivauksen tai linkoamisen avulla. (Knowpulp 2022)

Raakamäntyöljyä jalostetaan tislaamalla. Jotta tislauksen onnistuisi on mäntyöljyssä oltava alle 1,5 % vettä. Tislauksen onnistumiseen ja lopputuotejakeiden laatuun vaikuttaa myös raakamäntyöljyn happoluku ja hartsihappopitoisuus. Tislauksessa syntyneitä jakeita ovat esiöljy, rasvahapot, hartsihapot ja piki. Rasvahappojakeita voi olla useampia ja ne erotellaan toisistaan hartsihappopitoisuuden avulla. (Knowpulp 2022)

3.2 Mäntyöljypiki

Mäntyöljypiki on raakamäntyöljyn tislauksen pohjatuote. Piki sisältää rasvahappoja, hartsihappoja, rasvahappojen ja hartsihappojen estereitä, polymeerejä ja muita neutraaliaineita (ECHA 2022.) Taulukossa 1 on esitetty pien tunnuslukuja

(Foreverest 2022a.) Mäntyöljypikeä käytetään kemikaalien, kumituotteiden, mineraalituotteiden ja metalliteollisuuden tuotannoissa (ECHA 2022.) Pikeä käytetään myös energiantuotannossa (UPM-Kymmene Oyj.)

Taulukko 1. Pien tunnuslukuja (Foreverest 2022a)

Happoluku, mg KOH/g	45–65
Kaksiatominen alkoholi, %	9
Dissosioitua hartsihappoa, %	23
Dissosioitua rasvahappoa, %	7
Rasvahappoja, %	29
Hiilivety, %	5
Yksiatominen alkoholi, %	11
Hartsihappo, %	7
Steroli, %	9
Liukenevuus	Ei liukene veteen

3.3 Mäntyöljyn ja mäntyöljyjakeiden tunnuslukuja ja käyttökohteita

Mäntyöljyn ja sen jakeiden laatuun vaikuttavat puun varastointi, massanpesu, suovanerotus, mustalipeän määrä suovassa, palstointi, öljyn varastointi ja laitteistojen kunto sekä puulaji ja tislusmenetelmä. Taulukossa 2 on esitetty puulajin vaikutus mäntyöljyn koostumukseen. (Knowpulp 2022) Mäntyöljyrasvahappo sisältää abietiinihappoa alle 2 %, ja sen happoluku on yli 192 mg KOH/g, neutraaliainepitoisuus on alle 2 % ja rasvahappopitoisuus on yli 94 % (Foreverest 2022b.) Raakamäntyöljy sisältää alle 0,5 % vettä, ja sen happoluku on yli 140 mg KOH/g, neutraaliainepitoisuus on alle 4 % ja hartsihappopitoisuus on alle 32 % (Foreverest 2022c.)

Taulukko 2. Puulajin vaikutus mäntyöljyn koostumukseen (Knowpulp 2022)

	Mänty	Kuusi	Koivu	Mänty/Koivu 50/50
Happoluku, mg KOH/g	160	140	100	130
Neutraaliaineet, %	7	10	30	15
Hartsihappoja, %	40	25	0	25
Rasvahappoja, %	53	65	70	60

Saippuoitumattomasta aineksesta voidaan jalostaa sitosterolia lääke- ja kosmetiikkateollisuuden raaka-aineeksi. Mäntyöljyä ja sen rasvahappoja voidaan hyödyntää puhdistusaineiden, saippuoiden, liimojen, voiteluaineiden, maalien, pinnoitteiden, kemikaalien ja biopolttoaineiden raaka-aineena. (ECHA 2020; Stora Enso 2022; Knowpulp 2022; UPM-Kymmene Oyj 2022)

4 Laskennalliset arvot

Määrittysrajalla (LOQ) tarkoitetaan mitattavan aineen pienintä pitoisuutta, joka voidaan määrittää tarkasti ja luotettavasti (Ruokavirasto 2022.) Määrittysraja lasketaan kaavalla 7, jossa s on blank-näytteiden mittaustulosten välinen keskihajonta.

$$LOQ = 10s$$

Kaava 7. Määrittysrajan laskukaava

Toteamisrajalla (LOD) tarkoitetaan mitattavan aineen pienintä pitoisuutta, mikä voidaan havaita näytteestä selkeästi (Ruokavirasto 2022.) Toteamisraja lasketaan kaavalla 8, jossa s on blank-näytteiden mittaustulosten välinen keskihajonta.

$$LOD = 3s$$

Kaava 8. Toteamisrajan laskukaava

Satunnaisvirhe kertoo mittaustuloksen ja todellisen arvon välisen eron, jolle ei ole selvää syytä. Satunnaisvirhe voidaan laskea useamman samanlaisen mittaustuloksen keskiarvoista. (Peda.net 2022) Satunnaisvirhe lasketaan käyttämällä kaavaa 9, jossa S_{ri} (%) on satunnaisvirhe, n on mitattujen tuloksien määrä ja d_{ri} on mittaustulosten suhteellinen erotus (%).

$$S_{ri} = \sqrt{\frac{\sum_1^n [d_{ri}^2]}{2n}}$$

Kaava 9. Satunnaisvirheen laskukaava

Kahden riippumattoman otoksen t-testi ilmaisee tilastollisen merkitsevyyden kahden itsenäisen joukon keskiarvoista. Excel-ohjelmassa otoksen sijaan käytetään termiä muuttuja. Riskitaso eli Excelissä alfa-arvo määrittelee riskitason väärälle johtopäätökselle, mikäli riskitaso on 5 % tällöin merkitsevyytaso on 95 % (Tilastokeskus 2022a.) Nollahypoteesillä (H0) tarkoitetaan otoksen perusjoukon jakauman ja tunnuslukujen perusteella tehtyä merkitsevää olettamusta (Tilastokeskus 2022b.) Vaihtoehtoinen hypoteesi (H1) on nollahypoteesin vastakohta (Tilastokeskus 2022c.) Esimerkiksi jos nollahypoteesiksi asetetaan arvojen olevan tilastollisesti yhtä suuret, niin vastahypoteesiksi voidaan asettaa arvojen olevan erisuuret. Nollahypoteesi voidaan todeta oikeaksi, mikäli p-arvo on suurempi kuin asetettu alfa-arvo ja t-tunnusluku on t-kriittisenpisteen vaihteluvälissä. T-tunnusluku (t) saadaan laskettua kaavalla 10, jossa Ka_1 on ensimmäisen muuttujan keskiarvo, Ka_2 on toisen muuttujan keskiarvo, s on ensimmäisen ja toisen muuttujan keskihajonnat, n_1 on ensimmäisen muuttujan arvojen määrä ja n_2 on toisen muuttujan arvojen määrä (SurveyMonkey 2022.) Kahdenotoksen vapausaste (va) saadaan laskettua kaavalla 11, jossa n_1 on ensimmäisen muuttujan arvojen määrä ja n_2 on toisen muuttujan arvojen määrä. Kriittinen arvo on kirjallisuusarvo, joka on riippuvainen vapausasteesta.

