



Karoliina Laakkonen

Öljynjalostusnäytteiden kokonaistyyppi- pitoisuuden analysointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

15.9.2022

Tiivistelmä

Tekijä:	Karoliina Laakkonen
Otsikko:	Öljynjalostusnäytteiden kokonaistyyppipitoisuuden analysointi
Sivumäärä:	38 sivua + 9 liitettä
Aika:	15.9.2022
Tutkinto:	Laboratorioanalytiikka (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat:	tutkija Minna Pietilä lehtori Mia Ruismäki

Opinnäytetyön käytännön osuus suoritettiin Porvoon Kilpilahdessa Neste Oyj:n Tutkimus- ja kehityslaboratorion epäorgaanisen kemian laboratoriossa. Opinnäytetyön tarkoituksena oli vertailla kolmen eri kokonaistyyppianalysointimenetelmän antamia tuloksia öljynjalostuksen näytteille. Näytteensyöttömenetelmiä oli käytössä neljä erilaista, kiinteäsyöttö, vaakasyöttö, pystysyöttö sekä höyrystin. Kokonaistyyppipitoisuuden määrittämiseksi oli kaksi eri menetelmää, ASTM D5762 ja D4629, joilla analysoidaan tyyppiä nestemäisistä hiilivedyistä.

Työssä käytetyt analyysilaitteet ovat vakituksessa käytössä laboratoriossa. Laittekohtaisia ominaisuuksia tarkasteltiin toistettavuus-, uusittavuus- sekä saantokokeiden avulla. Laimennossarjojen avulla tutkittiin, onko laimennoksen vahvuudella huomattava ero mittaustuloksiin. Laitteiden kuntoa seurattiin referenssinäytteiden avulla. Referenssinäytteinä käytettiin itse valmistettuja sekä kaupallisia vertailumateriaaleja.

Laitteiden välisiä eroja saaduista mittaustuloksista tarkasteltiin parittaisen t-testin avulla. Laitteiden mittausalueiden ollessa erilaisia vain osa tuloksista on vertailukelpoisia keskenään. T-testeissä vertailuista mittaustuloksista neljä kuudesta eroavat ja kaksi kuudesta eivät eroa merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla. Suuremmassa osassa tuloksista havaitaan vaihtelua eri laitteiden ja menetelmien välillä, jolloin käytettävällä analyysimenetelmällä on merkitystä mittaustulokseen.

Tulosten pohjalta pystytyypianalysointimenetelmällä ASTM D4629 ei ole hyödyllistä mitata suurempia pitoisuuksia, yli 100 mg/kg. Toistettavuuskokeet antavat eri näytematriisien välillä eriäviä tuloksia, mutta tulosten suhteellinen keskihajonta ei ole suurta. Uusittavuuskokeiden pohjalta saatiin suuntaa antava arvio pitoisuustason vaikutuksesta suhteellisen keskihajontaan. Saantokokeiden tulokset olivat vaihtelevia, eikä niiden pohjalta voida päätellä analysointimenetelmien toimivuudesta mitään. Laimennossarjat osoittivat, että laimennoksen on hyvä osua kalibrointialueen keskelle, sillä sijoittuminen suoralla aiheuttaa tulokseen hajontaa. Myös laimentamisen aiheuttamaa virhettä tutkittiin, eikä sen todettu olevan suuri virhetekijä analyyseissa. Saaduista tuloksista ei voida päätellä, mikä analyysimenetelmä olisi toimivin kunkin näytematriisin käsitteilyyn.

Avainsanat: kokonaistyyppi, kokonaistyyppianalysointimenetelmä, tyyppianalyysi

Abstract

Author: Karoliina Laakkonen
Title: Analysing Total Nitrogen Content in Refined Oil Products
Number of Pages: 38 pages + 9 appendices
Date: 15 September 2022

Degree: Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme: Laboratory Sciences
Supervisors: Minna Pietilä, Senior Research
Mia Ruismäki, Senior Lecturer

The practical part of the thesis project was carried out in the inorganic laboratory of Neste Research and Development Unit in Kilpilahti, Porvoo. The purpose of the thesis work was to analyse total nitrogen from refined oil samples with three different total nitrogen analyzers and two different American Standard Methods D5762 and D4629 for analyzing total nitrogen from liquid hydrocarbons. There were four different sampling methods, which were meant for solid and liquid samples.

Analyzers used in practical work were also used regularly at laboratory's own analyses. Instrument specific qualities were tested with repeatability, reproducibility and recovery tests. Also, with dilution series the purpose was to see if the dilution factor makes a difference to the results. All samples could not be measured because there were some issues with analyzers. The condition of analyzers was followed by reference samples. Reference samples were self-made in laboratory or commercial product.

Results of the samples with all three analyzers were handled by paired t-tests. Analyzers' measuring ranges and determination limits were different and it was not possible to compare all results together. Of all six t-tests there were two which were not found to differ significantly at a 95 % confidence level and four which were found to differ. There are variations in the results of samples. It does matter which analyzer and method is used.

Results show that the vertical analyzer (ASTM D4629) is not valid to use with higher concentrations than 100 mg/kg. Repeatability tests gives varying results but there were not too high values in the relative standard deviation. Estimate how concentration level affects to results with different analyzers can be seen from reproducibility tests and the results' relative standard deviation. Recovery tests results had a lot of variation so those can not be used for any conclusions. Dilution series showed that it would be good that the concentration level of sample should be middle in the calibration range. Concentration level does have an effect on results. Also diluting the samples causes some errors but this is a small factor besides other sources of errors. Based on the results, there can not be made any real conclusion about which method or device works better with different types of samples.

Keywords: Total Nitrogen, Nitrogen Analyzer, Nitrogen Analysis

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Kokonaistypen analysointi	2
2.1	Polttoanalyysi	2
2.2	Muita kokonaistypen määrittämiseen soveltuvia menetelmiä	3
3	Käytetyt kokonaistyyppianalysointilaitteet	5
3.1	TE Instruments XPLODER TN/TS -kokonaistyyppianalysointilaitte	6
3.2	Antek MultiTek -kokonaistyyppianalysointilaitte	8
3.2.1	Vaakatyypianalysointilaitte	9
3.2.2	Pystytyypianalysointilaitte	10
3.3	Analysointilaitteiden väliset erot	11
4	Näytteiden esikäsittely	12
5	Tulokset ja niiden tarkastelu	13
5.1	Näytteiden mittaustulokset	13
5.2	Höyrytimesten tulokset	18
5.3	Toistettavuus	19
5.4	Uusittavuus	22
5.5	Saanto	24
5.6	Laimennossarja ja laimentamisen aiheuttama virhe	26
6	Johtopäätökset	32
	Lähteet	37

Liitteet

Liite 1: Näytteiden mittaustulokset

Liite 2: Kiinteäsyötön ja vaakasyötön laitteiden t-testit ja materiaalit

Liite 3: Kiinteäsyötön ja pystysyötön laitteiden t-testit ja materiaalit

Liite 4: Vaakasyötön ja vaakasyötön laitteiden t-testit ja materiaalit

Liite 5: Toistettavuuskokeiden mittaustulokset

Liite 6: Uusittavuuskokeiden mittaustulokset

Liite 7: Saantokokeiden mittaustulokset

Liite 8: Laimennossarjojen mittaustulokset

Liite 9: Mittapullon täyttämiseen liittyvä epävarmuus

Lyhenteet

ASTM: *American Standard Test Method.* Standardimenetelmä.

NIR: *Near-infrared.* Lähi-infrapuna.

RSD: *Relative standard deviation.* Suhteellinen keskihajonta.

R-%: *Percent recovery.* Saantoprosentti.

1 Johdanto

Opinnäytetyön käytännön osuus tehtiin Neste Oyj:n Tutkimus- ja kehityslaboratorion Core R&D -yksikön Research Analytics -ryhmän epäorgaanisen kemian laboratoriossa. Neste Oyj on polttoaineisiin ja öljynjalostukseen keskittynyt yhtiö, joka on perustettu vuonna 1948. Neste pyrkii saavuttamaan globaalisti johtavan aseman uusiutuvan lentopolttoaineen sekä uusiutuvan dieselin tuottajista. [1.] Yhtiön tavoitteena on saada Porvoon öljyjalostamosta Euroopan vastuullisin jalostamo vuoteen 2030 mennessä. Nesteen tavoitteena on tarjota ratkaisuja, joilla asiakkaat voivat vähentää tuottamiaan kasvihuonepäästöjä. Neste toteuttaa hiilineutraalimpaa toimintaa myös itse, asiakkaille tarjoamiensa uusiutuvien vaihtoehtojen lisäksi. [2.]

Opinnäytetyön tavoitteena oli vertailla kokonaistyyppianalysointilaitteiden öljynjalostuksen syöttöaineille ja prosessituotteille antamien tuloksien yhtäläisyyttä ja luotettavuutta. Kokonaistyyppi analysoidaan näytteistä orgaanisten ja epäorgaanisten tyyppiyhdisteiden summana. Öljyteollisuudessa kokonaistyyppipitoisuuden kiinnitetään huomiota siksi, että tyyppi saastuttaa ympäristöä vapautumalla polttoaineista, häiritsee öljynjalostuksessa katalyyttien toimintaa sekä syövyttää terästä. Tyyppiä pyritään poistamaan jalostamon eri tuotteista hydrauksen eli vedyn kanssa reagoimisen avulla. Tyyppiyhdisteet ovat termisesti melko stabiileja, minkä takia ne kiinnittyvät öljytuotteen raskaimpiin osiin ja saattavat olla vaikeasti analysoitavissa. [3.]

Opinnäytetyöhön liittyvät mittaukset suoritettiin kolmella eri analyysilaitteella kahta eri tyyppipitoisuuksille suunniteltua analyysimenetelmää hyödyntäen. Mittauksista saatujen tulosten pohjalta pystyttiin päättämään, mikä käytettävissä olevista laitteista sekä menetelmistä sopii parhaiten analyysin toteuttamiselle näytteen ominaisuudet huomioon ottaen. Lisäksi laitteiden toimivuutta tarkkailtiin uusittavuus- ja toistettavuuskokeiden avulla.

Analyysilaitteiden käyttämät analyysimenetelmät ovat ASTM D (American Standard Test Method) menetelmiä, tarkemmin ASTM D4629 ja D5762. Menetelmät on suunniteltu typpipitoisuuden analysoimiseksi nestemäisistä hiilivedyistä. Suurimpana erona on menetelmille suositeltujen pitoisuusalueiden ero. ASTM D4629 on tarkoitettu kevyille hiilivedyille, joissa typen pitoisuus on alle 100 mg/kg. ASTM D5762 -menetelmä soveltuu suuremmille typpipitoisuuksille 40–10 000 mg/kg. Menetelmät ovat vakituisesti käytössä Nesteen tutkimus- ja kehityslaboratoriossa. ASTM D lyhenteen perässä oleva D-kirjain viittaa analysoitavana oleviin sekalaisiin materiaaleihin [4].

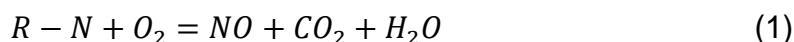
2 Kokonaistypen analysointi

Kokonaistypellä tarkoitetaan näytteessä esiintyviä kaikkia typen olomuotoja, niin orgaanisessa kuin epäorgaanisessa muodossa olevia. Määritelmä kokonaistypelle voi vaihdella hieman käytettävän analyysin ja analysoitavien typpiyhdisteiden mukaan. [5.] Yleisesti typen pitoisuutta mitataan muun muassa maaperästä, jätevesistä sekä öljynjalostustuotteista. Usein typpi on rajoittava tekijä kasvien kasvulle, minkä takia sitä lisätään lannoitteisiin [6, s. 1]. Öljynjalostuksessa typpi myrkyttää katalyytteja, jolloin liian suuret typpipitoisuudet ovat haitaksi prosessille. Typpi muodostaa öljynjalostuksen prosesseissa metallikomplekseja sekä yhdisteitä katalyyttien ympärille ja estää näiden katalyyttien toimintaa. Tämän takia typpeä pyritään poistamaan jalostamon raaka-aineista ja tuotteista. Typen poistamisella saadaan myös polttoainepäästöistä syntyvän typen määrää alemmas. [7.]

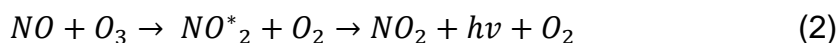
2.1 Polttoanalyysi

Polttoanalyysissä hyödynnetään korkeaa lämpötilaa, jonka avulla typpi saadaan reagoimaan ja irtoamaan yhdisteestä ympäröivien kaasujen vaikutuksesta. Polttoputkessa, johon näyte kulkeutuu poltettavaksi, lämpötila on 1000–1050 °C. Näytteissä olevat typpeä sisältävät hiilivedyt hapettuvat korkean lämpötilan vaikutuksesta laitteeseen johdetun happivirran kanssa. Palanut näyte kulkee polttoputkesta kaasuvirran mukana, joka on argonia tai heliumia. Typpi muodostaa

reagoidessaan hapen kanssa typpioksideja. [8, s. 29.] Tästä reaktiosta vapautuu hiilidioksidia, vettä sekä typpeä reaktioyhtälön 1 mukaisesti:



Syntyneet typpimonoksidit reagoivat laitteelle johdetun otsonikaasun kanssa muodostaen typpidioksidia (reaktioyhtälö 2). Samalla syntynyt typpidioksidi virityy korkeammalle energiatasolle. Kun typpidioksidi palaa alempaan viritystilaansa, se emittoi valoa. Detektori havaitsee yhdisteestä vapautuvan fotonin ($h\nu$) ja suhteuttaa sen intensiteetin typen pitoisuudeksi. Detektorin havaitsema intensiteetti on suoraan verrannollinen näytteen typpipitoisuuteen. [9, s. 22.] Laitte havaitsee vain kemiallisesti sitoutuneet typet eikä reagoi ilmakehän kaksiatomisen typen (N_2) läsnäoloon [8, s. 29].



Laitteet mittaavat näytteen kokonaistyppipitoisuutta kemiluminesenssitekniikan avulla. Laitte ilmoittaa kokonaistypen määrän joko muodossa mg/kg tai mg/l. Kemiluminesenssilla tarkoitetaan kemiallisesta reaktiosta syntyvää emissiota eli säteilyä, josta ei vapaudu lämpöä.

2.2 Muita kokonaistypen määrittämiseen soveltuvia menetelmiä

Kokonaistypen määrittämiseksi on nykyään olemassa automatisoituja laitteita kuin myös manuaalisesti toteutettavia menetelmiä. Menetelmiä on erilaisia, niin kvalitatiivisia kuin kvantitatiivisia. Typpianalyseissa käytettyjä menetelmiä ovat Kjeldahl-, Dumas-, poltto- ja lähi-infrapuna (NIR, near infrared) -analyysit. Menetelmät on suunnattu erilaisille näytematriiseille ja typpipitoisuuksille. Polttoanalyysi on tämän opinnäytetyön kannalta oleellisin analyysimenetelmä, sillä käytettävät typpianalysointorit hyödyntävät kyseistä tekniikkaa.