$$t = \frac{Ka_1 - Ka_2}{s \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Kaava 10. T-tunnusluvun laskukaava (SurveyMonkey 2022)

$$va = n_1 + n_2 - 2$$

Kaava 11. Vapausasteen laskukaava (SurveyMonkey 2022)

5 Kokeellinen osuus

Kokeellisessa osuudessa suoritettiin sarja mittauksia ja testejä, joiden avulla saatiin kehitettyä kaksi poltto-ohjelmaa puupohjaisille öljynäytteille. Käytettyjä näytematriiseja ei olla aikaisemmin mitattu Kjeldahl-menetelmällä, joten menetelmän käyttöä lähestyttiin varoen. Laboratoriotestien suunnittelussa sovellettiin ASTM D3228-20-standardia, joka on standardoitu testimenetelmä kokonaistypenmäärittystä varten voiteluöljyistä ja polttoaineöljyistä modifioidulla Kjeldahl-menetelmällä.

5.1 Käytetyt laitteet ja reagenssit

Näytteiden hajotus suoritettiin FOSS Tecatorline auto digester 2520-märkäpolttolaitteella, joka oli yhdistetty FOSS Tecatorline scrubber 2501-kaasuneutralointiyksikköön. Märkäpolttolaitte oli varustettu automaattisella teline- ja nostojärjestelmällä. Teline ja märkäpolttolaitte on suunniteltu 20x250 ml Kjeldahl-putkelle (myöhemmin näyteputki). Kaasuneutralointiyksikkö kuljettaa kaasut kolmen happolukon läpi samalla neutraloiden kaasut. Kahdessa happolukossa on vesijohtovettä ja yhdessä happolukossa on n. 10 %:sta natriumhydroksidia, johon lisättiin bromitymolisini-indikaattoriliuosta. Natriumhydroksidi neutraloi hajotuksen aikana syntyneet rikkioksidikaasut. Indikaattoriliuos osoitti natriumhydroksidin neutralointitehon.

Näytteiden tislauksen ja titrauksen suoritettiin FOSS Tecatorline Kjeltec 8400 automaattisella tislauksen- ja titrausyksiköllä. Yksikkö käytti vastaanottohappona kaupallista 1 % boorihappoa, johon oli lisätty valmiiksi indikaattoriliuos. Näytteen neutralointia varten käytettiin kaupallista 40 %:sta natriumhydroksidiliuosta. Titrausyksikkö titransi näytteen kolorimetrisesti, käyttämällä kaupallista 0,05 N suolahappoa titranttina. Yksikköä voidaan ohjata Compass-tietokoneohjelmalla. Compass-ohjelmaan syötettiin näytteiden tiedot ja ohjelma laski tuloksen halutussa yksikössä eli prosenteissa (%). Ohjelmassa käytettiin kaavaa 4 tyyppipitoisuuden laskuja

varten. Tislaus- ja titrausyksikköön oli syötetty kaksi valmista ohjelmaa, joiden parametrit on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Automaattisen tislaus- ja titrauslaitteen ohjelmien parametrit

Ohjelman nimi	Vesi (ml)	40 % NaOH (ml)
A	60	60
B	50	70

Työssä käytetyt reagenssit ovat taulukossa 4. Myöhemmin kokeellisessa osuudessa käytetään termejä Kjeldahl-reagenssit ja yksi annos devardan seosta. Kjeldahl-reagensseilla tarkoitetaan yhtä annosta devardan seosta, kaksi Kjeltabs Cu/3,5 tablettia ja 3 tippaa oktanolia. Yksi annos devardan seosta on noin 35 mg, joka on annosteltu tasamittaisella pienellä mittalusikalla.

Taulukko 4. Käytetyt reagenssit

Kemikaalin nimi	Toimittaja	Puhtaus/pitoisuus
Boorihappo (H ₃ BO ₃)	VWR	1 %
Natriumhydroksidiliuos (NaOH)	VWR	40 %
Suolahappo (HCl)	VWR	0,05 N
Rikkihappo (H ₂ SO ₄)	Sigma Aldrich	92–97 %
Kjeltabs Cu/3,5	Foss	3,5 g K ₂ SO ₄ + 0,4 g CuSO ₄ • 5 H ₂ O
Coppermicro Kjeldahl tabletit	Foss	1,5 g K ₂ SO ₄ + 0,15 g CuSO ₄ • 5 H ₂ O
Devardan seos	Sigma Aldrich	Al/Cu/Zn, Analyysilaatu
Oktanoli (C ₈ H ₁₈ O)	VWR	99,5 %, analyysilaatu
Kjeldahl tablets Antifoam (Vaahdonestoainetabletti)	Buchi	0,97 g Na ₂ SO ₄ + 0,03 g Sili- koni vaahdonestoaine
Pyridiini (C ₈ H ₁₈)	VWR	99,8 %, GC-laatu
Natriumnitraatti (NaNO ₃)	Sigma Aldrich	99 %, analyysilaatu
Iso-oktaani (C ₈ H ₁₈)	Merck	99,5 %, analyysilaatu

5.2 Käytetyt näytteet

Näytteinä toimi raakamäntyöljy, puhdas mäntyöljy sekä mäntyöljypiki. Taulukossa 5 on esitetty näyttenumerot näytematriisien mukaan.

Taulukko 5. Näyttenumerot näytematriisiin mukaan

Piki	PMÖ	RMÖ
21-00041-009	21-10977-001	21-24094-001
21-00041-010	21-24261-001	21-24119-001
21-00041-011		
21-00041-012		

5.3 Vaahtoamistesti ja vaahtoamisestoaineen valinta

Näytteille tehtiin vaahtoamistestit, jotta voitaisiin varmistaa, etteivät näytteet vaahtoa reagenssien lisäyksen myötä eivätkä hajotusvaiheen aikana. Näytettä 21-10977-001 punnittiin yläkuppivaa'alla näyteputkeen 0,54 g. Näytteeseen lisättiin 5 ml:n erissä väkevää rikkihappoa, yhteensä 15 ml. Näyteputkeen lisättiin Kjeldahl-reagenssit. Mikään reagenssi ei aiheuttanut vaahtoamista.