Kjeldahl-menetelmällä saadaan määritettyä näytteestä kokonaistyyppipitoisuus mittaamalla orgaanisten yhdisteiden sisältämä typpi sekä epäorgaanisen ammoniakkin sisältämä typpi. [10]. Kjeldahl-menetelmän toteutus koostuu kolmesta eri päävaiheesta, joita ovat näytteen hajotus, tislaukset ja titraus. Hajotuksesta voidaan käyttää myös nimitystä poltto, sillä näyte hajotetaan polttamalla se 400–450 °C:n lämpötilassa. Hajotuksessa näytteestä hajotetaan orgaaniset aineet pelkistyneen typen vapauttamiseksi korkean lämpötilan sekä rikkihapon avulla. Katalyyttinä näytteen hajottamisessa on usein jokin raskasmetalliseos. Hajotuksessa näytteestä syntyy hiilidioksidia, ammoniakkia ja vettä, joista vesi ja hiilidioksidi haihtuvat polttaessa pois. Tislauksessa näytteestä vapautetaan ammoniakki natriumsulfaatin avulla ja vapautuva ammoniakki tislataan boorihapon sekaan. Tämän jälkeen ammoniakki-boorihaposeos titrataan ja kuluneen hapon määrästä saadaan laskettua typen pitoisuus. Menetelmän varjopuoli on sen vaatimat kemikaalit, joiden kanssa työskentely ja hävitys aiheuttavat ylimääräisiä työvaiheita. [11.]

Kjeldahl-menetelmän rinnalle on kehitetty automatisoidumpi Dumas-menetelmä. Dumas-menetelmän avulla määritetty kokonaistyyppipitoisuus sisältää niin orgaanisen kuin epäorgaanisen typen näytteestä. Menetelmä perustuu eksotermiseen reaktioon, joka hajottaa näytteen alkuaineiksi ilman ulkoisia kemikaaleja. Dumas-menetelmä sopii samankaltaisten näytteiden säännölliseen analysointiin. [10.]

Kjeldahl-menetelmän hyötynä on analyysin sallima suurempi näytemassa. Siinä missä Dumas-analyysissä näytteen koko voi maksimissaan olla yhden gramman, Kjeldahl sallii näytteen massaksi jopa 10 grammaa. Yhden Dumas-menetelmän mukaisen analyysin aikana voidaan ajaa yli sata näytettä, kun taas Kjeldahl-menetelmän mukaisessa analyysissä saadaan analysoitua enintään 20 näytettä. Toisaalta Kjeldahl-menetelmän mukainen analyysi kestää kauemmin kuin Dumas-menetelmällä toteutettu analyysi. [10.]

NIR-analyyseja tehdään elintarvike- ja maatalousnäytteille, kuten maaperälle. Kyseessä on spektroskooppinen tekniikka, joka mittaa sähkömagneettista säteilyä 700–2500 nanometrin aallonpituudella. NIR-analyysin avulla saadaan kvantitatiivinen arvo näytteen tyypipitoisuudelle. Maaperää tutkiessa NIR-analyysin tuloksia esitetään kolmessa eri muodossa. Näitä ovat maaperän kokonaistyyppi-varanto, typen vapautumiskyky sekä hiili/typpi eli C/N-suhde. Menetelmänä NIR-analyysi eroaa huomattavasti esimerkiksi Kjeldahl- ja Dumas-menetelmistä. Analyysi on kaikista nopein suorittaa, eikä se vaadi juuri yhtään näytteen esikäsittelyä. [6; 10.]

Edellä mainittujen analyysimenetelmien lisäksi typen tai typpiyhdisteiden määrittämiseksi on olemassa kvalitatiivisia testejä, kuten Brown Ring -testi. Tämä testi ei kerro tarkkaa kokonaistyyppipitoisuutta vaan ilmaisee typen läsnäolon tutkittavassa näytteessä. Nimensä mukaisesti positiivinen testi aikaan saa näyteputkeen ruskean renkaan. Testin antama tulos perustuu reaktiossa reagoivien nitraatti-ionien tunnistamiseen. [12.] Testi ei sovellu muita testejä vastaavalla tavalla analyysimenetelmäksi vaan hyvin yksinkertaiseksi kokeeksi sisältääkö käsiteltävä näyte ylipäättään typpeä, joka on nitraattimuodossa.

3 Käytetyt kokonaistyyppianalyysaattorit

Opinnäytetyön käytännön osuuden mittauksissa käytettiin kolmea erilaista kokonaistyyppianalyysaattoria. Analyysilaitteet ovat vakituudessa käytössä Nesteen tutkimus- ja kehityslaboratoriossa sekä validoitu käytössä oleville menetelmälle ennen tämän työn suorittamista. Analyysilaitteet hyödyntävät kohdassa 2.1 esitettyä polttoanalyysimenetelmää. Käytetyt menetelmät ovat ASTM D4629 ja D5762. Menetelmistä ASTM D4629 on tarkoitettu pienemmille kokonaistyyppipitoisuuksille (0,3–100 mg/kg) sekä kevyemmille näytematriiseille kuin ASTM D5762 (40–10 000 mg/kg) [13; 14]. Analyysilaitteet on kalibroitu kahdelle eri kalibrintisuoralle, joiden pitoisuusalueet vaihtelevat käytetyn menetelmän sekä laitteen mukaan. Jokaisen analyysin yhteydessä mitataan referenssinäyte, jonka on oltava valvontakortin raja-arvojen sisäpuolella tuloksen hyväksymiseksi. Referenssinäytteinä on käytössä laboratorion itse valmistama sekä

kaupallinen valmiste. Laitteet ovat automatisoituja, jolloin vain näytteen valmistus jää analyysoijan suoritettavaksi.

3.1 TE Instruments XPLOERER TN/TS -kokonaistyyppianalysointilaitteet

Trace Elemental Instruments XPLOERER TN/TS on polttoanalysointilaitteisto, jolla voidaan analysoida näytteestä kokonaistyyppi ja -rikki samanaikaisesti. Analyysimenetelmä on paljon käytetty polttoaine- ja kemianteollisuudessa. Näytteiksi sopivat erilaiset rasvat, polttoaineet, kaasut tai liuotteet. Laitteelle on kolme erilaista näytteenotto menetelmää, joilla voidaan analysoida nestemäisiä, kiinteitä sekä kaasumaisia näytteitä. [9. s. 14–17.] Työssä käytetyllä laitteella ei kuitenkaan mitata kaasumaisia näytteitä.

Laitteessa on vakiovarusteena kiinni Archie 105 -näytteenotto laite, joka injektio näytepulloista näytteet syöttölaivaan sekä valmistaa automaattisesti laimennos-sarjat. Näytteet voidaan injektoida joko höyrystimelle tai syöttölaivaan Archien avulla. Syöttölaivaan sopii injektoidavaksi kaikki nestemäiset näytteet. Toinen näytteenotto menetelmä on Newton 20 -kiinteäsyöttö, jota käytetään kiinteille eli viskoosisimmille näytteille. Kiinteää näytteenotto menetelmää käytettäessä näytettä punnitaan kvartsikuppiin 20–30 mg, ja laite pudottaa kupin syöttölaivaan. Syöttölaiva, jossa näyte on, kulkeutuu tämän jälkeen polttoputkeen. Polttoputken etuosa on lämpötilaltaan 750 °C ja takaosa 1000 °C. [9 s. 14–18.] Kuvassa 1 näkyy laitteessa kiinni oleva kiinteäsyötön moduuli sekä Archie nestemäisten näytteiden näytteenotto laite laitteen yläpuolella yläviistossa vasemmalla.

Kolmas näytteenotto menetelmä on höyrystin. Höyrystimen käyttölämpötila on 500 °C. Tämän vuoksi höyrystimellä voidaan analysoida näytteitä, joiden kiehumispistealue on alle 420 °C, sillä menetelmä vaatii näytteen täydellisen höyrystymisen analyysin onnistumiseksi. Epätäydellinen palaminen voi aiheuttaa laitteen sisälle jääviä epäpuhtauksia. Höyrystimelle näytettä injektoidaan 100 µl

analysoitavaksi näytepulloista näytteensyöttäjä Archien avulla. [9 s. 14.] Xplorer-laitteelle syötettyjä näytteitä ei erikseen laimenneta, vaan ne analysoidaan sellaisenaan. Tämä vähentää laimentamisen tuomaa virhettä tuloksissa.



Kuva 1. Kokonaistyyppi ja -rikkianalysointilaitteisto Trace Elemental Instruments Xplorer TN/TS, jossa on kiinni kiinteäsyötön Newton 20 -näytteensyöttäjä.

Xplorer TN/TS kokonaistyyppi- ja rikkianalysointilaitteistolla voidaan valmistajan mukaan analysoida tarkasti typpipitoisuuksia pitoisuusalueella 0,02–1000 mg/kg [3]. Kiinteäsyötön ja höyrystimen määrittämissä rajat ovat keskenään erilaiset. Syöttömenetelmän määrittämissä rajat on oleellinen, sillä alle määrittämissä rajan olevaa tulosta ei voida pitää luotettavana. Kiinteäsyötön alin validoitu määrittämissä rajat on 2 mg/kg ja höyrystimen alin määrittämissä rajat on 0,3 mg/kg.

Tämän opinnäytetyön puitteissa näytteistä analysoidiin vain kokonaistyyppipitoisuus, sillä se on opinnäytetyön kannalta kiinnostava ominaisuus. Näyte analysoidiin oletetun typpipitoisuuden mukaan sille sopivalla kalibrointialueella. Kokonaistyyppipitoisuuden ollessa alle 100 mg/kg analysoidiin näyte alhaisemman typpipitoisuuden mittausalueen kalibrointisuoralla, kun taas yli 100 mg/kg pitoisuuden näytteet analysoidiin suuremman typpipitoisuuden

kalibroitaisuoralla. Kalibroitaisuoria on niin sanotusti iso ja pieni suora. Analyysija varten näytteistä punnittiin kaksi rinnakkaista näytettä kvartsikuppeihin, ellei kyseessä ollut jokin erilaisia tuloksia vaativa koe, kuten toistettavuuskoe.

3.2 Antek MultiTek -kokonaistyyppianalysaattorit

Antek MultiTek -valmistajan kokonaistyyppianalysaattorit ovat polttoanalysaattoreita, joilla voidaan analysoida näytteistä kokonaistyyppi. Antekin analyysilaitteiden toimintaperiaatteet ovat samoja keskenään, näytteet vain ajetaan toisessa vaaka- ja toisessa pystysuunnassa. Näistä kahdesta laitteesta voidaan käyttää nimitystä vaaka- ja pystytyypianalysaattori.

Näytteestä analysoidaan neljä rinnakkaista injektiota, joista laiteohjelma laskee automaattisesti tuloksien keskiarvon. Antek Multitek -analysaattorit ilmoittavat kokonaistyyppipitoisuuden joko yksikössä mg/kg tai mg/l. Suoraan ajettut eli laimentamattomat näytteet ovat yksikössä mg/l, kun taas laimennettujen näytteiden pitoisuus ilmoitetaan yksikössä mg/kg. pystytyypianalysaattorin yhteydessä, sillä kyseinen muunnos koskee suurimmaksi osaksi sen laitteen tuloksia. Neljästä rinnakkaisesta mittaustuloksesta huomattavasti poikkeava arvo voidaan jättää pois keskiarvoa laskiessa. Referenssinäytteistä ajetaan kolme rinnakkaista injektiota ennen sekä jälkeen näytteiden ajon. Referenssinäytteen antaman keskiarvon on oltava valvontakortin asettamien raja-arvojen analyysin laadun varmistamiseksi. Mikäli näytteitä on paljon, referenssinäyte ajetaan joka viidennen näytteen jälkeen. Täten voidaan varmistua tuloksien tasalaatuisuudesta referenssin pysyessä raja-arvojen sisäpuolella. Laite huomioi tuloksissa myös laimennussuhteen, joka ilmoitetaan ajoa asettaessa. Näytteen punnitustulos on huomioitu neljän desimaalin tarkkuudella. Näytettä punnitaan laimennosta varten. Laimennos tehdään ksyleeniin. Laimennetut sekä laimentamattomat näytteet huomioidaan eri tavalla nollanäytteen korjauksista tehtäessä. Laitteen ohjelma tekee korjauksen tuloksiin automaattisesti, kun sille syötetään tiedot näytteistä, jotka ovat tai eivät ole laimennettuja. Korjaus tehdään laimentamattomille näytteille.

3.2.1 Vaakatyyppianalysaattori

Vaakasyötön tyyppianalysaattorissa näyte injektoidaan ruiskulla kvartsiseen syöttölaivaan, jossa se kulkeutuu polttoputkeen. Vaakatyyppianalysaattorilla ei saada tarkkoja arvoja pienistä typpipitoisuuksista. Laitteella käytettävä menetelmä ASTM D5762 on yleisesti käytetty näytteille, joiden typpipitoisuus on 40–10 000 mg/kg. Vaakatyyppianalysaattorilla pienen suoran kalibrointialue on 0–10 mg/kg ja ison suoran 5–100 mg/kg. Jos saatu analyysituloksena on alle 40 mg/kg, ilmoitetaan se tuloksena < 40 mg/kg. Laitteen määritysrajana on laimentamattomille näytteille 40 mg/kg, mutta laimennetuille näytteille voidaan laskea kertoimen avulla laimennossuhteen avulla alempi määritysraja. Tämä on aina näytekohtainen määritysraja, eikä sitä lasketa kaikille näytteille. Kuvassa 2 näkyy Antekin vaakasyötön kokonaistyyppianalysaattori. Laitteessa on kiinni automaattinen näytteensyöttäjä sekä lisäosat näytteen polttouuniin ajamista varten.



Kuva 2. Antek MultiTek vaakasyötön kokonaistyyppianalysaattori, jossa näytteen syöttäjä on analysaattorin vieressä. Näyte injektoidaan laitteen sivulla olevaan syöttölaivaan, josta se työntyy polttoputkeen.

Analysaattori injektoidi 10 µl näytettä syöttölaivaan, josta se kulkeutuu polttoputkeen. Polttoputken lämpötila on 1050 °C:tta. [8, s. 197.] Typen pitoisuus näytteessä mitataan valomonistinputken havaitseman valon määrän mukaan, kun

virittyneet typpidioksidimolekyylit palaavat alempaan viritystilaansa ja luovuttavat fotonin.

3.2.2 Pystytyypianalysaattori

Pystysyötön tyypianalysaattorissa näyte injektoidaan ruiskulla laitteen päältä injektointiaukosta suoraan polttoputkeen. Pystytyypianalysaattorilla ajetaan typpipitoisuuksiltaan pienempiä näytteitä. Analyysimenetelmänä käytössä on ASTM D4629, joka on yleisesti käytetty öljynäytteille, joiden typpipitoisuus on 0,3–100 mg/kg. Pystytyypianalysaattorin pienen suoran kalibrointialue on 0–10 mg/kg ja ison suoran 5–50 mg/kg. Laitteella ei ajeta paksuja viskoosisia ja korkeatyyppipitoisia näytteitä. Porvoon tutkimuslaboratoriossa määritysrajana pidetään 0,4 mg/kg pitoisuutta. Kuvassa 3 näkyy Antek Multitekin pystysyötön kokonaistyyppianalysaattori. Laitteessa on kiinni LEAP Technologies valmistajan automaattinen näytteensyöttäjä. Näyte injektoidaan analysoitavaksi laitteen yläpuolella olevaan injektioaukkoon.



Kuva 3. Antek Multitek pystysyötön kokonaistyyppianalysaattori, jossa on automaattinen näytteensyöttäjä analysaattorin päällä.

Analysaattori injektoi 10 µl näytettä polttoputkeen. Polttoputkessa näyte palaa 1050 °C:ssa. [8, s. 195.] Näyte palaa tasaisemmin, kun se injektoidaan suoraan kuumaan polttoputkeen, mutta näytteen on myös tämän takia oltava riittävän ohutta täydellisen palamisen aikaansaamiseksi. Pystytyypianalysaattorilla laimentamattomien näytteiden tulos ilmoitetaan laitteella yksikössä mg/l. Tulosten jatkokäsittely vaatii, että tulokset esitetään muodossa mg/kg eikä mg/l. Täten pystytyypianalysaattorilla analysoitujen laimentamattomien näytteiden tulokset muunnetaan teoreettisesti haluttuun yksikkömuotoon mg/kg. Yksikkömuunnos tehdään näytteelle määritetyn tiheyden mukaan. Tiheys määritetään kahdessa eri lämpötilassa, joista saadaan piirrettyä lineaarisesti näytteelle tiheys myös huoneenlämmössä. Tämän muunnoksen aiheuttamasta epätarkkuudesta ei olla täysin varmoja, mutta tuloksen pitäisi vastata hyvin paljon todellista tulosta.

3.3 Analysaattoreiden väliset erot

Kaikki käytetyt analyysilaitteet ovat polttoanalysaattoreita, mutta toimintaperiaatteissa ja näytteensyöttömenetelmissä on eroja. Kokonaistyyppi- ja rikkianalysaattori Xplorer-analysaattori on monipuolisin analysoitavien näytteiden suhteen, sillä se mahdollistaa näytteiden suoraan ajamisen laajimmalla kalibrointialueella. Antekin analysaattorit vaativat usein laimennetun näytteen, mikä voi luoda lisää virhettä tuloksiin. Antekin analysaattoreilla näytteitä voi ajaa kerralla paljon, jos referenssinäytteet pysyvät raja-arvojen sisällä ajon aikana. Myös Xplorer-analysaattorin kiinteäsyötön menetelmään on mahdollista asentaa toinen näytetarjotin jo käytössä olevan päälle, mikä mahdollistaa nykyisen näytemäärän kaksinkertaistamisen.

Näytteiden valmistus tekee ison eron analyysilaitteiden välille. Antekin laitteet vaativat usein laimennetun version näytteestä, mikä kuluttaa liuotinta. Xplorer-analyysilaitteelle näytteet syötetään usein laimentamatta, jolloin analyysistä ei kerry kemikaalijätettä. Näytteiden suoraan ajaminen myös nopeuttaa itse analysointia huomattavasti. Laimentamisessa käytettävä ja jätettä muodostava ksy-leeni ei ole luokiteltu ympäristölle vaaralliseksi, mutta se voi aiheuttaa erinäisiä oireita työntekijöiden altistuessa kemikaalille [15]. Laimentamisesta syntyvää

virhettä on avattu kohdassa 5.6. Laimentaminen ei kuitenkaan aiheuta suurta virhetekijää, joka merkitsisi selvästi tuloksiin. Toisaalta Xplorer-analysaattorin kiinteäsyötön puolella näytemäärä on pieni noin 20–30 mg, jolloin näyte ei välttämättä ole niin edustava ja väärentää tulosta.

Analyysilaitteet ilmoittavat näytteen typpipitoisuuden joko yksikössä mg/l tai mg/kg. Mittaustuloksia käytettäessä ne halutaan muodossa mg/kg, jolloin mg/l yksikössä saatavat tulokset muutetaan laskennallisesti määritetyn tiheyden avulla eri yksikköön. Paksun näytematriisin omaavan näytteen tiheyttä ei saada normaalilämpötilassa, jolloin se määritetään 50 °C:ssa ja 80 °C:ssa saatujen tiheyksien avulla lineaarisesti muodostetulta suoralta katsottuna. Mittaustuloksen ollessa yksikössä mg/l on näytteen typpipitoisuus alhainen. Tämä johtuu siitä, että Antekin laitteilla kalibroitisuorat yltyvät vain pitoisuuteen 100 mg/kg, jonka yli useiden näytteiden typpipitoisuus on, ja vain laimentamattomien näytteiden mittaustulos saadaan yksikössä mg/l.

Määrittämissä rajat ja mittausalueet vaikuttavat paljon siihen, millaisia näytteitä kullakin laitteella on hyödyllistä ajaa. Laitteilla käytettävät menetelmät kertovat millainen näytematriisin tai näytteen kokonaistyppipitoisuuden tulisi olla kullakin laitteella analysoitaessa. Tämän opinnäytetyön puitteissa analysoitiin eri typpipitoisuuksellisia näytteitä kaikilla laitteilla, mitä ei normaaliolosuhteissa tehtäisi. Esimerkiksi pystytyppianalysaattorilla paksujen tai sakkaisten näytteiden ajaminen voi aiheuttaa vahinkoa itse laitteeseen, minkä vuoksi ne ajetaan usein eri menetelmällä ja laitteella. Paksut näytteet eivät myöskään pala välttämättä täydellisesti pystytyppianalysaattorilla analysoidessa.

4 Näytteiden esikäsittely

Opinnäytetyön käytännön osuudessa analysoitavat näytteet olivat erilaisia öljynjalostuksessa käytettäviä raaka-aineita sekä öljynjalostuksesta saatavia tuotteita, kuten tisleitä ja pohjatuotteita, joiden koostumus vaihteli keskenään. Osa näytteistä oli tummempia ja tahmaisempia, kun taas osa selvästi ohuempaa vaaleaa nestettä. Analysoitavista näytteistä pystyi koostumuksen perusteella

arvioimaan typpipitoisuutta suuntaa antavasti. Joissain paksuissa ja sakkaisissa näytteissä typpi voi olla sitoutuneena painavaan osaan, minkä vuoksi näytteen sekoittaminen tasalaatuiseksi ennen analyysia on tärkeää. Yksi näytteistä (näyte 20, liite 1) suodatettiin Qmax NY 45 μm :n nestefiltterillä ennen analyysien suorittamista sakkaisuuden takia. Näytteen sakka tutkitaan mahdollisesti opinnäytetyön ulkopuolella sakan koostumuksen osalta, sillä näytteeseen muodostunut sakka saattaa sisältää huomattavan paljon typpeä. Mahdollinen sakan sisältämä typpi ei näy opinnäytetyössä tehdyissä mittauksissa. Sakka tai raskaat osat näytteessä voivat väärentää tulosta, sillä näyte saattaa injektoitua epätasaisesti tai se voi palaa vain osittain polttoputkessa.

Näytteiden esikäsittely ennen analyysia oli hyvin vähäistä. Näytteet sekoitettiin huolella ennen käsittelyä. Paksuja huoneenlämmössä viskoosia näytteitä lämmitettiin 60 °C:ssa, jotta ne saataisiin sekoitettua ja pipetoitua helpommin. Osa näytteistä oli kiinteytynyt huoneenlämmössä, jolloin ennen punnitsemista ne sulatettiin myös lämpökaapissa. Ainoa analyysissa käytetty reagenssi oli ksyleeni (isomeerinen seos; VWR), johon näytteet tarpeen mukaan laimennettiin. Analyysimenetelmästä ja -laitteesta riippuen näyte laimennettiin tai syötettiin laitteen laimentamattomana. Kokonaistyyppi- ja rikkianalyysaattorilla ajettavien kiinteäsyötön näytteet korkeintaan lämmitettiin juoksevammaksi 60 °C:ssa, jotta niiden pipetointi olisi helpompaa ja näyte sekoittuu tasalaatuisiksi. Pysty- ja vaakatyypianalyysaattoreille näytteet pipetoitiin suoraan näytepulloihin tai laimennettiin sopivaan pitoisuuteen ja kaadettiin sitten mittapullosta näytepulloon. Mittapulloon laimennettaessa näyte liuotettiin ksyleeniin.

5 Tulokset ja niiden tarkastelu

5.1 Näytteiden mittaustulokset

Menetelmien vertailussa analysoitiin 64 erilaista näytettä ja lisäksi tehtiin uusitavuus-, toistettavuus- ja saantokokeita sekä laimennossarjoja. Näytteiden mittaustuloksia vertailtiin keskenään parittaisen t-testin avulla. Parittaisen t-testin

avulla voidaan vertailla kahden eri laitteen tuloksia keskenään. Kaikkia kolmen laitteen antamia tuloksia ei voida vertailla suoraan rinnakkain tällä tavalla. T-testejä varten tulokset on jaoteltava erilaisiksi ryhmiksi pitoisuusalueiden mukaan. Kalibroitaisuorat eivät ole analyysilaitteilla identtisiä, mutta niiden avulla tuloksia saadaan jaettua pienempiin ja suurempiin pitoisuuksiin, jolloin tulosten käsittely on selkeämpää ja helpompaa. Kunkin analyysilaitteen määritysrajan alittavia tuloksia ei oteta huomioon, sillä niitä ei voida pitää luotettavina.

Parittainen T-testi on laskettu saaduista mittaustuloksista Excel-ohjelman avulla datan käsittely -työkalulla. Tulokset käsiteltiin ”parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoilla” -työkalulla. Excel laskee tuloksista tarkasteluun sopivat p-arvon sekä lasketun kriittisen t-arvon. Näissä tuloksissa tutkaillaan tulosten luotettavuutta p-arvon avulla. P-arvoa verrataan alfaan, joka on 95 %:n luottamustasolla 0,05. Tuloksista saadun p-arvon ollessa yli 0,05 voidaan todeta, etteivät tulokset eroa toisistaan merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla. Puolestaan P-arvon ollessa alle 0,05 tulokset eroavat toisistaan merkitsevästi 95 % luottamustasolla. Taulukossa 1 on esitetty t-testeistä saadut p-arvot kullekin näyteryhmälle. Mittaustulokset jaettiin kalibroitaisuoran mukaan pienempien ja suurempien pitoisuuksien ryhmiin. Excel-taulukot sekä niiden laskemiseen käytetyt tulokset löytyvät liitteistä 2–4.

Taulukko 1. T-testeistä saadut p-arvot kullekin laiteparille sekä pitoisuusalueelle.

ANALYYSILAITTEET	PITOISUUS-TASO	T-TESTIN ANTAMA P-ARVO	EROAVATKO TULOKSET MERKITSEVÄSTI
KIINTEÄSYÖTTÖ JA VAAKASYÖTTÖ	pienet pitoisuudet	0,239	Ei
	suuret pitoisuudet	0,0234	Kyllä
KIINTEÄSYÖTTÖ JA PYSTYSYÖTTÖ	pienet pitoisuudet	0,000713	Kyllä
	suuret pitoisuudet	0,347	Ei
VAAKASYÖTTÖ JA PYSTYSYÖTTÖ	pienet pitoisuudet	0,00533	Kyllä
	suuret pitoisuudet	0,0297	Kyllä

Taulukosta 1 nähdään, että kiinteäsyötön ja vaakasyötön pienet pitoisuudet eivät eroa merkitsevästi tilastollisesti 95 %:n luottamustasolla. Pieniä pitoisuuksia ei ollut kuin viisi t-testin vertailuun, sillä vaakasyötön määrittämissrajana on 40 mg/kg, jota alittavia mittaustuloksia ei voida huomioida. Vaakasyötön laitteella voidaan pitää luotettavana pienempiäkin mittaustuloksia, kun huomioidaan näytteen laimennuskerroin. Määrittämissrajaa ei kuitenkaan laskettu yksittellen jokaiselle näytteelle. Analyysimenetelmästä johtuen tulokset ilmoitetaan alle 40 mg/kg tai tarkkana arvona rajan ylittyessä. Näytteiden otanta tämän takia on siis melko pieni, mikä voi vaikuttaa saatavaan tulokseen. Kiinteäsyötön ja vaakasyötön pienten pitoisuuksien tuloksissa ei ole havaittavissa suurta eroa pitoisuuksien välillä, eli näissä pitoisuuksissa laitteiden arvoja voidaan pitää samanlaisina ja täten luotettavina. Laitteilla käytetyn menetelmän pohjalta voitaisiin olettaa, että suuremmat pitoisuudet ovat keskenään luotettavampia.

Toisin kuin pienissä pitoisuuksissa, taulukosta 1 nähtävistä p-arvoista havaitaan, että kiinteäsyötön ja vaakasyötön laitteiden väliset erot mittaustuloksissa eroavat merkitsevästi suurten pitoisuuksien osalta. Molemmilla laitteilla käytetään ASTM D5762 -menetelmää, joka soveltuu suurempien kokonaistyyppipitoisuuksien määrittämiseen paksummistakin näytteistä. Eroina on näytteiden käsittely ennen mittausta, sillä kiinteäsyötöllä näytteet mitataan käsittelemättöminä, kun taas vaakasyötölle näytteet laimennetaan ksyleeniin. Lähtökohtaisesti vaakasyöttö antaa suurempia pitoisuuksia näytteille. Myös toistettavuuskokeessa (taulukko 4, näyte B) on saatu vaakasyötöllä huomattavasti suurempi mittaustulos kuin kiinteäsyötöllä. Laitteiden antamissa tuloksissa suuremmissa pitoisuuksissa on huomattavissa selvää eroavaisuutta.

Kiinteäsyötön ja pystysyötön tuloksista pienet pitoisuudet eroavat merkitsevästi toisistaan 95 %:n luottamustasolla, kun taas suuret pitoisuudet eivät eroa. Pystytyypianalysoija antaa selvästi pienempiä kokonaistyyppipitoisuuksia näytteille. Keskenään vertailtavia tuloksia vähentää tulosten eri yksiköt, joita ei voi vertailla keskenään. Pystytyypianalysoijasta saatavista tuloksista osa on esitetty eri yksikössä muodossa mg/l, jolloin tulos on jonkin verran pienempi kuin

yksikössä mg/kg. Eriyksikköisiä tuloksia ei kuitenkaan muunnettu ja otettu huomioon. Molempien laitteiden avulla pitäisi olla mahdollisuus saada luotettavia pieniä pitoisuuksia, sillä kiinteäsyötön määräysraja on melko alhainen 2 mg/kg pystysyötön 0,4 mg/kg rinnalla. Laitteiden erilaiset kalibrointisuorat voivat vaikuttaa saatavan tuloksen tarkkuuteen. Pystysyötön laitteella kalibrointialue on 0–100 mg/kg, kun taas kiinteäsyötön laitteen kalibrointialue on huomattavasti laajempi 0–1000 mg/kg. Tällöin tulokset asettuvat paremmin kalibrointialueelle pystysyötön laitteella, mikä voi johtaa tarkempiin arvoihin. Pienissä pitoisuuksissa erot näkyvät myös suhteessa selkeämmin, kuin suurten pitoisuuksien kohdalla. Pystysyötön laitteella ei mitattu selkeästi suuria pitoisuuksia, sillä se ei laitteena tai menetelmänä sovellu typpipitoisuuksiltaan suurien näytteiden analysointiin.

Kiinteäsyötön ja pystysyötön suurissa pitoisuuksissa on mittaustulosten välillä suurempia eroja ja vaihtelevuutta, vaikka t-testin antaman p-arvon mukaan tulokset eivät eroa merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla. Suurista pitoisuuksista ei myöskään ole isoa otantaa, sillä pystysyötöllä ei ole mitattu kuin seitsemän suurta pitoisuutta. Liitteen 3 taulukosta 3 nähdään, että näytetyypiltään "feed" näytteet antavat pystysyötöllä selvästi pienemmän mittaustuloksen, kun taas muut suurien pitoisuuksien näytteet, jotka on mitattu, antavat suuremman mittaustuloksen kuin kiinteäsyöttö. Pystysyötön laite ei kestä paksuja viskooseja näytteitä mitattavana samalla tapaa kuin kaksi muuta analyysilaitetta.