Näytteelle punnittiin rinnakkaisnäyte 0,55 g, johon lisättiin sama määrä reagensseja. Näyteputket siirrettiin märkäpolttolaitteeseen, jossa näytteitä poltettiin 150 °C:ssa 90 minuutin ajan ja 420 °C:ssa tunnin ajan. Kuvasta 1 voidaan havaita ettei näyte vaahtonut lämmityksen aikana. Näytemäärät nostettiin 1,0 g:aan ja 1,5 g:aan, reagenssit, lämpötilat ja ajat pidettiin samana. Näytteet alkoivat vaahtamaan kiivaasti oltuaan 420 °C:ssa muutaman minuutin, josta johtuen näyteputket nostettiin lämmöltä. Näytteiden hajotus suoritettiin loppuun 380 °C:ssa.



Kuva 1. Öljynäyte ennen hajotusta (1), 150 °C:een polton jälkeen (2) ja 420 °C:een polton jälkeen (3).

Toimivin vaahdonestoaine valittiin laboratorion käytössä olevista vaahdonestoaineista. Testissä jokaiselle kokeiltavalle vaahdonestoaineelle punnittiin kaksi n. 1,00 g näytettä. Näytteenä toimi 21-10977-001. Vaahdonestoaineena 1 käytettiin kolme tippaa oktanolia, vaahdonestoaineena 2 käytettiin yksi vaahdonestoainetabletti ja vaahdonestoaineena 3 käytettiin kaksi vaahdonestoainetablettia. Vaahdonestoaineiden lisäyksen jälkeen näyteputkiin lisättiin 15 ml rikkihappoa, yksi

annos devarдан seosta ja 2 kjeltabs-tablettia. Näytteet hajotettiin taulukon 6 mukaan. Näytteet titrattiin A-ohjelmaa käyttäen.

Taulukko 6. Vaahdonestoaineen valinnan hajotusohjelma

Poltto lämpötila (°C)	Polttoaika (min)
150	30
250	30
250	30
350	30
350	30
350	30
400	30
420	30
420	30
420	30
420	30

5.4 Näytemääräkokeilu PMÖ- ja RMÖ-näytteille

Näytemääräkokeilun näytteet punnittiin taulukon 9 (s.24) mukaisesti. Tarkoituksena oli tutkia, vaikuttaako massa näytteen vaahtoutumiseen ja typpipitoisuuteen. Hajotusta varten jokaiseen putkeen lisättiin 15 ml rikkihappoa ja Kjeldahl-reagenssit. Näytteiden lisäksi valmistettiin kaksi nollanäytettä, joihin laitettiin samat reagenssit, mutta näytteen sijasta lisättiin 50 ml ultrapuhdasta vettä. Näytteet hajotettiin polttamalla ne 1 h 150 °C:ssa, 30 min 250 °C:ssa, 30 min 350 °C:ssa ja 4 h 420 °C:ssa. Kaikki näytteet tislattiin ja titrattiin A-ohjelmaa käyttäen.

5.5 Pikinäytteiden hajotus

Testin tarkoituksena oli määrittää pystyykö pikinäytteitä hajottamaan polttamalla ja reagoivatko ne Kjeldahl-reagensseihin tai lämpötilakäsittelyyn. Pikinäytteet punnittiin taulukon 10 (s.25) mukaisesti näyteputkiin, joihin lisättiin myös 15 ml rikkihappoa ja Kjeldahl-reagenssit. Näytteet hajotettiin käyttämällä taulukon 7 mukaista poltto-ohjelmaa. Näytteiden oltua 6 tuntia 420 °C:ssa niihin lisättiin rikkihappoa, niin että sitä oli silmämääräisesti 15 ml. Näytteet eivät vaahdonneet ja ne saatiin poltettua loppuun. Näytteet tislattiin ja titrattiin A-ohjelmaa käyttäen.

Taulukko 7. Pikipolton poltto-ohjelma

Polttolämpötila (°C)	Polttoaika (min)
150	30
200	30
250	30
300	30
350	30
400	30
420	60
420	60
420	60
420	60
420	60
420	60
420	60
420	60
420	60
420	30

5.6 Pyridiini- ja natriumnitraattiliuoksen valmistus

Pyridiini- ja natriumnitraattiliuokset valmistettiin lisätyypitestauksia varten. Lisätyypitestaukset suoritettiin, jotta voitaisiin varmistaa rengasrakenteessa esiintyvän typen ja nitraattitypen hajoavan polton yhteydessä. Käytettyjen typpiyhdisteiden sisältämä typenpitoisuus laskettiin käyttämällä kaavaa 12, jossa M_N on typen moolimassa ja M_X on typpiyhdisteen moolimassa.

$$\text{Typpiyhdisteen typpipitoisuus} = \frac{M_N}{M_X} \cdot 100 \%$$

Kaava 12. Typpipitoisuuden laskeminen typpiyhdisteestä

Lisättävän typpiyhdisteen massa laskettiin käyttämällä kaava 13, jossa M_N on typen moolimassa, M_X on typpiyhdisteen moolimassa, $m_{\text{näyte}}$ on näytteen massa grammoina, $N\%$ on näytteen haluttu typpipitoisuus prosentteina ja P on lisättävän typpiyhdisteen puhtausprosentti.

$$\text{Typpiyhdisteen massa} = \frac{M_X \cdot \left[\left(\frac{m_{\text{näyte}}}{100} \right) \cdot N\% \cdot \left(\frac{P}{100} \right) \right]}{M_N}$$

Kaava 13. Lisättävän typpiyhdisteen massan laskukaava

Lisätyypitestauksien laskutulokset ja käytetyt arvot on koottu taulukkoon 8. Kaikki laskut laskettiin käyttämällä Microsoft Excel-ohjelmaa. Lisättävien typpiyhdisteiden massa jäi todella pieneksi, tämän takia näytteet laimennettiin 1:20. Pyridiini laimennettiin iso-oktaaniin ja natriumnitraatti laimennettiin ultrapuhtaaseen veteen.