Vaakasyötön ja pystysyötön sekä pienet että suuret pitoisuudet eroavat merkitsevästi toisistaan 95 %:n luottamustasolla. Näissä tuloksissa kaikista mittaustuloksista pystysyöttö antaa aina pienemmän arvon kuin vaakasyöttö, mikä nähdään liitteen 4 taulukoista 1 ja 3. Nämä kaksi laitetta eroavat määräysrajoiltaan paljon, minkä vuoksi kummassakaan pitoisuudessa vertailtavia näytteitä ei ollut paljoa. Vaakasyötön määräysraja on 40 mg/kg, kun taas pystysyötön vastaava raja on 0,4 mg/kg. Tästä välistä jää paljon vertailtavia näytteitä pois, sillä ne alittavat vaakasyötön määräysrajan tai ovat keskenään eri yksikköisiä.

Taulukossa 2 on esitetty "feed" -näytetyypin näytteitä, joissa on suurempi kokonaistyyppipitoisuus. Menetelmä ASTM D4629 on tarkoitettu hienojakoisille ja pienipitoisille näytteille. Menetelmää käytetään pystytyppianalysaattorilla, jolla ei normaalisti analysoida näytteitä, joiden kokonaistyyppipitoisuus on suuri. Taulukossa 2 käsitellyistä näytteistä mitattiin menetelmien vertailuksi kaikilla laitteilla kokonaistyyppipitoisuus.

Taulukko 2. Mittaustuloksia näytteistä, joilla on selvästi alhaisempi pitoisuus pystysyötöllä analysoitaessa.

Näytetunnus	Näytetyyppi	Kiinteäsyöttö XPLORER (mg/kg)	Vaakasyöttö An- tek (mg/kg)	Pystysyöttö An- tek (mg/kg)
13	Feed	174,6	184,9	142,9
16	Feed	157,2	162,4	130,1
17	Feed	175,7	201,8	132,1

Taulukon 2 näytteet 13, 16 ja 17 on mitattu kaikilla kolmella analyysilaitteella. Tuloksista nähdään, että saatu tyyppipitoisuus pystytyppianalysaattorilla menetelmällä ASTM D4629 on selvästi pienin, mikä viittaa menetelmän toimimattomuuteen viskoosisimmilla näytteillä. On oletettavaa, että tällä kyseisellä pienille tyyppipitoisuuksille ja siisteille näytematriiseille tarkoitettulla menetelmällä ei saada kuvaukseen sopimattomista näytteistä luotettavia tuloksia. Normaalisti näitä tyyppipitoisempia paksuja näytteitä ei mitattaisi ASTM D4629 -menetelmällä, vaan mittaustulokset mitattiin vertailun vuoksi. Näytteet 13, 16 ja 17 olivat tummanruskeita tahmaisia ja sakkaisia näytteitä.

Lisäksi opinnäytetyössä analysoitiin haastavaksi määriteltäviä näytteitä (liitteessä 1 näytteet 1-13), joiden koostumus vaihteli paljon keskenään. Haastavien näytteiden aiemmin analysoidut tulokset heittelivät rinnakkaisten välillä tai näytteet muodostivat niin sanotun neulapiikin. Näitä ongelmia ei kuitenkaan kohdattu tässä opinnäytetyössä tehdyissä mittauksissa. On mahdollista että näytteestä on haihtunut ajan kuluessa jotain yhdisteitä, jotka aiheuttavat rinnakkaisten tulosten eroavaisuuksia tai neulapiikin. Muutaman näytteen tulokset erosivat kuitenkin huomattavasti keskenään aiempien mittausten ja nyt opinnäytetyön aikana tehtyjen mittauksen kesken. Näitä näytteitä oli muun

muassa näytteet 8–11 (liite 1). Aiemmin saatu tulos oli noin 10 mg/kg pienempi pitoisuus kuin näissä opinnäytetyön analyyseissa saadut tulokset.

5.2 Höyrystimen tulokset

Höyrystimellä pystyttiin mittaamaan vain näytteet, joiden kiehumispistealue on alle 420 °C, jotta näyte höyrystyy kokonaan. Näytteellä C suoritettiin toistettavuuskokeet höyrystimellä sekä pystytyppianalysaattorilla menetelmällä ASTM D4629. Höyrystimellä sekä muilla analyysimenetelmillä saadut tulokset on esitetty taulukossa 3. Saaduille mittaustuloksille ei laskettu muita arvoja, kuten keskiarvoja, sillä tulosten luotettavuuden vaihtelu on suurta laitteiden eri määritysrajojen takia.

Taulukko 3. Alle 420 °C:n kiehumispisteen omaavien näytteiden tulokset kaikilta analyysilaitteilta. (*tulos on 10 rinnakkaisen tuloksen keskiarvo)

Näytetunnus	Kiinteäsyöttö XPLOER ASTM D5762 (mg/kg)	Vaakasyöttö Antek ASTM D5762 (mg/l)	Pystysyöttö Antek ASTM D4629 (mg/l)	Höyrystin XPLOER ASTM D4629 (mg/l)
21	0,48	0,42	0,52	0,63
22	0,42	0,39	0,33	0,66
23	1,00	0,25	0,31	0,38
63	1,18	0,52	0,67	0,80
Näyte C	1,88	ei mitattu	0,85*	0,77*

Taulukossa 3 olevien kiinteäsyötön sekä vaakasyötön laitteiden antamat mittaustulokset jäävät laitekohtaisten määritysrajojen alapuolelle. Täten näitä tuloksia ei voida pitää luotettavana eikä vertailukelpoisina, mutta ne on kuitenkin vertailun vuoksi esitetty. Kiinteäsyötön määritysraja on 2 mg/kg ja vaakasyötön 40 mg/kg. Molemmat laitteista mittaavat näytteet menetelmän ASTM D5762 mukaan. Näin pieniä pitoisuuksia ei normaalisti mitattaisi ASTM D5762 -menetelmällä, sillä se ei menetelmänä sovellu pienille tyyppipitoisuuksille, vaan analyyseissa suositetaan ASTM D4629 -menetelmää. Tuloksista ei tämän vuoksi ole järkevää laskea keskiarvoa tai suhteellista keskihajontaa, sillä jo lähtökohtana tiedetään kahden analyysin toimimattomuus näin pienillä pitoisuuksilla.

Höyrystimen määrittäysraja on 0,3 mg/kg, joten kaikki saadut tulokset asettuvat rajan yläpuolelle. Pystytyyppianalysointilaitteen määrittäysraja on 0,4 mg/kg. Pienille pitoisuuksille sopivat menetelmät antavat tasaisia tuloksia, joissa on kuitenkin eroa keskenään. Kokonaistyyppipitoisuudet ovat kuitenkin sen verran pieniä, että erot ovat melko mitättömiä. Näyte C mitattiin myös toistettavuuskokeita varten (Liite 2.) ja tuloksista nähdään, että mittaustulokset ovat toistettavampia höyrystimellä analysoitaessa. Höyrystin voisi soveltua hyvin pienten pitoisuuksien mittaamiseen. Tarkkuutta lisäisi pienempi kalibrointialue esimerkiksi 0–10 mg/kg pitoisuusalue. Höyrystimen käyttö on kuitenkin vähällä, sillä analyysin tekeminen vaatii moduulin vaihtamisen ja kyseinen laite on tällä hetkellä varattu kiinteiden näytteenäytteen ajamiseen. Tulevaisuudessa on tarkoituksena, että samanlaisia Xplorer-laitteita on kaksi, joista toisessa on kiinni höyrystinmoduuli ja toisella ajetaan näytteet kiinteinä eli kuppeihin punniten. Lisäksi näytteeltä vaaditaan maksimissaan 420 °C:een kiehumispiste, mikä rajoittaa analysoitavien näytteen määrää.

5.3 Toistettavuus

Toistettavuutta voidaan mitata toistamalla sama analyysi samanlaisissa olosuhteissa useaan kertaan lyhyen ajan sisällä. Saatuja tuloksia verrataan keskenään. Analyysin suorittaja ja mittauslaitteisto pysyy vakiona mittausten ajan, jolloin minimoidaan muuttujien aiheuttamat erot tuloksissa. Saaduista tuloksista lasketaan keskiarvon ja keskihajonnan avulla suhteellinen keskihajonta. [16 s. 31–32.]

Keskiarvon ja keskihajonnan avulla näytteistä voidaan laskea suhteellinen keskihajonta, RDS (%) kaavalla 3.

$$RDS(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (3)$$

s , tulosten keskihajonta

\bar{x} , tulosten keskiarvo

Toistettavuutta tutkittiin peräkkäisten rinnakkaisten mittausten avulla. Jokaisella analysaattorilla ja menetelmällä mitattiin toistettavuuden määrittämiseksi näytesarja, jotka sisälsivät 10 rinnakkaista näytettä. Xplorer-analysaattorin kiinteäsyöttö-näytteensyöttömenetelmän toistettavuus määritettiin punnitsemalla kymmenen rinnakkaista näytettä kvartsikuppeihin. Höyrystimellä samaa näytettä injektioitiin kahdesta näytepullosta, kummastakin viisi injektiota. Antek Multitek -analysaattoreilla valmistettiin kymmenen rinnakkaista laimennosta, joista kustakin määritettiin yhden injektion antama tulos. Lisäksi pystytyppianalysaattorilla mitattiin näyte C laimentamatta samalla tavalla kuin höyrystimellä. Normaalisti analyysitulokset ovat neljän injektion keskiarvo ja rinnakkaisten tulosten vaihtelua seurataan. Poikkeuksena on kiinteäsyötön tulokset, jotka ovat kahden mittauksen keskiarvo. Toistettavuuskokeiden mittaustuloksista (liite 5.) lasketut keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat on esitetty taulukossa 4. Liitteessä 5 olevasta taulukosta 1 löytyy tieto siitä, millaisia näytetyyppejä toistettavuuskokeissa analysoidut näytteet ovat olleet.

Taulukko 4. Toistettavuuskokeiden tuloksista lasketut keskiarvo, keskihajonta sekä suhteellinen keskiarvo, RSD (%). *Tulokset ovat yksikössä mg/l.

	Analyysilaitte	Keskiarvo (mg/kg)	Keskihajonta (mg/kg)	RSD (%)
Näyte A	Kiinteäsyöttö XPLO-RER TN	47,35	1,51	3,20
Näyte B	Kiinteäsyöttö XPLO-RER TN	280,88	1,63	0,58
Näyte B	Vaakasyöttö Antek MultiTek	304,69	19,86	6,52
Näyte C	Höyrystin XPLO RER	0,77	0,02	2,30
Näyte C	Pystysyöttö Antek MultiTek	0,85*	0,10*	12,35
Näyte D	Pystysyöttö Antek MultiTek	114,02	2,94	2,58
Näyte E	Pystysyöttö Antek MultiTek	6,72*	0,06*	0,89

Taulukossa 4 nähdään näytteen C tulokset kahdella eri menetelmällä ja laitteella analysoituna. Höyrystimellä saatu pienen pitoisuuden näytteen C suhteellinen keskihajonta on paljon pienempi kuin verrattavissa olevan pystytyppianalysaattorin tulos. Pystytyppianalysaattorilla näyte C jouduttiin mittaamaan useaan kertaan laitteen katkoessa ajoa kesken analyysin. Kummankaan laitteen mit-

taustulosten keskiarvoissa ei ole merkittävän suurta eroa, sillä C-näytteen kohdalla puhutaan ylipäättään pienistä pitoisuuksista, jolloin pienikin ero voi aiheuttaa suurta hajontaa tuloksissa. Keskihajontoihin vaikuttaa näytteen pitoisuustaso. Näytteen pitoisuustason ollessa alhainen pienempi ero vaikuttaa suurentavasti suhteelliseen keskihajontaan. Vastaavasti näytteen B keskihajonta on noin 20 mg/kg eri mittauskertojen välillä, joka on huomattavasti merkittävämpi ero kuin esimerkiksi näytteen C keskihajonta noin 0,1 mg/kg.

Taulukossa 4 on myös kahdella eri laitteella analysoidun näytteen B tulokset. Mittaustuloksissa on eroa eri analysilaitteiden välillä. Kiinteäsyötön laite antaa huomattavasti toistettavamman tuloksen kuin vaakatyypianalyysiaattori. Vaakatyypianalyysiaattorilla analysoidessa näyte B on laimennettu ja tämä on yksi virhelähde. Vaakatyypianalyysiaattorissa oli otsonigeneraattorissa ongelmia, mikä voisi selittää osittain erilaiset tulokset. Tämän laitevian takia muita näytteitä ei saatu mitattua vaakatyypianalyysiaattorilla.

Taulukossa 4 ilmoitettujen A-, D- ja E-näytteiden suhteelliset keskihajonnat ovat kohtuullisia eivätkä analysilaitteiden antamat mittaustulokset heittele suuresti keskenään toistettavuuskokeissa. Näytteet olisi analysoitu useammalla laitteella, mikäli laitteet olisivat olleet käyttökunnossa. Näitä tuloksia ei voida vertailla eri laitteiden kesken, niin kuin tarkoitus oli. Tulokset kertovat kuitenkin kyseisen laitteen toimivuudesta mitatulla pitoisuustasolla. Näyte E on analysoitu laimentamattomana, jolloin tuloksista on saatu hyvin tasaisia. Laimentaminen saattaisi aiheuttaa suuremman suhteellisen keskihajonnan. Jo menetelmät ohjaavat mittaamaan tietyn pitoisuusalueen näytteitä eri laitteella, sillä pystytyypianalyysiaattorilla käytettävä ASTM D4629 -menetelmä on tarkoitettu pienemmille pitoisuuksille, kun taas D5726 on tarkoitettu suuremmille pitoisuuksille. Tulokset vastaavat menetelmien ohjeistuksia, sillä selvästi pystytyypianalyysiaattorilla saatu suhteellinen keskihajonta on pienempi näytteillä, joiden kokonaistyyppipitoisuus on pienempi. Vastaavasti myös kiinteäsyötön näytteistä pienemmän suhteellisen keskihajonnan saa suuremman kokonaistyyppipitoisuuden näytteet. Toistettavuuskokeiden vaakatyypianalyysiaattorin tuloksesta ei voida päätellä mi-

tään, sillä mittauksia ei saatu suoritettua kokonaan. Näytteen B tuloksissa suhteellinen keskihajonta on melko suuri verraten muihin tuloksiin, mutta hajontaa voi aiheuttaa muun muassa näytteen laimentaminen tai laitteen toimintakyky.

5.4 Uusittavuus

Uusittavuus voidaan määrittää, kun mittauksissa on yksi tai useampi muuttuja, kuten eri mittauslaite tai ajankohta. Muuttuvan tekijän avulla nähdään, kuinka suuri vaikutus sillä on tuloksiin ja ovatko mittaukset eri ajankohtina yhtä luotettavia. Menetelmän uusittavuutta kuvaa tulosten kokonaishajonta (kaava 3). [16 s. 32.]

Uusittavuuden tutkimiseksi analysoitiin neljänä eri päivinä kolme rinnakkaista näytettä. Xplorer-analyysaattorilla punnittiin kolme rinnakkaista näytettä, kun taas Antek Multitekin laitteille valmistettiin kolme rinnakkain laimennettua näytettä ja niistä mitattiin yksi injektio kustakin laimennoksesta. Vaakatyyppianalyysaattorilla ei saatu laitevikojen takia mitattua kaikkia haluttuja uusittavuusmittauksia. Vaakatyyppianalyysaattorilta saatiin liian vähän mittaustuloksia, minkä takia niitä ei tarkastella. Uusittavuuskokeiden mittaustuloksista lasketut keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat on esitetty taulukossa 5. Analysoitujen näytteiden näytetyypit sekä tarkat mittaustulokset suoritetuista uusittavuuskokeista on esitetty liitteessä 6.

Taulukko 5. Uusittavuuskokeiden mittaustuloksista lasketut keskiarvot, keskihajonta sekä suhteellinen keskihajonta, RSD (%).