Taulukko 8. Lisätyypitestauksien laskutulokset ja käytetyt arvot

	Pyridiini	Natriumnitraatti
Yhdisteen moolimassa	79,1 g/mol	84,99 g/mol
Typen moolimassa	14,01 g/mol	14,01 g/mol
Typpiyhdisteen typpipitoisuus	17,71 %	16,48 %
Näytteen massa	0,50 g	0,50 g
Näytteen haluttu typpipitoisuus	0,2 %	0,2 %
Typpiyhdisteen puhtausprosentti	99,8 %	99 %
Lisättävän typpiyhdisteen massa	0,00563 g	0,00607 g

Pyridiiniliuos valmistettiin punnitsemalla 1,0373 g pyridiiniä ja 19,0087 g iso-oktaania analyysivaa'alla. Pyridiinin laimennossuhteeksi saatiin 1:19,33. Natriumnitraattiliuos valmistettiin punnitsemalla 1,0069 g natriumnitraattia ja 19,0591 g ultrapuhdasta vettä analyysivaa'alla. Natriumnitraatin laimennossuhteeksi saatiin 1:19,9285. Kumpaakin liuosta säilytettiin pimeässä ja kuivassa kaapissa.

5.7 Nitraattitypen ja rengasrakenteessa esiintyvän typen hajotustesti

Nitraattitypen ja rengasrakenteessa esiintyvän typen hajotustesti suoritettiin kolme kertaa. Ensimmäinen ja toinen testaus tehtiin pikinäytteille. Kolmas testaus suoritettiin puhtaalle ja raakamäntyöljylle. Kaikissa testauksissa käytettiin samoja pyridiini- ja natriumnitraattiliuoksia.

5.7.1 Ensimmäinen lisätyypitesti

Ensimmäisen testin pikinäytteet punnittiin taulukon 11 mukaisesti (s.26). Taulukossa 12 (s.26) on punnittujen näytteiden ja lisätyoppien massat. Nollanäytteenä toimi 21-00041-011. NaNO_3 ja pyridiini lisäykset punnittiin ja siirrettiin näyteputkiin, joihin oli punnittu valmiiksi näyte ja lisätty Kjeldahl-reagenssit. Lopuksi lisättiin 16 ml rikkihappoa. Näytteet hajotettiin polttamalla niitä 30 min $150\text{ }^\circ\text{C}$:ssa, 30

min 250 °C:ssa, 30 min 350 °C:ssa ja 7 h 420 °C:ssa. Näyteputkiteline nostettiin lämmöltä pois noin tunnin välein 420 °C:een poltossa, jotta voitiin seurata näytteiden hajoamista. Näyteputket jäähdytettiin ja niihin lisättiin 5 ml rikkihappoa niiden oltua 4 tuntia 420 °C:ssa. Poltto jatkettiin loppuun, jonka jälkeen ne tislattiin ja titrattiin A-ohjelmaa käyttäen. Nollanäytteiden 21-00041-011 A ja B tislaukset epäonnistui. Polton aikana näyteputken pohjalle muodostui sinertävä suolakertymä (Kuva 2).

5.7.2 Toinen lisätyypitesti

Toisen testin pikinäytteet punnittiin taulukon 13 (s.27) mukaisesti. Taulukossa 14 (s.27) on punnittujen lisätyyppien massat ja mitatut typpipitoisuudet. Typpilisäykset tehtiin näytteille 21-00041-009 ja 21-00041-010, näytteiden nimet on lyhennetty 009 ja 010 taulukossa 14 (s.27). Näytteet punnittiin näyteputkiin yläkuppi-vaa'alla ja jokaiseen putkeen lisättiin Kjeldahl-reagenssit. Punnettua lisätyppi lisättiin näyteputkiin, jonka jälkeen lisättiin 18 ml rikkihappoa. Näyteputket siirrettiin märkäpolttolaitteeseen, jossa näytteet hajotettiin polttamalla 150 °C:ssa 30 minuuttia ja 420 °C:ssa 3 tuntia. Märkäpolttolaitteen lämmitessä 420 °C:een näyteputket pidettiin märkäpolttoyksikössä. Hajotetut näytteet tislattiin ja titrattiin käyttämällä B-ohjelmaa.

5.7.3 Kolmas lisätyypitesti

Kolmannen testin näytteet ja lisätyypilisäykset punnittiin taulukoiden 15 ja 16 (s. 28) mukaan. Näytteet ja lisätyypilisäykset tehtiin samalla tavalla kuin toisessa lisätyypitestissä. Näytteet hajotettiin polttamalla ne märkäpolttoyksikössä 0,5 h 150 °C:ssa ja 2 h 420 °C:ssa. Hajotetut näytteet tislattiin ja titrattiin käyttämällä B-ohjelmaa.

5.8 Eri laitteilla mitattujen pitoisuuksien tulosten vertailu

Näytteiden typpipitoisuudet mitattiin kahdella eri laitteella, ja saatuja tuloksia verrattiin keskenään. Pikinäytteiden typpipitoisuus mitattiin Kjeldahl-menetelmällä ja CHNS/O-alkuaineanalyysointorilla. PMÖ- ja RMÖ-näytteiden typpipitoisuus mitattiin Kjeldahl-menetelmällä ja CNS-alkuaineanalyysointorilla. CNS-mittauksia varten PMÖ- ja RMÖ-näytteet laimennettiin 1:20 ksyleeniin.

Näytteistä mitatuille analyysituloksille laskettiin satunnaisvirhe, toteamis- ja määritysrajat. Toteamis- ja määritysrajan laskemiseen käytettiin blank-näytteitä, joita oli mitattu koko opinnäytetyön ajan näytesarjojen mukana. Blank näytteisiin lisättiin Kjeldahl-reagenssit, 18 ml rikkihappoa ja 50 ml ultrapuhdasta vettä.

Määritysraja laskettiin käyttämällä 20 blank-näytteen kymmenkertaista keskihajontaa, kuten kaavassa 7 (s.11) esitetään. Toteamisraja laskettiin käyttämällä 20 blank-näytteen kolminkertaista keskihajontaa, kuten kaavassa 8 (s.11) esitetään. Satunnaisvirhe laskettiin käyttämällä 50 mittausta (25 rinnakkaista). Satunnaisvirhe laskettiin PMÖ-, RMÖ- ja pikinäytteiden mittauksista.