	Analyysilaite	Keskiarvo (mg/kg)	Keskihajonta (mg/kg)	RSD (%)
Näyte O	Kiinteäsyöttö XPLOKER TN	26,96	1,04	3,84
Näyte P		5,33	0,21	3,95
Näyte R		559,03	10,3	1,84
Näyte S		102,83	1,48	1,44
Näyte V	Pystysyöttö Antek MultiTek	41,69	1,61	3,87
Näyte P	mg/l	3,80	0,10	2,57
Näyte T		129,22	5,74	4,44

Taulukossa 5 nähtävä näyte P on analysoitu kummallakin uusittavuuskokeissa käytetyllä analyyssilaitteella. Tulokset eroavat toisistaan käytetyn analyysilaitteen mukaan. Kiinteäsyötön analyyssilaitteella uusittavuustulos on hieman suurempi. Mittaustulosten eroavaisuuteen vaikuttaa tuloksen eri mittayksikkö sekä laitteiden erilaiset määritysrajat. Jos pystytyppianalyyssilaitteen antama tulos laskettaisiin tiheyden avulla mg/kg yksikköön, se olisi noin 4,6 mg/kg. Teoreettista muunnosta väärentää korkeimmissa lämpötiloissa laskettu tiheys, jonka pitäisi kuitenkin olla lineaarisesti kahdesta muusta tiheydestä katsottuna liki todellinen. Kiinteäsyötön analyyssilaitteen määritysraja on 2 mg/kg, jolloin tulos on lähellä määritysrajaa. Pystytyppianalyyssilaitteen määritysraja on alhaisempi, 0,4 mg/kg.

Kiinteäsyötön analyyssilaitteet sopii uusittavuuskokeiden pohjalta paremmin isommille tyyppipitoisuuksille, sillä tulokset heittelevät mittauskertojen välillä vähemmän. Suhteelliseen keskihajontaan vaikuttaa kuitenkin myös mitattava pitoisuus, joka tarkoittaa sitä, että pienemmissä pitoisuuksissa ero näyttää suuremmalta, vaikka se ei todellisuudessa ole sen suurempi kuin isommissa pitoisuuksissa.

Uusittavuuskokeiden tuloksien suhteellinen keskihajonta ei minkään näytteen osalta ole merkittävän suuri. On kuitenkin huomattavaa, että kiinteäsyötön suhteellinen keskihajonta on suurempaa pienemmillä pitoisuuksilla, kun taas vastaavasti pystytyppianalyyssilaitteen tuloksissa suurempi suhteellinen hajonta on suuremmissa pitoisuuksissa. Tästä voitaisiin päätellä, että kiinteäsyöttö on tarkempi isommissa arvoilla, kun taas pystytyppianalyyssilaitteiden tulos on tarkempi pienemmillä. Suhteelliset keskihajonnat eivät silti ole merkittävän suuria.

Analyysilaitteet antavat hyvin samansuuruisia tuloksia mittausajankohdasta riippumatta. Mittaustulosten tasalaatuisuuteen vaikuttaa myös esimerkiksi näyttematriisin koostumus tai mahdollinen laimentaminen. Sakkainen näyte saattaa esimerkiksi injektoidua laitteeseen eri tavalla analyysikerrasta riippuen, varsinkin jos näytettä käsitellään ennen analyysia niin, että sakan määrä voi olla vaihteleva näytteiden kesken. Kiinteäsyötön näytteissä kuppiin punnittavan näytteen

määrä voi vaikuttaa tulokseen, ja jotkut näytteet saattavat palaa hieman epäta-
saisesti polttoputkessa.

5.5 Saanto

Menetelmien toimivuutta tutkittiin saantokokeiden avulla. Saantokokeissa näyt-
teisiin lisätään tunnettu pitoisuus analysoitavaa yhdistettä. Tuloksesta saadaan
laskettua näytteelle saantoprosentti, R-% (kaava 4).

$$R - \% = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \cdot 100 \% \quad (4)$$

C_1 , lisäyksen sisältävän näytteen mitattu pitoisuus

C_2 , mitattavan näytteen alkuperäinen pitoisuus

C_3 , tunnettu lisäys

Saantokokeita suoritettiin lisättävän malliaineen avulla. Lisättävänä malliai-
neena käytettiin yhdistettä *N-methyl palmitamide*. Malliaineesta valmistettiin 100
mg/l kantaliuos, josta lisättiin haluttu pitoisuus näytteisiin. Kantaliuosta varten
laskettiin typen pitoisuus malliaineessa ja tarvittava määrä (mg) malliainetta ha-
luttua 100 mg/l pitoisuutta varten. Malliaine sekä näyte mitattiin erikseen sekä
yhdistettynä saantokokeita varten. Lisäykset tehtiin 2 ml:n mittapulloihin näyte-
matriisiin sekaan. Lisäykset olivat 0,1 ml sekä 0,2 ml ja vastasivat teoreettisesti
5 mg/l sekä 10 mg/l typpipitoisuuden lisäystä. Saantokokeet tehtiin pystytyppi-
sekä Xplorer-analysaattorilla, vaakatyypianalysaattorin ollessa pois käytöstä lai-
teviran takia. Xplorer-analysaattorilla ei saatu mitattua pelkän malliaineen pitoi-
suutta, sillä kantaliuos oli valmistettu liuottamalla malliaine ksyleeniin. Pystytyppi-
pianalysaattorilla saatiin käytetyn kantaliuoksen pitoisuudeksi 120 mg/kg. Teo-
reettisesti malliaineen pitoisuuden tulisi olla 100 mg/l, tässäkin on toki huomioi-
tava yksikköero. Laskennallisesti malliaineen pitoisuudeksi saadaan 116 mg/kg,
käyttämällä ksyleenin tiheyttä 0,86 kg/m³. Saantokokeista saadut tarkat mittaust-
tulokset ovat liitteessä 4. Mittaustuloksista kaavan 4 avulla lasketut saantopro-
sentit ovat taulukossa 6.

Taulukko 6. Saantokokeista saadut saantoprosentit sekä pystytyppi- (D4629) että Xplorer-analysaattorilla (D5762). Lisäksi molempien näytteiden näytetyyppi on kirjattu taulukkoon.

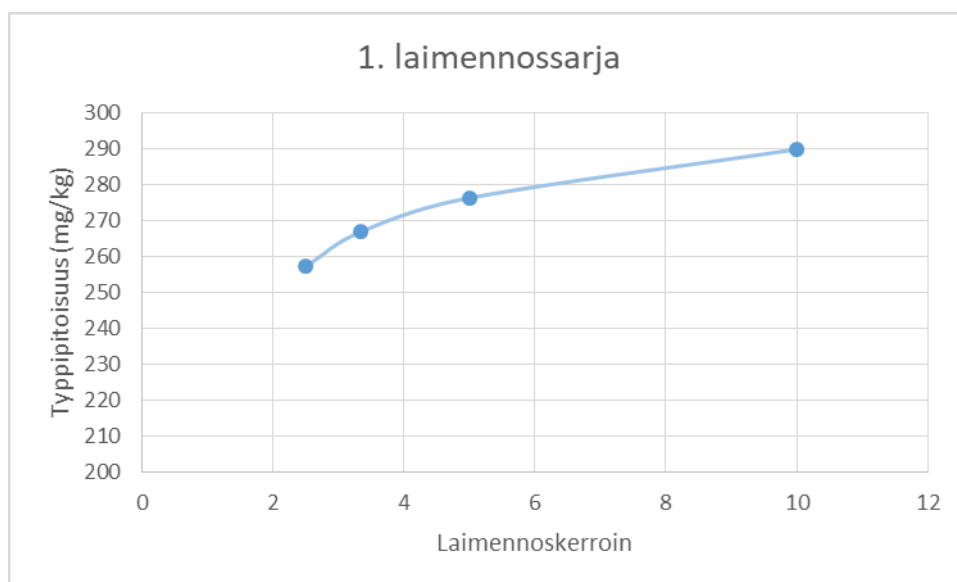
	Näytetyyppi	Menetelmä	R-% 0,1 ml lisäyksellä	R-% 0,2 ml lisäyksellä
Näyte 91	Hydrotreated product bottoms	D4629	58,1	43,1
Näyte 89	Hydrotreated product	D4629	26,9	46,9
Näyte 91	Hydrotreated product bottoms	D5762	76,8	75,3
Näyte 89	Hydrotreated product	D5762	98,0	96,5

Taulukosta 6 nähdään, että paremmat saantoprosentit saatiin Xplorer-analysilaitteella menetelmällä ASTM D5762. Näytteen 89 saantoprosentit ovat hyvät, ja näytteen 91 saantoprosentit ovat kohtuullisia menetelmällä D5762 mitattuna. Yli 75 %:n saantoa voidaan pitää hyväksyttävänä. Pystytyppianalysaattorilla eli ASTM D4629 -menetelmällä tehdyistä saantokokeista saatiin huonot saantoprosentit. Tarkkaa syytä pystytyppianalysaattorin huonoille saantoprosenteille ei ole tiedossa tai pääteltävissä näistä tuloksista. Pystytyppianalysaattorilla onnistuttiin mittaamaan pelkän malliaineen pitoisuus, joten sen ei pitäisi aiheuttaa ongelmaa analyyseissa.

Tuloksiin voi vaikuttaa näytteen koostumus, sillä näyte 89 oli juoksevampaa nestettä, mikä saattaa vaikuttaa malliaineen sekoittumiseen näytematriisissa. Molempiin näytematriiseihin saatiin kuitenkin silmämääräisesti lisättyä ja sekoitettua haluttu lisäys ongelmitta. Saantokokeet tehtiin samoista näytteistä kummankin laitteen kohdalla. On mahdollista, että lisäys on sekoittunut epätasaisesti näytematriisiin, mutta Xplorer-analysaattorilla saadut tulokset eivät tue tätä mahdollisuutta. Myös lisäyksen määrä voi vaikuttaa tuloksiin, sillä vastaavaa 5 mg/kg heittelyä voi syntyä pelkästään analysoitaessa rinnakkaisia näytteitä. Saantokokeita voitaisiin toteuttaa suuremmilla lisäyksillä, jotka erottuisivat selvästi tulosten normaalista heittelystä ja pitoisuudesta.

5.6 Laimennossarja ja laimentamisen aiheuttama virhe

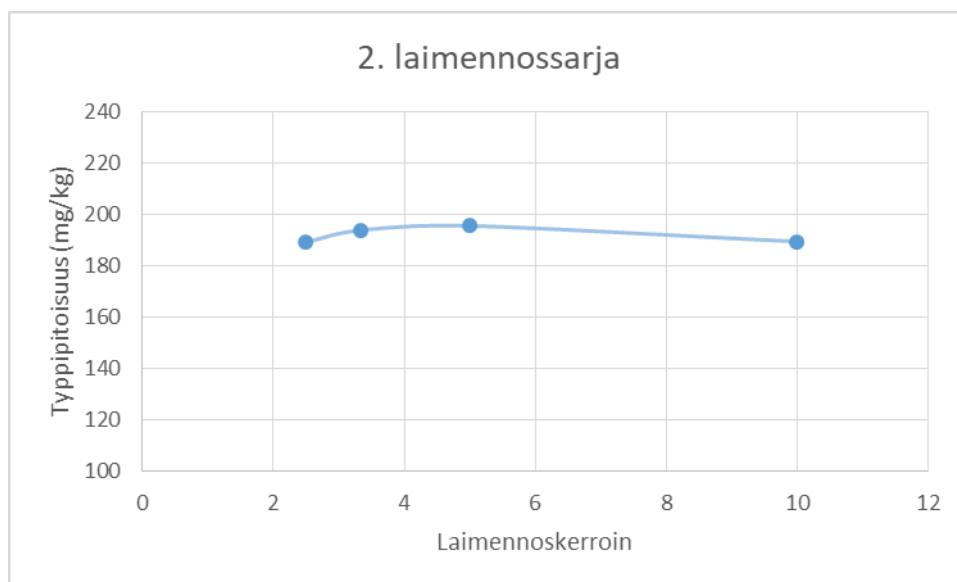
Laimennossarjan avulla oli tarkoitus tutkia, vaikuttaako laimentaminen näytteen mittaustulokseen ja ovatko mittaustulokset lineaarisia. Laimennossarja mitattiin vaakatyypianalysaattorilla, sillä näytteet olivat kohtuullisen paksuja sekä typpipitoisia eikä kiinteäsyötön näytteitä voida laimentaa. Laimennoksien lineaarisuuden tutkimiseksi kolmesta näytteestä valmistettiin neljä erilaista laimennosta. Laitteohjelma laskee jokaiselle näytteelle kokonaistyppipitoisuuden saatujen mittaustulosten ja laimennossuhteen avulla. Saaduista mittaustuloksista (liite 5) muodostettiin kuvaajat jokaiselle näytteelle, jotka on esitetty kuvissa 4–6. Tarkat mittaustulokset laimennossarjoille on esitetty liitteessä 8.



Kuva 4. Ensimmäiselle laimennossarjalle tehty kuvaaja.

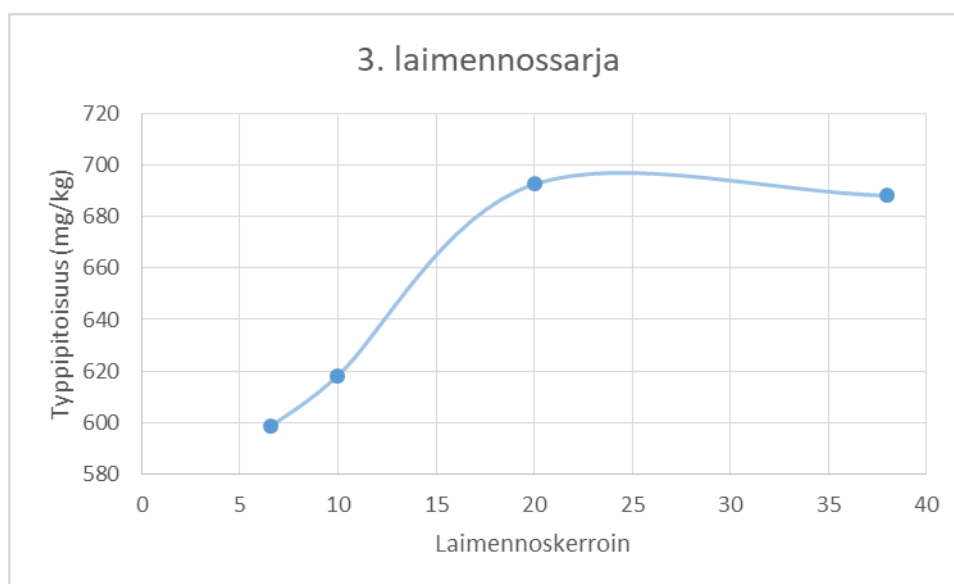
Kuvassa 4 on esitetty kuvaaja ensimmäisen laimennossarjan mittaustuloksille. Ensimmäisen laimennossarja tuloksissa on pientä heittelyä keskenään. Suurin mittaustulos on laimeimmalla näytteellä noin 290 mg/kg, kun taas vahvimmalla näytteellä mittaustulos on noin 260 mg/kg. Tuloksissa on eroa laimennosten välillä. Laimein eli 10-kertainen laimennos sisältää laimennettua näytettä huomattavasti vähemmän kuin vahvin 3-kertainen laimennos. On mahdollista, että

näyte on esimerkiksi liuennut ksyleeniin epätasaisemmin erilaisella laimennos-
suhteella. Normaalisti rinnakkaisissa mittauksissa tuloksissa voidaan havaita
pieniä vaihtelua, mutta ei 30 mg/kg suuruusluokan vaihtelua. Kuvassa 5 on toi-
sen laimennossarjan kuvaaja, jossa ero laimennosten välillä on pienempi kuin
kuvan 4 kuvaajassa.