Eri laitteilla saatuja tuloksia verrattiin kahden otoksen t-testillä. T-testi laskettiin Excel-sovelluksen analysointityökalulla, jossa valittiin kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtä suuriksi. Muuttujaksi 1 valittiin 20 Kjeldahl-menetelmällä mitattua mittaustulosta ja muuttujaksi 2 valittiin 20 CHNS/O- ja CNS-alkuaineanalyysointoreilla mitattua mittaustulosta. Alfa-arvoksi valittiin 0,05. Nollahypoteesiksi asetettiin keskiarvojen olevan yhtä suuria ja vastahypoteesiksi asennettiin keskiarvojen olevan erisuuret.

6 Tulokset

6.1 Vaahtoamistesti ja vaahdonestoaineen valinta

Vaahtoamistestissä ilmeni, että näytteet eivät vaahtoa reagenssien lisäyksen yhteydessä. PMÖ vaahtoa eniten polton aikana, josta johtuen PMÖ:n poltto-ohjelmaan suositellaan porrastettua lämpötilannosto-ohjelmaa. Pikiä näytteet vaahtosivat vähiten lämpötilan noustessa. Pikiä näytteet vaativat pidempää hajotusaikaa, sillä piki sisältää raskaampia jakeita, joiden hajotukseen vaaditaan enemmän aikaa.

Vaahdonestoaineiden 1 ja 3 välillä ei ollut merkittävää eroa. Vaahdonestoaine 2 ei estä vaahtoamista tarpeeksi. Vaahtoamisestoaine ei vaikuttanut näytteen typpipitoisuuksiin, jotka olivat $0,035 \pm 0,002$ %. Vaahdonestoaineeksi valittiin vaahdonestoaine 1 eli 3 tippaa oktanolia.

6.2 Näytemääräkokeilu PMÖ- ja RMÖ-näytteille

Näytteen 21-10977-001 C tislauksen ja titrauksen epäonnistuivat hajotuksen aikana muodostuneen kovan sinertävän suolakertymän takia. Kuvassa 2 on esitetty sinertävä suolakertymä putkessa ja putkesta pois otettuna. Kova sinertävä suolakertymä voi muodostua, kun rikkihappoa kuluu odotettua enemmän, ja katalyytti-suolaseos pääsee kiteytymään. Suolakertymän sisälle voi jäädä happotaskuja, joihin typpi voi jäädä loukkuun. Sinertävä suolakertymä ei liukene veteen eikä natriumhydroksidiin, minkä takia näytteen todellista typpipitoisuutta ei voida aina määrittää.



Kuva 2. Sinertävä suolakertymä

Näytemäärätestauksen avulla havaittiin PMÖ-näytteiden vaativan hitaampaa lämpötilan nostamista märkäpolttoyksikössä. PMÖ sisältää kevyitä jakeita, jotka vaahtoutuvat helpommin lämpötilan noustessa. Näytemäärällä ei ollut selvää vaikutusta mitattuun typpipitoisuuteen. Sopivaksi näytemääräksi vaahtoutumisen kannalta valittiin 0,5 g. Taulukossa 9 on esitetty RMÖ- ja PMÖ-näytteiden typpipitoisuudet ja massat.

Taulukko 9. PMÖ ja RMÖ näytemääräkokeilun tulokset

Näyttenumero	Massa (g)	Typpipitoisuus (N%)
21-10977-001 A	0,33	0,023
21-10977-001 B	0,33	0,022
21-24119-001 A	0,30	0,011
21-24119-001 B	0,26	0,015
21-10977-001 C	0,51	0,000*
21-10977-001 D	0,53	0,028
21-24119-001 C	0,59	0,018
21-24119-001 D	0,51	0,016
21-10977-001 E	0,77	0,025
21-10977-001 F	0,74	0,026
21-24119-001 E	0,86	0,015
21-24119-001 F	0,83	0,015

* Tislaus/titraus epäonnistui

6.3 Pikinäytteiden hajotus

Pikinäytteet eivät reagoineet voimakkaasti käytettyihin reagensseihin eivätkä näytteet vaahdonneet lämpötilan noustessa. Näytteiden 21-00041-009 B ja 21-00041-011 B tislaukset epäonnistui sinertävän suolakertymän takia. Pikinäytteille mitattiin myös typpipitoisuudet, jotka on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Pikinäytteiden massat ja mitatut typpipitoisuudet

Näyte	Massa (g)	Pitoisuus (%)
21-00041-009 A	0,54	0,102
21-00041-009 B	0,59	0,013*
21-00041-010 A	0,52	0,100
21-00041-010 B	0,52	0,094
21-00041-011 A	0,66	0,088
21-00041-011 B	0,53	0,010*
21-00041-012 A	0,61	0,093
21-00041-012 B	0,76	0,087

*Titraus/tislaukset epäonnistui

6.4 Nitraattitypen ja rengasrakenteessa esiintyvän typen hajotustesti

Ensimmäisessä hajotustestissä nollanäytteiden pitoisuuden mittaaminen epäonnistui. Nollanäytteen typpipitoisuus oli puolet aikaisempiin mittauksiin verrattuna. Pienempi pitoisuus ei kuitenkaan johtunut tällä kertaa sinertävästä suolakertymästä, sillä sitä ei havaittu polton jälkeen. On mahdollista, että näytteen punnituksen yhteydessä näytettä ei saatu tarpeeksi sekoitettua. Piki on koostumukseltaan hankalasti sekoitettavissa sen korkean viskositeetin johdosta.

Ensimmäisen typpilisäyksen nollanäytteiden massat ja typpipitoisuudet on esitetty taulukossa 11. Taulukossa 12 on esitetty lisätyppitestin näytteiden massat ja typpilisäykset sekä typpipitoisuudet.

Taulukko 11. Ensimmäisen typpilisäytestin nollanäytteiden massat ja mitatut typpipitoisuudet

Näyte	Näytteen massa (g)	Mitattu typpipitoisuus (%)
21-00041-009 A	0,55	0,098
21-00041-009 B	0,63	0,100
21-00041-010 A	0,53	0,107
21-00041-010 B	0,70	0,107
21-00041-011 A	0,72	0,051*
21-00041-011 B	0,59	0,042*
21-00041-012 A	0,50	0,092
21-00041-012 B	0,54	0,137

* Näytteiden tislaukset/titraukset epäonnistui

Taulukko 12. Ensimmäisen lisätyppitestin näytteiden massat ja typpilisäykset

Näyte	Lisätty typpi (g)	Massa näyte (g)	Laskennallinen N%	Mitattu N%	Näytteen N%*
NaNO ₃ A	0,54	0,1378	0,168	0,214	0,167
NaNO ₃ B	0,64	0,1294	0,139	0,178	0,131
NaNO ₃ C	0,52	0,1285	0,164	0,177	0,130
NaNO ₃ D	0,56	0,1434	0,169	0,185	0,138
pyridiini A	0,48	0,1139	0,176	0,218	0,171
pyridiini B	0,54	0,1260	0,173	0,221	0,174
pyridiini C	0,60	0,1263	0,159	0,213	0,166
pyridiini D	0,54	0,1174	0,164	0,197	0,150

*Mitatusta typpipitoisuudesta on vähennetty nollanäytteen typpipitoisuus

Toisen typpilisäytestin nollanäytteiden massat ja mitatut typpipitoisuudet on esitetty taulukossa 13. Taulukossa 14 on esitetty toisen lisätyppitestin näytteiden massat ja typpilisäykset sekä typpipitoisuudet.

Taulukko 13. Toisen lisätyypitestin nollanäytteiden massat ja mitatut typpipitoisuudet

Näyte	Näytteen massa (g)	Mitattu typen pitoisuus (%)
21-00041-009 A	0,57	0,004*
21-00041-009 B	0,65	0,106
21-00041-010 A	0,54	0,100
21-00041-010 B	0,53	0,041*
21-00041-011 A	0,49	0,107
21-00041-011 B	0,51	0,107
21-00041-012 A	0,44	0,049*
21-00041-012 B	0,53	0,006*

*Näytteiden titraus/tislaus epäonnistui

Taulukko 14. Toisen lisätyypitestin näytteiden massat ja typpipitoisuudet

Näyte	Lisätty typpi (g)	Massa näyte (g)	Laskennallinen N%	Mitattu N%	Näytteen N% **
009 NaNO ₃ A	0,3463	0,61	0,362	0,307	0,201
009 NaNO ₃ B	0,3444	0,44	0,439	0,334	0,228
010 NaNO ₃ A	0,3809	0,46	0,458	0,355	0,308
010 NaNO ₃ B	0,3827	0,49	0,439	0,354	0,307
009 Pyridiini A	0,3477	0,50	0,376	0,031*	-0,075
009 Pyridiini B	0,3624	0,49	0,390	0,236	0,13
010 Pyridiini A	0,3629	0,44	0,414	0,419	0,313
010 Pyridiini B	0,3578	0,43	0,416	0,431	0,325

*Näytteiden titraus/tislaus epäonnistui

**Mitatusta typpipitoisuudesta on vähennetty nollanäytteen typpipitoisuus

Kolmannen typpilisäytestin nollanäytteiden massat ja mitatut typpipitoisuudet on esitetty taulukossa 15. Taulukossa 16 on esitetty toisen lisätyypitestin näytteiden massat ja typpilisäykset sekä typpipitoisuudet.

Taulukko 15. Kolmannen lisätyypitestin nollanäytteiden massat ja typpipitoisuudet

Näyte	Näytteen massa (g)	Mitattu typpipitoisuus (%)
21-10977-001 A	0,53	0,035
21-10977-001 B	0,58	0,028
21-24261-001 A	0,60	0,016
21-24261-001 B	0,46	0,019

Taulukko 16. Kolmannen lisätyypitestin näytteiden massat ja typpipitoisuudet

Näyte	Lisätty typpi (g)	Massa näyte (g)	Laskennallinen N%	Mitattu N%	Näytteen N% *
10977 + NaNO ₃ A	0,1574	0,60	0,232	0,178	0,1465
10977 + NaNO ₃ B	0,1476	0,62	0,218	0,18	0,1485
24261 + NaNO ₃ A	0,1487	0,52	0,199	0,192	0,1745
24261 + NaNO ₃ B	0,1749	0,53	0,141	0,154	0,1365
10977 + Pyridiini A	0,1197	0,55	0,152	0,15	0,1185
10977 + Pyridiini B	0,2309	0,54	0,286	0,109	0,0775
24261 + Pyridiini A	0,1165	0,60	0,160	0,028	0,0105
24261 + Pyridiini B	0,0979	0,51	0,141	0,251	0,2335

*Mitatusta typpipitoisuudesta on vähennetty nollanäytteen typpipitoisuus

Pyridiini edusti rengasrakenteessa esiintyvää typpeä, ja testin avulla haluttiin määrittää, onko Kjeldahl-menetelmällä mahdollista määrittää rengasrakenteessa esiintyvää typpeä. Lisätyypitestauksissa ilmeni Kjeldahl-menetelmän haasteet. Pyridiiniä sisältäneiden näytteiden hajotus oli huomattavasti hankalampaa, ja se vaati enemmän aikaa hajotukseen kuin näytteet, joihin ei lisätty pyridiiniä. Polttojen aikana pyridiiniä sisältäneet näytteet muodostivat paljon helpommin sinertävän suolakertymän. Pyridiinin lisäyksen saanto-% on esitetty taulukossa 18. Tuloksista voidaan huomata tuloksien olevan todella hajanaisia mikä viittaa siihen, että kaikki rengasrakenteessa esiintyvä typpi ei ole hajonnut. Pyridiinin saanto-

-%:n keskiarvoksi saatiin 90,9 % ja keskihajonnaksi 0,1159. Laskuista on jätetty pois epäonnistuneet titraukset. Keskihajonta laskettiin Microsoft Excel ohjelman avulla, käyttämällä keskihajonta.s-funktiota.

Taulukko 17. Pyridiinilisäyksen saanto-%

Testikerta	Näyte	Saanto-%
Ensimmäinen testi	21-00041-011 Pyridiini A	97,3
Ensimmäinen testi	21-00041-011 Pyridiini B	100,3
Ensimmäinen testi	21-00041-011 Pyridiini C	104,1
Ensimmäinen testi	21-00041-011 Pyridiini D	91,6
Toinen testi	21-00041-009 Pyridiini A	-20,0*
Toinen testi	21-00041-009 Pyridiini B	33,4*
Toinen testi	21-00041-010 Pyridiini A	75,6
Toinen testi	21-00041-010 Pyridiini B	78,1
Kolmas testi	21-10977-001 Pyridiini A	77,7
Kolmas testi	21-10977-001 Pyridiini B	27,1
Kolmas testi	21-24261-001 Pyridiini A	6,6*
Kolmas testi	21-24261-001 Pyridiini B	166,0

*Titraus/tislaus epäonnistui

Natriumnitraatti edusti nitraattityppeä, ja testin avulla haluttiin varmistaa, että nitraatti pelkistyy ammoniumiksi devardan seoksen avulla. Näytteet, joihin oli lisätty natriumnitraattia, hajosivat nopeammin kuin pyridiiniä sisältäneet näytteet. Natriumnitraattilisäyksen saanto-%:n tulokset on esitetty taulukossa 18. Natriumnitraatin saanto-%:n keskiarvoksi saatiin 76,8 % ja keskihajonnaksi saatiin 0,1113. Keskihajonta laskettiin Microsoft Excel ohjelman avulla, käyttämällä keskihajonta.s-funktiota.