Kuva 5. Toiselle laimennossarjalle tehty kuvaaja.

Kuvassa 5 on esitetty kuvaaja toisen laimennossarjan mittaustuloksille. Mittaus-
tulokset pysyivät samansuuruisina eri laimennosten välillä. Tarkat tulokset lai-
mennossarjalle on esitetty liitteessä 8. Mittaustuloksissa on pieniä eroja keske-
nään, mutta laimennoskertoimella ei ole selvää vaikutusta saatavaan mittaustu-
lokseen. Rinnakkaisetkin mittaustulokset sisältävät aina pienen epävarmuuste-
kijän, ja tuloksissa on havaittavissa usein pieniä vaihtelua. Tähän vaikuttaa
näytteen antamat counts-arvot, joiden kautta laite suhteuttaa laimennoksen typ-
pipitoisuuden. Laimennossarjan 2 näytteiden counts-arvot sijoittuvat muita lai-
mennossarjoja enemmän kalibrintisuoran keskialueelle, mikä voi vaikuttaa tu-
lostien tarkkuuteen. Laimennoksia tehdessä saatava tulos pyritään sijoittamaan
kalibrintisuoran keskialueelle, jotta saatava tulos on luotettavampi. Tarkkuus
pienenee mentäessä kalibrintisuoran ala- tai yläosaan. Laimennossarjoista
selvästi suurimmat erot omaava on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Kolmannelle laimennossarjalle tehty kuvaaja.

Kolmannen laimennossarjan (kuva 6) mittaustuloksissa on suurin vaihtelu mitatuista laimennossarjoista. Vahvimpien laimennosten typpipitoisuudeksi saatiin noin 600 mg/kg, kun taas laimeimmat näytteet olivat pitoisuuksiltaan 690 mg/kg ympärillä. Kuvan 6 laimennossarjassa laimennoskerroimella on selvä ero saatavaan tulokseen.

Laimennossarjoista nähdään, että pienempi näytepitoisuus laimennoksessa antaa suuremman mittaustuloksen. Tätä vastaava tilanne nähdään kuvissa 5 ja 7. Vahvimmat laimennokset, joilla on suhteessa pienempi mittaustulos, sijoittuvat kalibrointisuoran yläosaan lähelle maksimiarvoa. Sijoittuminen kalibrointisuoralla voi aiheuttaa tuloksen väärentymistä ja epäluotettavuutta.

Näiden laimennossarjojen pohjalta voidaan todeta, että laimennoskerroin vaikuttaa saatavaan tulokseen. Suurin vaikutus lienee laitteen antamien counts-arvot eli sijoittuminen kalibrointialueelle. Analyyseissa pyritään aina saamaan näytteen counts-arvot kalibrointisuoran keskialueelle. Laimennossarjojen näytteet mitattiin vaakatyppianalysointilaitteella suoralla, jonka kalibrointialue on 5–100 mg/kg, joka vastaa counts-arvoja noin 4 000 000–91 000 000. Kuvan 5 laimennossarjan vahvin liuos (liite 5.) menee hieman yli kalibrointisuoran counts-

arvojen, mutta se huomioidaan silti tulosten käsittelyssä samankaltaisuutensa vuoksi. Kuvan 6 kaikki laimennokset osuvat kalibrointialueen keskelle, eikä mittaustuloksissa näy vastaavaa heittelyä kuin kuvien 5 tai 7 tuloksissa. Näytteitä valmistaessa tulisi huolehtia, että laimennoksen arvot ovat kalibrointisuoran keskialueella. Tähän ei toki aina ole mahdollista tähdätä esimerkiksi pienten typpipitoisuuksien kanssa. Näytteitä, joissa typpipitoisuus on alhainen, joudutaan harvoin edes laimentamaan analyyseja varten.

Laimennossarjojen pohjalta voidaan todeta, että näytevahvuuden kasvaessa eli laimennuskertoimen pienetessä myös mittaustulos pienenee. Tähän voi vaikuttaa muun muassa näytteen epätasainen palaminen polttoputkessa. Näyte ei välttämättä pala täydellisesti sen ollessa liian vahvaa, vaan osa näytteestä jää palamatta ja väärentää täten mittaustulosta. Näytteen liukeneminen ksyleeniin voi myös huonontua vahvemmissa näytteissä, sillä näytteiden liukeneminen ksyleeniin on vaihtelevaa. Lähtökohtaisesti näytteet kuitenkin liukenevat tasaisesti liuottimeen eli ksyleeniin. Epätasainen koostumus kuitenkin aiheuttaa vaihtelevuutta ja mittausepävarmuutta tuloksiin. Myös liian laimea näyte voi antaa väärentävän tuloksen, sillä arvot ovat liian lähellä määritysrajoja. Laimennoksia tehdessä tulisikin kiinnittää huomiota juuri sopiviin counts-arvoihin.

Mittaustuloksien virhelähteitä on monia. Itse tulosten mittausepävarmuutta ei tämän opinnäytetyön puitteissa ole tarpeellista tarkastella. Laitteet itsessään tuottavat jonkinlaisen mittausepävarmuuden lähteen, minkä lisäksi vaihtelevat olosuhteet, kuten ilmanpaine tai lämpötila voivat aiheuttaa virhettä. Myös laimentaminen aiheuttaa aina epävarmuutta saatavaan tulokseen. Itse laimennokseen vaikuttaa käytettyjen laitteiden tai välineiden muodostamat virheet. Näytteitä laimentamalla mittapullo sekä käytetty vaaka ovat laimennoksen epävarmuustekijöitä. Näiden muuttujien aikaansaamaa virhettä voidaan arvioida kaavan 5 avulla (17).

$$\sqrt{(V_e)^2 + (M_e)^2} = e\% \quad (5)$$

V_e , tilavuuden suhteellinen epävarmuus eli mittapullon epävarmuus yhdistettynä pullon täyttämiseen liittyvään epävarmuuteen

M_e massan suhteellinen epävarmuus eli standardiepävarmuus jaettuna punnituulla massalla

$e\%$, suhteellinen epävarmuus prosenttina

Laimennokset valmistettiin pääsääntöisesti 5 tai 10 millilitran mittapulloon, joiden kummankin ilmoitettu mittausepävarmuus on $\pm 0,004$ ml. Näytettä punnittiin mittapulloon gramman molemmin puolin analyysivaa'alla, jolle yhdelle grammalle ilmoitettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla on $\pm 0,000176$ grammaa. Punnitustulos kirjataan ylös neljän desimaalin tarkkuudella. Lasketaan kaavaan 5 tarvittavat epävarmuustekijät eri muuttujista taulukossa 7. Teoreettinen epävarmuusprosentti lasketaan näytteelle, jota teoreettisesti punnittiin gramma viiden milliin mittapulloon.

Taulukko 7. Laimentamiseen vaikuttavat epävarmuustekijät laskettuna suhteelliseksi epävarmuusprosentiksi.

Suure	Mitattu arvo	Standardiepävarmuus u	Suhteellinen epävarmuus (%)
M_e	1,0000 g	$\frac{\pm 0,000176 \text{ ml}}{2} = 0,00088 \text{ ml}$	$\frac{0,00088}{1} \times 100 = 0,0088$
V_e	5,00 ml	$\sqrt{(0,017)^2 + (0,0016)^2} = 0,017 \text{ ml}$	$\frac{0,017}{5,00} \times 100 = 0,34$

Massan standardiepävarmuuden tuloksessa laskettu epävarmuustekijä mittapullon tilavuudelle $\frac{\pm 0,004 \text{ ml}}{\sqrt{6}} = 0,0016 \text{ ml}$ sekä mittapullon täyttämisestä aiheutunut otoskeskihajonta 0,017 ml, jonka laskemiseen käytetyt tarkemmat arvot löytyvät liitteestä 9.

Mittapullon epävarmuutta huomioidessa tarkastellaan niin valmistajan ilmoittamaa mittausepävarmuutta kuin myös mittapullon täyttämisen epävarmuutta. Mittapullo täytettiin kymmenen kertaa vedellä, jotta tuloksista saatiin laskettua täyttämiseen liittyvä otoskeskihajonta. Tulokset yhdistetään toisiinsa, jotta saa-

daan suhteellinen epävarmuus mittapulloa koskien. Mittapullolle valmistajan ilmoittama mittausepävarmuus oli $\pm 0,004$ ml. Mittapullon täyttämistä saatiin otoskeskihajonnaksi 0,017 ml.

Vaa'an ilmoittama mittausepävarmuus on ilmoitettu 95 %:n luottamustasolla, jolloin ilmoitettu arvo jaetaan kahdella. Tällöin saadaan standardiepävarmuus vaa'alle. Punnittu määrä oli yhden gramman, joten se ei muuta epävarmuusarvoa. Tilavuuden mittausepävarmuus sekä vaa'an mittausepävarmuus ynnätään yhteen ja saatava tulos on laimentamisen aiheuttama suhteellinen epävarmuus prosentteina.

$$\sqrt{(0,34)^2 + (0,0088)^2} = 0,3401 \sim 0,34 \%$$

Laimentamisen aiheuttama virhe on hyvin pieni 0,3 % eli alle puolen prosentin. Jos näytettä punnittaisiin gramma esimerkiksi kymmeneen millilitraan, muuttuu suhteellinen epävarmuus vielä pienemmäksi. Yhdistetystä standardiepävarmuudesta voidaan laskea laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolle kertomalla saatu prosentti kattavuuskertoimella kaksi. Laajennetuksi mittausepävarmuudeksi saadaan täten 0,7 %. Laimentamisen aiheuttama epävarmuus jää joka tapauksessa hyvin pieneksi, sillä myös laajennettu mittausepävarmuus on huomattavasti alle prosentin. Tämän suuruisella virheellä ei ole lopulliseen tulokseen paljoa vaikutusta muiden virhetekijöiden rinnalla. Vaa'an mittausepävarmuus olisi käytännössä enintään $\pm 0,0002$ grammaa kohden, mikä on hyvin pieni arvo, kun huomioidaan ympäristön muut mahdolliset virhetekijät punnitustuloksen vaihtelun suhteen. Myös vertaillen mittapullon sekä vaa'an aiheuttamaa virhettä voidaan todeta, että mittapullon virhe merkittävämpi virheentuoja.

Tuloksissa esiintyy satunnaista vaihtelua myös silloin kun olosuhteet ja näyte pysyvät samana. Tätä tukee toistettavuus- sekä uusittavuuskokeista saadut tulokset. Näyte voi olla epätasalaatuista, jolloin siitä tulee analysoitavaksi erilainen näyte, vaikka käytännössä näyte on täysin samaa. Analyysilaitte aiheuttaa

tuloksiin myös pientä hajontaa, sillä analyysit eivät toista aina toisiaan täydellisesti. Laitteen tuomaa hajontaa tasataan sillä, että mittaustulos ilmoitetaan kahden tai kolmen rinnakkaisen mittauksen keskiarvona.

Punnitustulos vaikuttaa siihen, minkä lopullisen pitoisuuden analyysilaitte ilmoittaa laimennetulle näytteelle, sillä laite laskee todellisen typpipitoisuuden syötettyjen tietojen mukaan. Väärin kirjattu tai punnittu punnitustulos on siis myös analyyseissa virhelähteenä. Virhelähteitä on kuitenkin monia ja kun puhutaan manuaalisesta työnteosta, on myös näppäily- tai kirjoitusvirhe mahdollinen tuloksiin vaikuttava tekijä. Tulokset ja syötetyt tiedot ovat toki tarkastettavissa, mikäli on epäilystä esimerkiksi näppäilyvirheestä.

Virhelähteitä on niin monia, että laimentamisen aiheuttama virhe ei ole kovin merkittävä. On hyvä huomioida erilaiset virhelähteet, mutta merkittävämpänä tekijänä mittausepävarmuudelle on analyysilaitteiden aiheuttama epävarmuus sekä tulosten vaihtelevuus. Joissakin säilötyissä näytteissä kokonaistyyppipitoisuus vaihteli paljon aiemman mittaustuloksen ja opinnäytetyön mittauksissa tehtyjen tulosten välillä (näytteet 8–11). Ero oli jopa 10 mg/kg, vaikka näyte oli täsmälleen sama kuin aiemmin mitattu. Voi siis olla, että myös näytteen säilyttäminen vaikuttaa tulokseen näytteen koostumuksen muuttuessa ajan myötä.

6 Johtopäätökset

Opinnäytetyön tavoitteena oli vertailla eri menetelmien toimivuutta erilaisten näytematriisien ja kokonaistyyppipitoisuuksien omaavien näytteiden kanssa. Saatujen mittaustulosten pohjalta pystytään arvioimaan menetelmien toimivuutta erilaisilla näytetyypeillä. Menetelmästä ja laitteesta riippuen mittaustuloksissa on eroavaisuuksia, eikä laitteiden antamille eroille ole yksiselitteistä syytä. Laimentaminen aiheuttaa useamman virhelähteen, kuin näytteen suoraan analysointi. Laimentaminen ei kuitenkaan itsessään väärennä tulosta huomattavasti, silloin kun näytteen pitoisuus on kalibrintisuoran keskialueella.

T-testien tuloksista nähdään tuloksissa pääsääntöisesti olevan eroa keskenään. Vertailumateriaali jää vähäiseksi, kun huomioidaan laitteiden määrittämissä mittayksiköt. Kaikkia tuloksia ei voida yksiselitteisesti vertailla keskenään ja vetää suoraa johtopäätöstä, mikä toimii ja mikä ei, vaan tulokseen vaikuttaa aina useampi tekijä. Laitekohtaisia virhearvioita on helpompi muodostaa esimerkiksi toistettavuus- ja uusittavuuskokeiden avulla sekä rinnakkaisia tuloksia seuraamalla. Rinnakkaisissa tuloksissa on myös pientä vaihtelua, vaikka analysoitava näyte on täysin sama.

Tuloksista voidaan päätellä, ettei ASTM D4629 sovellu menetelmänä paksumille näytteille eikä sitä tule käyttää niiden analysoinnissa, niin kuin menetelmän ohjeissa sanotaan. Pystytyypianalysointilaitteen eli menetelmää D4629 käyttävän laitteen suositeltu mitta-alue on 0,3–100 mg/kg. Kun pystytyypianalysointilaitteella mitattiin näytteitä, joiden pitoisuus oli yli 100 mg/kg, antoi laite huomattavasti kahden muun laitteen tuloksista eroavan arvon. Tämä ohjaa käyttämään laitetta pienemmillä ja hienojakoisimmilla näytteillä.

Toistettavuus- ja uusittavuuskokeiden tulokset puoltavat sitä, että menetelmät sopivat nimenomaan menetelmälle suunnatulle joko pienemmille tai suuremmille pitoisuuksille. Näytteille laskettuja suhteellisia keskihajontoja tarkastellessa voidaan huomata, että suuremmille pitoisuuksille tarkoitettua menetelmää D5762 käyttävät laitteet antavat pienemmille pitoisuuksille suuremman suhteellisen keskihajonnan kuin suuremmille. Taas pienemmille pitoisuuksille soveltuva menetelmä D4629 antaa pienempien pitoisuuksien näytteille pienemmän suhteellisen keskihajonnan, kuin näytteille, joissa on suurempi kokonaistyyppipitoisuus. Tämä huomio puoltaa sitä, että menetelmällä ja käytettävällä laitteella on vaikutusta tuloksen tarkkuuteen.