Taulukko 18. Natriumnitraattilyksen saanto-%

Testi kerta	Näyte	Saanto-%
Ensimmäinen testi	21-00041-011 NaNO ₃ A	99,3
Ensimmäinen testi	21-00041-011 NaNO ₃ B	94,2
Ensimmäinen testi	21-00041-011 NaNO ₃ C	79,3
Ensimmäinen testi	21-00041-011 NaNO ₃ D	81,9
Toinen testi	21-00041-009 NaNO ₃ A	55,5
Toinen testi	21-00041-009 NaNO ₃ B	51,9
Toinen testi	21-00041-010 NaNO ₃ A	67,2
Toinen testi	21-00041-010 NaNO ₃ B	70,0
Kolmas testi	21-10977-001 NaNO ₃ A	63,0
Kolmas testi	21-10977-001 NaNO ₃ B	68,2
Kolmas testi	21-24261-001 NaNO ₃ A	87,9
Kolmas testi	21-24261-001 NaNO ₃ B	97,0

6.5 Näytteiden mittaustulosten vertailu eri laitteilla

Kjeldahl-menetelmän ja CNS-alkuaineanalyysointilaitteen mittaustulokset poikkeavat toisistaan enemmän kuin Kjeldahl-menetelmän ja CHNS/O-alkuaineanalyysointilaitteen välillä. RMÖ:n ja PMÖ:n kokonaistyyppipitoisuudet ovat kuitenkin kymmenesosa pien kokonaistyyppipitoisuuksista. Näin pienillä pitoisuuksilla on myös huomioitava mahdolliset virhetekijät näytteen esikäsittelyssä. Taulukossa 19 esitettyjen tulosten perusteella voidaan huomata Kjeldahl-menetelmän tuloksien olevan todella lähellä CNS-laitteen kokonaistyyppipitoisuuksia.

Kjeldahl-menetelmän ja CHNS/O-alkuaineanalyysointilaitteen välillä ei ole suuria eroavaisuuksia. Näytteen 21-00041-012 Kjeldahl-menetelmällä mitattu tyyppipitoisuus poikkeaa eniten CHNS/O-alkuaineanalyysointilaitteella mitatusta tyyppipitoisuudesta. Pitoisuuksien eron tilastollisen tarkastelun perusteella voitiin todeta, että Kjeldahl-menetelmällä saadaan mitattua pikinäytteen kokonaistyyppipitoisuus.

Taulukko 19. Näytteiden kokonaistyyppipitoisuudet mitattuna eri laitteilla

Näyte	CNS, N%	Kjeldahl, N%	CHNS/O, N%
21-24261-001	0,029	0,021	-
21-24119-001	0,031	0,021	-
21-10977-001	0,017	0,025	-
21-24094-001	0,015	0,017	-
21-00041-009	-	0,114	0,11
21-00041-010	-	0,105	0,12
21-00041-011	-	0,107	0,13
21-00041-012	-	0,097	0,12

Menetelmän satunnaisvirheeksi saatiin 8,87 %, toteamisrajaksi saatiin 1 ppm ja määritysrajaksi saatiin 3 ppm. T-testistä saadut arvot on esitetty taulukossa 20. Taulukon avulla voidaan todeta nollahypoteesin toteutuvan, sillä p-luku on suurempi kuin 0,05 ja t-tunnusluku on t-kriittisenpisteen vaihteluvälissä. T-testin 95 % luottamusvälin tulokseksi saadaan, että tulokset eivät tilastollisesti poikkea toisistaan.

Taulukko 20. T-testin tulokset 95 % luottamusvälillä

	Kjeldahl-laite	CHNS/O- ja CNS-laitteet
Keskiarvo	0,05805	0,0595
Varianssi	0,001475418	0,002310263
Havainnot	20	20
Yhdistetty varianssi	0,001892841	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	38	
T-tunnusluku	-0,105392804	
P-luku (kaksisuuntainen)	0,916618502	
T-kriittinen kaksisuuntainen	2,024394164	

7 Yhteenveto ja jatkotoimenpiteet

Tehtyjen testien avulla RMÖ-, PMÖ- ja pikinäytteille saatiin luotua omat poltto-ohjelmat kokonaistyyppipitoisuuden määrittämistä varten Kjeldahl-menetelmällä. Näytteiden reagenssimäärät ovat samat kaikilla kolmella näytematriisilla; 18 ml rikkihappoa, kaksi kjeltabs Cu/3,5-tablettia, yksi annos devardan seosta ja 3 tippaa oktanolia. Näytemääräksi valittiin 0,5 g. PMÖ- ja RMÖ-näytteiden poltto-ohjelmassa näytteitä pidetään ensin 30 min 150 °C:ssa ja sitten 2 h 420 °C:ssa. Lämpötilan nousussa kestää noin tunti, eli poltto-ohjelman todellinen aika on 3,5 h. Pikinäytteiden poltto-ohjelmassa näytteitä pidetään ensin 30 min 150 °C:ssa ja sitten 4 h 420 °C:ssa. Mikäli PMÖ-, RMÖ- tai pikinäytteet eivät hajoa varsinaisen ohjelman aikana voidaan niille suorittaa jatkopoltto 420 °C:ssa tunnin ajan. Kaikki kolme näytematriisia tislataan ja titrataan huoneenlämpöisinä B-ohjelmaa käyttäen.

Kehitetyn menetelmän toimivuuden varmistamiseksi laskettiin satunnaisvirhe, määrittämiss raja ja toteamisraja. Satunnaisvirheeksi saatiin 8,87 %, toteamisrajaksi saatiin 1 ppm ja määrittämiss rajaksi saatiin 3 ppm. Menetelmällä mitattujen arvoille suoritettiin tilastollinen vertailu t-testillä. T-testissä verrattiin tilastollisesti kehitetyn Kjeldahl-menetelmän kokonaistyyppipitoisuuksia, CHNS/O- ja CNS-alkuaineanalyysaattoreilla saatuihin kokonaistyyppipitoisuuksiin. T-testi suoritettiin 95 % luottamusvälillä ja tulokseksi saatiin, että menetelmien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa eli tulokset ovat 95 % luottamusvälillä yhtenevät.