Saataviin mittaustuloksiin vaikuttaa laimentaminen, mutta myös näytteen pieni määrä (20–30 mg). Laimennoksen on syytä asettaa käytettävän kalibrointisuoran keskialueelle, sillä päihin asettuvissa arvoissa havaittiin enemmän vaihtelua. Pääsääntöisesti näyte sekoittuu liottimeen tasaisesti, vaikka näytteessä

olisi havaittavissa sakkaisuutta. Sakkainen näyte saattaa pipetoitua epätasalaa-
tuisesti, mikä puolestaan voi vaikuttaa saatavan kokonaistyyppipitoisuuden täs-
mällisyyteen. Epätasalaatuinen näyte haittaa analyysia niin laimentaessa, kuin
kvartsikippoon punnitessa ja siitä analysoitaessa sekä näytteen palaessa poltto-
putkessa.

Höyrystin voisi olla hyvä lisä pienten pitoisuuksien mittausta varten, sillä sen an-
tammat tulokset olivat tasaisia ja se on määritysrajaltaan alhaisin analyysimene-
telmä. Toisaalta puhutaan pienistä, desimaalin tarkoista pitoisuuksista, jolloin
tulosten vaihtelevuus on muutenkin herkästi suurempaa. Höyrystimen määritys-
raja on vain 0,1 mg/kg alhaisempi kuin pystytyppianalyssaattorin. Toisaalta tu-
lostta ei voida pitää luotettavana, jos se alittaa määritysrajan. Yhden desimaalin
ero on pieni, ja sen suuruusluokan vaihtelua voi näkyä myös näytteiden rinnak-
kaisissa tuloksissa. Merkitsevämpää on suurempien pitoisuuksien vaihtelu,
jossa voidaan puhua jo muutaman kymmenen mg/kg eroista saman näytteen
sisällä käytetystä laitteesta riippuen. Höyrystimen mittaustulosta vastaava tulos
on mahdollista mitata pystytyppianalyssaattorilla, minkä vuoksi höyrystin ei ole
vakiokäytössä. Lisäksi höyrystimen käyttöön sopivan moduulin asentaminen
veisi turhaa aikaa muilta analyyseilta. Höyrystimellä ei myöskään voida analy-
soida kaikkia pieniä pitoisuuksia, sillä se vaatii analyysimenetelmänä näytteeltä
alle 420 °C:n kiehumispisteen. Muilla laitteilla ei ole vastaavaa vaatimusta näyt-
teen ominaisuuksilta. Merkittävintä lienee se, onko yhden desimaalin vaihtelu
tuloksissa liian suurta.

Suurimpia ongelmakohtia opinnäytetyön käytännön osuuteen aiheutui erilaisista
laitevioista, jotka hidastivat ja häiritsivät analyysien tekoa. Opinnäytetyöhön liit-
tyvät näytteet ajettiin samanaikaisesti kuin laboratorioon vakiona tulevat näyt-
teet, jolloin laitteilla analysointia jouduttiin vuorottelemaan. Tuloksia loogisesti
saadaan tällöin vähemmän ja hitaammin kuin ihannetilanteessa. Osa näytteistä
jouduttiin ajamaan useaan kertaan referenssinäytteiden ylitettyä raja-arvot, jol-
loin tuloksia ei voitu pitää luotettavana. Referenssinäytteiden ollessa yli tai ali
laskettujen raja-arvojen useissa peräkkäisissä analyyseissa laite kalibroitiin,
mikä kuluttaa oman aikansa muilta analyyseilta. Laitteille tehdyissä huolloissa

kesti poikkeuksetta pitkään, jolloin laite saattoi olla useita päiviä pois aktiivisesta käytöstä. Laitevika usein siis hidasti tai esti näytteiden analysoimisen jollain aikavälillä kokonaan. Eniten laitevikoja opinnäytetyön aikana oli Antek Multitek typpianalysaattoreissa. Pystytyppianalysaattorin automaattinen näytteesyöttäjä kadotti muun muassa yhteyden laiteohjelmaan ja keskeytti analyysit kesken ajon sattumanvaraisesti. Toisena suurempana ongelmana oli vaakatyppianalysaattori, joka ei muodostanut näytteistä tai referensseistä piikkejä detektorilta. Näytteitä ei voitu ajaa vaakatyppianalysaattorilla ollenkaan vian ilmettyä ja tämän vuoksi osa vaakatyppianalysaattorille suunnitelluista mittauksista jäi kokonaan tekemättä.

Opinnäytetyön pohjalta voisi suorittaa vielä puuttuvia mittauksia, kuten uusittavuuskokeet vaakatyppianalysaattorin osalta. Näin uusittavuuskokeiden tuloksia voisi verrata keskenään kaikkien kolmen laitteen osalta. Xplorer-analysaattorin kiinteäsyötön antamia mittaustuloksia voisi verrata suhteessa punnittuun näytemäärään. Normaalisti näytettä punnitaan noin 20–30 milligrammaa per kvartsi-kuppi. On mahdollista, että tuloksen epävarmuutta lisäisi suurempi esimerkiksi 40–50 mg näytemäärä. Tällöin näyte ei välttämättä pala kokonaan polttoputkessa analysoitavaksi ja väärentää saatavaa mittaustulosta. Menetelmän epävarmuustekijöitä voitaisiin esimerkiksi tämän avulla kartoittaa paremmin, sillä punnitustulokset ovat vaihtelevia, vaikka alittavatkin 40 milligramman punnitusrajan.

Laitteiden antamista tuloksista voisi laskea mittausepävarmuuden, jonka pohjalta on mahdollista muodostaa näkemys siitä, paljonko tuloksissa voi olla vaihtelua. Mittausepävarmuuden avulla voidaan luoda jokin lukuarvo, joka kuvaa tulosten mahdollista vaihtelua. Yksiselitteistä ja tarkkaa arvoa vaihtelulle on vaikea muodostaa, sillä tulosten vaihteluun vaikuttaa useampi muuttuva tekijä, jolloin vaihtelun määrä riippuu näytteestä. Tietyn lukuarvon sijaan voisi laskea jonkun prosentin, jonka sisällä tuloksissa esiintyy vaihtelua.

Opinnäytetyön käytännön osuudesta saaduista mittaustuloksista voidaan tehdä suuntaa antavia päätelmiä, mitkä näytetyypit soveltuvat millekin analyysilaitteelle ja -menetelmälle analysoitavaksi. Tarkempia johtopäätöksiä varten olisi syytä suorittaa puuttuvia mittauksia vertailumateriaaliksi eri laitteiden välille. Analyyseja suoritettaessa on syytä huomioida näytematriisi sekä oletettu tyypipitoisuus. Kaikki laitteet toimivat niille suunnatuissa analyysitarkoituksissa, mutta laitteiden välisissä tuloksissa havaitaan selkeitä eroja eri laitteiden välillä. Laitteiden kalibroitalueissa on suuria eroja, jotka vaikuttavat tuloksen luotettavuuteen ja näytteen analysointitapaan. Erilaisilla kalibroitalueilla voitaisiin pyrkiä vaikuttamaan saatavan tuloksen tarkkuuteen. Laitteiden antamien mittaustuloksien epävarmuutta voidaan arvioida tehtyjen kokeiden pohjalta. Toistettavuus- ja uusittavuuskokeet antoivat käsitystä siitä, että millaisia pitoisuuksia milläkin laitteella olisi hyödyllistä ajaa. Menetelmät antavat hyvän ohjeen siitä, millaista näytematriisia ja tyypipitoisuutta kyseisellä menetelmällä analysoitaessa tulisi suosia.

Lähteet

- 1 Tietoa meistä. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <<https://www.neste.fi/konserni/tietoa-meista/strategia/muutosmatkamme>>. Luettu 11.5.2022.
- 2 Vastuullisuus Nesteellä. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <<https://www.neste.fi/konserni/vastuullisuus/vastuullisuus-nesteella>>. Luettu 26.4.2022.
- 3 Total Nitrogen. Verkkoaineisto. Trace Elementar Instruments. <<https://www.teinstruments.com/applications/knowledge-base/#hfaq-post-458>>. Luettu 29.4.2022.
- 4 ASTM D, E and F regulations. Verkkoaineisto. Jordi Labs. <<https://jordilabs.com/lab-testing/regulatory/astm-regulations/>> Luettu 11.5.2022.
- 5 Understanding the Basic Principles of Nitrogen. Verkkoaineisto. <<http://ctwpaa.org/understanding-the-basic-principles-of-nitrogen/>> Luettu 13.5.2022.
- 6 Maan NIR-analyysi. 16.3.2020. Verkkoaineisto. Eurofins. < <https://cdnmedia.eurofins.com/european-east/media/2853731/maan-nir-analyysityppi.pdf> > Luettu 16.5.2022.
- 7 Nitrogen removal from ois: Review. 2017. Verkkoaineisto. Energy Fuels. <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>> Luettu 12.5.2022.
- 8 MultiTek Operation Manual, Revision g. 2018. PDF-tiedosto. Laittevalmistajan laitemanuaali.
- 9 User Manual XPLOER-NS, DOC0100100. 2014. PDF-tiedosto. Laittevalmistajan laitemanuaali. Trace Elementar Instruments.
- 10 Protein methods: Kjeldahl, Dumas or NIR analysis? Verkkoaineisto. FOSS analytics. <<https://www.fossanalytics.com/en/news-articles/lab/protein-methods-kjeldahl-dumas-or-nir-analysis>> Luettu 3.5.2022.
- 11 Raakaproteiinin määrittäminen elintarvikkeesta. Verkkoaineisto. Opetushallitus. <http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit_proteiinit.html> Luettu 13.5.2022.
- 12 Brown Ring Test Complex and Procedure. Verkkoaineisto. Aakash. <<https://www.aakash.ac.in/important-concepts/chemistry/brown-ring>>

Näytteiden mittaustulokset

Taulukkoon 1 on koottu kaikista 64 näytteestä saadut mittaustulokset käytetyillä kolmella laitteella.

Taulukko 1. Opinnäytetyötä varten analysoitujen näytteiden mittaustulokset.

Näyttenumero	Näytetyyppi	XPLORER TN/TS ASTMD5762 (mg/kg)	Vaakasyöttö Antek MultiTek ASTMD5762 mg/kg (*mg/l)	Pystysyöttö Antek Multi- Tek ASTMD4629 mg/kg (*mg/l)
Mittausalue		2–1000 mg/kg	40–1000mg/kg	0,4–100 mg/kg
1	Hydrotreated product	265,2	315,1	-
2	Hydrotreated product	75,1	76,1	67,3
3	Hydrotreated product	77,6	80,0	73,3
4	Hydrotreated product	37,0	35,1	34,8*
5	Hydrotreated product	34,6	32,7	33,8*
6	Hydrotreated product	10,6	10,2	7,1*
7	Feed	150,9	160,6	-
8	Hydrotreated product	27,8	25,0	26,7*
9	Hydrotreated product	29,3	26,9	27,3*
10	Hydrotreated product	31,2	29,2	29,0*
11	Hydrotreated product	33,0	36,7	31,7*
12	Hydrotreated product	29,3	28,9	29,9*
13	Feed	174,6	184,9	142,9
14	Feed	205,6	223,5	-
15	Feed	238,5	257,8	-
16	Feed	157,2	162,4	130,1
17	Feed	175,7	201,8	132,1
18	Feed	254,7	276,2	-
19	Feed	186,1	199,4	-
20	Feed	488,7	436,4	-
21	Hydrotreated product	0,5	0,4*	0,5*
22	Hydrotreated product	0,4	0,4*	0,3*
23	Hydrotreated product	1,0	0,3*	0,3*
24	Hydrotreated product	2,2	1,6	1,5*
25	Hydrotreated product	77,1	75,7	71,1
26	Hydrotreated product	7,5	3,8	3,5*
27	Hydrotreated product	27,7	28,1	24,4
28	Hydrotreated product	121,6	152,1	143,8
29	Hydrotreated product	8,5	5,7	5,1*
30	Hydrotreated product	6,1	4,2	3,9*
31	Hydrotreated product	3,0	1,9	1,9*
32	Hydrotreated product	13,9	9,6	7,6*
33	Hydrotreated product	4,7	3,3	3,1
34	Hydrotreated product	0,6	0,4	0,5*
35	Hydrotreated product	5,8	3,1	3,0*

36	Hydrotreated product	29,4	25,3	26,8
37	Hydrotreated product	29,9	28,0	26,1
38	Hydrotreated product	32,6	26,8	26,8
39	Hydrotreated product	25,2	23,3	22,2
40	Hydrotreated product	18,0	16,8	7,0*
41	Hydrotreated product	11,1	9,0	7,4*
42	Hydrotreated product	5,0	3,4	3,3*
43	Hydrotreated product	59,6	43,0*	49,5
44	Hydrotreated product	31,3	30,9	29,4
45	Hydrotreated product	41,4	42,3	40,9
46	Hydrotreated product	70,5	55,0*	64,7
47	Hydrotreated product bot- tom	108,5	125,3	113,4
48	Hydrotreated product bot- toms	72,0	70,3	67,2
49	Hydrotreated product bot- toms	43,7	46,8	39,8
50	Hydrotreated product bot- toms	175,3	191,9	184,8
51	Hydrotreated product bot- toms	10,2	8,0	7,3
52	Hydrotreated product bot- toms	217,0	235,8	-
53	Hydrotreated product bot- toms	126,3	133,4	125,8
54	Hydrotreated product dis- tillates	4,6	2,8	3,3
55	Hydrotreated product dis- tillates	1,0	0,4	0,7
56	Hydrotreated product dis- tillates	1,1	0,5	0,8
57	Hydrotreated product dis- tillates	1,2	0,5	0,7*
58	Hydrotreated product dis- tillates	5,2	-	4,0*
59	Hydrotreated product dis- tillates	9,1	7,3	6,5*
60	Hydrotreated product dis- tillates	6,0	3,8	4*
61	Hydrotreated product dis- tillates	5,7	3,4	3,3*
62	Hydrotreated product dis- tillates	2,3	1,5	1,9*
63	Hydrotreated product dis- tillates	2,0	1,0	1,2*
64	Hydrotreated product dis- tillates	1,5	0,8	1,1*

Kiinteäsyötön ja vaakasyötön laitteiden t-testit ja materiaalit

Taulukoihin 1–4 on koottu kiinteäsyötön sekä vaakasyötön laitteiden tulokset, joita on käytetty t-testeissä sekä t-testit. Tulokset on koottu kahteen eri taulukon pitoisuusalueen mukaan ja käsitelty kahden eri t-testin avulla.

Taulukko 1. Kiinteäsyötön ja vaakasyötön pienten pitoisuuksien t-testin toteuttamiseen käytetyt tulokset.

Näytenumero	Näytetyyppi	Kiinteäsyöttö ASTMD5762 (mg/kg)	Vaakasyöttö ASTMD5762 (mg/kg)
2	Hydrotreated product	75,1	76,1
3	Hydrotreated product	77,6	80,0
45	Hydrotreated product	41,4	42,3
48	Hydrotreated product bottom	72,0	70,3
49	Hydrotreated product bottom	43,7	46,8

Taulukko 2. Kiinteäsyötön ja vaakasyötön pienille pitoisuuksille tehty t-testi.

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille		
	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	61,96	63,1
Varianssi	318,553	301,195
Havainnot	5	5
Pearsonin korrelaatio	0,994915505	
Arvioitu keskiarvojen ero va	0	4
t Tunnusluvut	-	
	1,383878377	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,11930241	
t-kriittinen yksisuuntainen	2,131846786	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,23860482	p-arvo
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,776445105	

Taulukko 3. Kiinteäsyötön ja vaakasyötön suurten pitoisuuksien t-testin toteuttamiseen käytetyt tulokset.