Menetelmä varmistamiseen tarvitaan vielä lisämittauksia, jotta sille voitaisiin suorittaa validointi. Menetelmää voidaan kehittää lisää tutkimalla, miten sinertävän suolakertymän muodostumista voidaan ehkäistä. Tällä hetkellä märkäpolttolaitteella ei ole valmista automatisoitua ohjelmaa, joka ohjaisi näytetelinettä ja märkäpolttoyksikön lämpötiloja automaattisesti. Märkäpolttoyksikölle on luotava automatisoidut poltto-ohjelmat.

LÄHDELUETTELO

ECHA 2022. Substance Information: Tall Til Pitch. URL:

<https://echa.europa.eu/fi/substance-information/-/substanceinfo/100.029.464>.

Accessed: 5 May 2022.

ECHA 2020. Substance Information - Tall Oil (crude). URL: <https://echa.europa.eu/fi/substance-information/-/substanceinfo/100.029.365>.

Accessed: 5 May 2022.

EUROLAB 2022. Kjeldahl typen määrittymittaus. URL: <https://www.laboratuvar.com/fi/cevre-analizleri/su-ve-atiksu-analizleri/kjeldahl-azotu-tayini-olcumu>.

Accessed: 7 June 2022.

Foist, L. 2017. Nitrate Tests: Types & Applications. URL:

<https://study.com/academy/lesson/nitrate-tests-types-applications.html>. Accessed:

8 March 2022.

Foreverest 2022a. Tall Oil Pitch. URL: <https://foreverest.cn/products/cto-distillation-products/tall-oil-pitch.html>.

Accessed: 4 May 2022.

Foreverest 2022b. Tall Oil Fatty Acid. URL: <https://foreverest.cn/products/cto-distillation-products/tall-oil-fatty-acid-1st.html>.

Accessed: 4 May 2022.

Foreverest 2022c. Crude Tall Oil. URL: <https://foreverest.cn/products/cto-distillation-products/crude-tall-oil.html>.

Accessed: 4 May 2022.

ITW Reagents 2017. Nitrogen Determination by Kjeldahl Method.

Knowpulp 2022. Mäntyöljy. URL: http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/byproducts/2_talloil/frame.htm?

Accessed: 11 February 2022.

Labconco Corporation 1998. A Guide To Kjeldahl Nitrogen Determination Methods and Apparatus An Industry Service Publication. URL:

<https://www.expotechusa.com/Catalogs/Labconco/PDF/KJELDAHLguide.PDF>.

Accessed: 9 February 2022.

Liao, C.F.H. 1981. Devarda's Alloy Method for Total Nitrogen Determination. Soil Science Society of America Journal, 45, 5, pp. 852–855. URL: <https://doi.org/10.2136/SSSAJ1981.03615995004500050005X>. Accessed: 3 May 2022.

Merck KGaA 2022. Devarda's alloy powder. URL: https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/483907?gclid=CjwKCAjwtcCVBhA0EiwAT1fY7-k_Gu1KpT_dh5EoYaSlrrKtJ971GQcR9-vQ4b1AiaGDq8dyeXOoDho-CYAQQAvD_BwE. Accessed: 20 June 2022.

Oxford Reference s.a. Devarda's alloy. URL: <https://doi.org/10.1093/oi/authority.20110803095714990>. Accessed: 8 March 2022.

Peda.net 2022. Virhe, systemaattinen virhe ja satunnaisvirhe. URL: <https://peda.net/oppimateriaalit/e-oppi/partnerit/e/FY1/luku-2-mittaaminen2/mittaustarkkuus/vsvjs>. Accessed: 15 June 2022.

Persson, J.-Å., Wennerholm, M. & O'Halloran, S. 2008. Handbook For Kjeldahl Digestion. URL: https://www.academia.edu/6908617/Handbook_For_Kjeldhal_Digestion. Accessed: 9 February 2022.

Piesala, P. 2011. PUUN MONET MAHDOLLISUUDET. URL: www.smy.fi.

Ruokavirasto 2022. Tutkimustuloksen arviointi - Ruokavirasto. URL: <https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/elintarvikeala/elintarvikealan-yhteiset-vaatimukset/valvonta/elaimista-saatavien-elintarvikkeiden-vierasainevalvonta/vierasainevalvontaohjelma/tutkimustuloksen-arviointi/>. Accessed: 15 June 2022.

Scott, R. 2012. Understanding the Basic Principles of Nitrogen.

Stora Enso 2022. Mäntyöljy – Biopohjaiset kemikaalit. URL: <https://www.storaenso.com/fi-fi/products/bio-based-chemicals/tall-oil>. Accessed: 5 May 2022.

SurveyMonkey 2022. T-testit ja kyselytutkimusten analyysi | SurveyMonkey. URL: <https://fi.surveymonkey.com/mp/t-tests-explained/>. Accessed: 15 June 2022.

Tilastokeskus 2022a. Tilastollinen merkitsevyys | Käsitteet | Tilastokeskus. URL: https://www.stat.fi/meta/kas/til_merkitsevy.html. Accessed: 15 June 2022.

Tilastokeskus 2022b. Hypoteesi | Käsitteet | Tilastokeskus. URL: <https://www.stat.fi/meta/kas/hypoteesi.html>. Accessed: 15 June 2022.

Tilastokeskus 2022c. Vaihtoehtoinen hypoteesi | Käsitteet | Tilastokeskus. URL: https://www.stat.fi/meta/kas/vaiht_eht_hypot.html. Accessed: 15 June 2022.

UPM-Kymmene oyj 2022. Tärpätti ja piki | UPM Biopolttoaineet. URL: <https://www.upmbiofuels.com/fi/kemikaalit/tarpatti-ja-piki/>. Accessed: 15 February 2022.

UPM-Kymmene Oyj 2022. Kehittyneiden biopolttoaineiden valmistus. URL: <https://www.upmbiofuels.com/fi/upm-biopolttoaineet/tuotanto/>. Accessed: 5 May 2022.

Ympäristöhallinto 2019. EU:n päästökattodirektiivi ja sen mukainen raportointi. URL: https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kartat_ja_tilastot/ilman_epapuhtauksien_paastot/EUn_paastokattodirektiivi_ja_sen_mukainen_raportointi. Accessed: 2 May 2022.