Näytenu- mero	Näytetyyppi	Kiinteäsyöttö ASTMD5762 (mg/kg)	Vaakasyöttö ASTMD5762 (mg/kg)
1	Hydrotreated product	265,2	315,1
7	Feed	150,9	160,6
13	Feed	174,6	184,9
14	Feed	205,6	223,5
15	Feed	238,5	257,8
16	Feed	157,2	162,4
17	Feed	175,7	201,8
18	Feed	254,7	276,2
19	Feed	186,1	199,4
20	Feed	488,7	436,4
28	Hydrotreated product	121,6	152,1
47	Hydrotreated product bot- tom	108,5	125,3
50	Hydrotreated product bot- tom	175,3	191,9
52	Hydrotreated product bot- tom	217,0	235,8
53	Hydrotreated product bot- tom	126,3	133,4

Taulukko 4. Kiinteäsyötön ja vaakasyötön suurille pitoisuuksille tehty t-testi.

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille		
	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	203,06	217,1066667
Varianssi	8463,219714	6521,283524
Havainnot	15	15
Pearsonin korrelaatio	0,977747145	
Arvioitu keskiarvojen ero va	0	14
t Tunnusluvut	-2,544834472	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,011675049	p-arvo
t-kriittinen yksisuuntainen	1,761310136	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,023350099	p-arvo
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,144786688	

Kiinteäsyötön ja pystysyötön laitteiden t-testit ja materiaalit

Taulukoihin 1–4 on koottu kiinteäsyötön sekä pystysyötön laitteiden tulokset, joita on käytetty t-testeissä sekä t-testit. Tulokset on koottu kahteen eri taulukon pitoisuusalueen mukaan ja käsitelty kahden eri t-testin avulla.

Taulukko 1. Kiinteäsyötön ja pystysyötön pienten pitoisuuksien t-testin toteuttamiseen käytetyt tulokset.

Näytenu- mero	Näytetyyppi	Kiinteäsyöttö ASTMD5762 (mg/kg)	Pystysyöttö ASTMD4629 mg/kg
27	Hydrotreated product	27,7	24,4
33	Hydrotreated product	4,7	3,1
36	Hydrotreated product	29,4	26,8
37	Hydrotreated product	29,9	26,1
38	Hydrotreated product	32,6	26,8
39	Hydrotreated product	25,2	22,2
43	Hydrotreated product	59,6	49,5
44	Hydrotreated product	31,3	29,4
45	Hydrotreated product	41,4	40,9
49	Hydrotreated product bot- tom	43,7	39,8
51	Hydrotreated product bot- tom	10,2	7,3
54	Hydrotreated product bot- tom	4,6	3,3

Taulukko 2. Kiinteäsyötön ja pystysyötön pienille pitoisuuksille tehty t-testi.

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille		
	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	28,35833333	24,966667
Varianssi	261,4462879	215,55697
Havainnot	12	12
Pearsonin korrelaatio	0,991174708	
Arvioitu keskiarvojen ero va	0	11
t Tunnusluvut	4,6432691	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,000356422	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,795884819	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,000712843	p-arvo
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,20098516	

Taulukko 3. Kiinteäsyötön ja pystysyötön suurten pitoisuuksien t-testin toteuttamiseen käytetyt tulokset.

Näytenu- mero	Näytetyyppi	Kiinteäsyöttö ASTMD5762 (mg/kg)	Pystysyöttö ASTMD4629 (mg/kg)
13	Feed	174,6	142,9
16	Feed	157,2	130,1
17	Feed	175,7	132,1
28	Hydrotreated product	121,6	143,8
47	Hydrotreated product bot- tom	108,5	113,4
50	Hydrotreated product bot- tom	175,3	184,8
53	Hydrotreated product bot- tom	126,3	125,8

Taulukko 4. Kiinteäsyötön ja pystysyötön suurille pitoisuuksille tehty t-testi.

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille		
	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	148,4571429	138,9857
Varianssi	838,5695238	515,3848
Havainnot	7	7
Pearsonin korrelaatio	0,570937671	
Arvioitu keskiarvojen ero va	0	6
t Tunnusluvut	1,020249962	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,173485879	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,943180281	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,346971758	p-arvo
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,446911851	

Vaakasyötön ja pystysyötön laitteiden t-testit ja materiaalit

Taulukoihin 1–4 on koottu vaakasyötön sekä pystysyötön laitteiden tulokset, joita on käytetty t-testeissä sekä t-testit. Tulokset on koottu kahteen eri taulukon pitoisuusalueen mukaan ja käsitelty kahden eri t-testin avulla.

Taulukko 1. Vaakasyötön ja pystysyötön pienten pitoisuuksien t-testin toteuttamiseen käytetyt tulokset.

Näytenu- mero	Näytetyyppi	Vaakasyöttö ASTMD5762 (mg/kg)	Pystysyöttö ASTMD4629 (mg/kg)
2	Hydrotreated product	76,1	67,3
3	Hydrotreated product	80,0	73,3
25	Hydrotreated product	75,7	71,1
45	Hydrotreated product	42,3	40,9
48	Hydrotreated product bot- tom	70,3	67,2
49	Hydrotreated product bot- tom	46,8	39,8

Taulukko 2. Vaakasyötön ja pystysyötön pienille pitoisuuksille tehty t-testi.

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille		
	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	65,2	59,93333
Varianssi	267,416	235,6107
Havainnot	6	6
Pearsonin korrelaatio	0,987012141	
Arvioitu keskiarvojen ero va	0	5
t Tunnusluvut	4,70229765	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,002663078	
t-kriittinen yksisuuntai- nen	2,015048373	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,005326155	p-arvo
t-kriittinen kaksisuuntai- nen	2,570581836	

Taulukko 3. Vaakasyötön ja pystysyötön suurten pitoisuuksien t-testin toteuttamiseen käytetyt tulokset.

Näytenu- mero	Näytetyyppi	Pystysyöttö ASTMD5762 (mg/kg)	Vaakasyöttö ASTMD4629 (mg/kg)
13	Feed	184,9	142,9
16	Feed	162,4	130,1
17	Feed	201,8	132,1
28	Hydrotreated product	152,1	143,8
47	Hydrotreated product bot- tom	125,3	113,4
50	Hydrotreated product bot- tom	191,9	184,8
53	Hydrotreated product bot- tom	133,4	125,8

Taulukko 4. Vaakasyötön ja pystysyötön suurille pitoisuuksille tehty t-testi.

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille		
	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	164,5428571	138,9857
Varianssi	870,0361905	515,3848
Havainnot	7	7
Pearsonin korrelaatio	0,609870839	
Arvioitu keskiarvojen ero va	0	6
t Tunnusluvut	2,835569221	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,014869717	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,943180281	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,029739433	p- arvo
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,446911851	

Toistettavuuskokeiden mittaustulokset

Taulukossa 1 on esitetty toistettavuuskokeista saadut tulokset. Jokaisesta näytteestä on kirjattu pystyryiveittäin kymmenen rinnakkaisen näytteen mittaustulokset. Keltaisella on merkitty poikkeavat mittaustulokset, jotka kuitenkin otettiin mukaan laskuihin.

Taulukko 1. Toistettavuuskokeiden tarkat mittaustulokset sekä näytteiden näytetyypit.

	Näyte A	Näyte B	Näyte C	Näyte C	Näyte B	Näyte D	Näyte E
	Hydrotreated product	Hydrotreated product	Hydrotreated product	Hydrotreated product distillates	Hydrotreated product distillates	Hydrotreated product bottom	Hydrotreated product
analyysilaitte	XPLORER TN/TS	XPLORER TN/TS	Höyrystin	Pystysyöttö Antek	Vaakasyöttö Antek	Pystysyöttö Antek	Pystysyöttö Antek
ASTM	D5762	D5762	D4629	D4629	D5762	D4629	D4629
Yksikkö	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/l
	47,93	279,73	0,77	0,97	315,86	118,43	6,74
	47,79	282,29	0,77	0,86	321,24	115,88	6,80
	47,98	283,24	0,77	0,75	329,85	116,84	6,78
	48,04	282,07	0,77	0,86	328,35	115,39	6,78
	43,37	280,68	0,77	0,92	270,49	114,01	6,74
	48,58	280,32	0,75	0,91	312,37	114,13	6,66
	48,30	282,97	0,76	1,00	296,55	108,55	6,66
	46,47	278,74	0,81	0,67	296,70	112,27	6,71
	47,79	279,29	0,75	0,77	291,10	110,53	6,68
	47,29	279,50	0,75	0,78	284,35	114,20	6,63
keskiarvo	47,35	280,88	0,77	0,85	304,69	114,02	6,72
keskihajonta	1,51	1,63	0,02	0,10	19,86	2,94	0,06
RSD(%)=$s/\bar{x} \cdot 100$ %	3,20	0,58	2,30	12,35	6,52	2,58	0,89
	jos ei huomioida poikkeavaa arvoa, niin RSD(%) on 1,28.		jos ei huomioida poikkeavaa arvoa, niin RSD(%) on 1,30.				

Uusittavuuskokeiden mittaustulokset

Taulukoissa 1–2 on esitetty uusittavuuskokeista saadut mittaustulokset. Taulukossa 1 on Xplorer-analysaattorilla kiinteään syötön näytteensyöttömenetelmällä saadut mittaustulokset. Taulukossa 2 on Antek Multitek pystytyppianalysaattorilla tehtyjen uusittavuuskokeiden mittaustulokset.

Taulukko 1. TE XPLOERER TN-analysaattorilla tehtyjen uusittavuuskokeiden mittaustulokset.

päivämäärä	Näyte O (mg/kg)	Näyte P (mg/kg)	Näyte R (mg/kg)	Näyte S (mg/kg)
	Hydrotreated product	Hydrotreated product	Hydrotreated product bottom	Hydrotreated product
21.4.2022	26,82	5,19	547,82	103,04
21.4.2022	26,96	5,81	548,56	101,91
21.4.2022	23,83	5,21	566,94	102,62
25.4.2022	27,64	5,35	573,95	104,64
25.4.2022	27,43	5,24	576,21	105,35
25.4.2022	27,71	5,55	565,80	104,87
27.4.2022	27,53	5,56	550,78	101,51
27.4.2022	27,00	5,29	551,43	101,87
27.4.2022	26,90	5,16	546,81	100,39
28.4.2022	27,51	5,28	555,72	103,16
28.4.2022	27,31	5,08	561,74	102,44
28.4.2022	26,91	5,20	562,56	102,11
keskiarvo	26,96	5,33	559,03	102,83
keskihajonta	1,04	0,21	10,30	1,48
RSD(%)=s / \bar{x} · 100 %	3,84	3,95	1,84	1,44

Taulukko 2. Antek MultiTek pystytyppianalysaattorilla tehtyjen uusittavuuskokeiden mittaustulokset.

päivämäärä	Näyte V (mg/kg)	Näyte P (mg/l)	Näyte T (mg/kg)
	Hydrotreated product bot- tom	Hydrotreated product	Hydrotreated product bottom
4.5.2022		3,90	
4.5.2022		3,74	
4.5.2022		3,8	
5.5.2022		3,72	
5.5.2022		3,66	
5.5.2022		3,67	
11.5.2022		3,79	
11.5.2022		3,74	
11.5.2022		3,91	
12.5.2022	40,33	3,97	120,49
12.5.2022	42,07	3,82	121,41
12.5.2022	42,47	3,86	121,88
16.5.2022	43,85		135,83
16.5.2022	43,12		133,04
16.5.2022	44,07		135,63
18.5.2022	40,46		130,30
18.5.2022	39,39		124,91
18.5.2022	40,33		127,91
19.5.2022	42,46		134,19
19.5.2022	39,62		133,95
19.5.2022	42,07		131,15
keskiarvo	41,69	3,80	129,22
keskihajonta	1,61	0,10	5,74
RSD(%)=s / \bar{x} · 100 %	3,87	2,57	4,44
		yksikössä mg/l	

Saantokokeiden mittaustulokset

Saantokokeet mitattiin pystytyppi- sekä Xplorer-analyssaattorilla. Saantokokeiden tulokset on esitetty taulukoissa 1–2.

Taulukko 1. Pystytyppianalyssaattorilla saatujen saantokokeiden tulokset sekä malliaineiden mittaustulos.

Näyte (Oili)	Pitoisuus (mg/kg)	Pitoisuus +0,1 ml lisäyksellä (mg/kg)	Pitoisuus +0,2 ml lisäyksellä (mg/kg)
15569161	40,49	43,97	45,65
15380189	26,71	28,32	32,32
N-methyl palmitamide	119,68		
N-isobutyl palmitamide	124,67		

Taulukko 2. XPLOMER-analyssaattorilla saatujen saantokokeiden tulokset sekä malliaineiden mittaustulos.

Näyte (Oili)	Pitoisuus (mg/kg)	Pitoisuus +0,1 ml lisäyksellä (mg/kg)	Pitoisuus +0,2 ml lisäyksellä (mg/kg)
15569161	44,26	48,10	51,78
15380189	27,43	32,33	37,08
N-methyl palmitamide	ei voida mitata		
N-isobutyl palmitamide	ei voida mitata		

Laimennossarjojen mittaustulokset

Laimennosten aiheuttamaa vaihtelua tutkittiin laimennossarjojen avulla. Laimennoksista muodostettiin kuvaajat taulukossa 1 näkyvien laimennoksien ja saadun tyypipitoisuuden suhteen kullekin näytteelle. Laimennossarjoissa käytetyt näytteet edustavat näytetyypiltään näytteen 1 ja 2 osalta "feed" sekä 3 näytteen osalta "hydrotreated product bottom" kategoriaa. Keltaisella merkitty counts-arvo on kalibroitisuoran ulkopuolelle tuleva arvo.

Taulukko 1. Laimennossarjojen tarkat laimennoskertoimet, saatu kokonaistyyppipitoisuus sekä laitteen antama counts-arvo.

Laimennossarja	$\frac{\text{laimennoskerroin}}{\text{tilavuus (ml)}} \cdot \text{punnittu näyte (g)}$	Mitattu tyypipitoisuus (mg/kg)	Counts-arvo
1	10	289,71	25320660
	5	276,19	49374869
	3,3	266,70	72062985
	2,5	257,15	94264881
2	10	189,44	16127072
	5	195,59	34541003
	3,3	193,90	51955615
	2,5	189,27	68341293
3	38	688,20	15401995
	20	692,68	30512162
	10	618,26	55263835
	6,6	598,60	81927910

Mittapullon täyttämiseen liittyvä epävarmuus

Laimentamisen aiheuttamaa suhteellista epävarmuutta laskiessa tarvitaan tieto siitä, kuinka paljon mittapullon täyttämisenä tapahtuu vaihtelua. Tätä arvioitiin täyttämällä 5 millilitran mittapullo vedellä kymmeneen kertaan, joiden punnitustulokset on esitetty taulukossa 1. Punnitustulos muutettiin z-arvon avulla tilavuudeksi ja tilavuuksista laskettiin otoskeskihajonta. Z-arvona on käytetty 1,0031 g/ml. Tilavuus saatiin kertomalla punnittu massa z-arvolla.

Taulukko 1. Mittapullon täyttämisenä saadut punnitustulokset.

	Veden massa (g)	Tilavuus (ml)
1. täyttö	5,0307	5,046
2. täyttö	5,0195	5,035
3. täyttö	5,0554	5,071
4. täyttö	5,0466	5,062
5. täyttö	5,0566	5,072
6. täyttö	5,0419	5,058
7. täyttö	5,0476	5,063
8. täyttö	5,0709	5,087
9. täyttö	5,0732	5,089
10. täyttö	5,0663	5,082
otoskeskihajonta		0,017