



Timo Vainionpää

CompEAct-rikkianalysaattorin käyttöönottovalidointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

4.9.2023

Tiivistelmä

Tekijä: Timo Vainionpää
Otsikko: CompEAct-rikkianalysaattorin käyttöönottovalidointi
Sivumäärä: 32 sivua + 3 liitettä
Aika: 4.9.2023

Tutkinto: Laboratorioanalytiikka (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat: Laboratorioinsinööri Jussi Nieminen
Lehtori Mia Ruismäki

Rikki on luonnossa vapaana esiintyvä alkuaine, ja lähes kaikki polttoaineet sisältävät sitä. Polton kautta vapautuvat rikin oksidit voivat olla haitallisia ympäristölle ja ihmiselle. Ympäristövaikutuksiin ja puhtaampaan luontoon kiinnitetään yrityksissä jatkuvasti enemmän huomiota. Rikkidioksidi on ensimmäinen kemiallinen yhdiste, jonka päästöjä on alettu rajoittamaan

Opinnäytetyön tarkoituksena oli suorittaa kemianteollisuuden yritykselle CompEAct-rikkianalysaattorin käyttöönottovalidointi. Laitteella tarkoitettiin analysoida tarkemmin tuotannon palautusbensiinin rikkipitoisuutta. Validointi suoritettiin suppeana validointina kevään ja kesän 2023 aikana. Laboratorioityö ja mittaukset suoritettiin validointisuunnitelman mukaisesti.

Käyttöönottovalidointi onnistui hyvin, ja tulosten perusteella CompEAct-rikkianalysaattori soveltuu tuotannon palautusbensiinin ja muiden tuotteiden rikkipitoisuuden analysointiin. Kolmen eri pitoisuustason selitysasteiksi saatiin 0,9997, 0,9997 ja 0,9998 ja HorRat(r)-arvot kontrollinäytteiden osalta olivat 0,07–0,49. Mittausepävarmuus oli pitoisuustasosta riippuen 2–13 % luottamustasolla 95 %. Ainoana huomioon otettavana asiana vastaan tuli suuria rikkipitoisuuksia sisältävät näytteet. Laitteella havaittiin carry over -efekti, joten laitteen huolellinen huuhtelu on syytä suorittaa vahvoja näytteitä analysoitaessa.

Avainsanat: rikki, validointi, Horwitz

Abstract

Author: Timo Vainionpää
Title: Validation of CompEAct-Sulfur Analyzer
Number of Pages: 32 pages + 3 appendices
Date: 4 September 2023

Degree: Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme: Laboratory Sciences
Supervisors: Jussi Nieminen, Laboratory Engineer
Mia Ruismäki, Senior Lecturer

Sulfur is a natural element in the environment and it is also present in almost every ignition fuel. Sulfur's oxides that are released during combustion can be harmful for the environment and for humans. Sulfur dioxide is the first combustion emission regulated chemical compound in the world. Therefore industrial companies tend to pay more attention in its environmental effects.

The aim of this thesis work was to conduct validation for use of CompEAct-sulfur analyzer. The analyzer is to be used for measuring sulfur concentrations in fuels.

The validation was conducted as a limited validation during Spring and Summer of 2023. Laboratory work and measurements were conducted according to the validation plan.

The validation of CompEAct-sulfur analyzer was a success and based on the results, the analyzer is capable of detecting the low sulfur concentrations as needed by the production engineers. The correlation coefficient values were 0,9997, 0,9997 and 0,9998. Calculated HorRat(r) values were 0,07-0,49. Calculated expanded uncertainty values were 2-13 %. The only concern during work was the carryover effect which occurred when analyzing samples with a very high sulfur concentration. When doing so, one should be aware of rinsing the machine with a solvent multiple times before continuing analysis with samples containing lower sulfur concentrations.

Keywords: Sulfur, validation, Horwitz

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Rikki ja sen oksidit	2
3	CompEAct-rikkianalysaattori	2
3.1	CompEActin toimintaperiaate	2
3.2	Detektorin toimintaperiaate	5
4	Validointi	7
4.1	Validointisuunnitelma	8
4.2	Validoinnin toteutus	8
4.3	Kalibrointiliuosten reagenssit	9
4.3.1	Dibentsotiofeeni	9
4.3.2	Iso-oktaani	10
5	Tulokset	11
5.1	Spesifisyys & selektiivisyys	11
5.2	Lineaarisuus, mittausalue ja herkkyys	12
5.3	Toteamis- ja määrittäysraja	15
5.4	Laboratorion sisäinen toistettavuus	18
5.4.1	Horwitzin yhtälö	18
5.4.2	Horwitzin yhtälön arvot	20
5.4.3	Toistettavuusmittaukset näytteistä	21
5.5	Mittausepävarmuus	22
5.6	Carry over -efekti	23
6	Johtopäätökset	25
6.1	Spesifisyys ja selektiivisyys	25
6.2	Lineaarisuus, mittausalue ja herkkyys	26
6.3	Toteamis- ja määrittäysraja	27
6.4	Täsmällisyys	27
6.5	Mittausepävarmuus	28
6.6	Siirtymäefekti	28

7	Yhteenveto	29
	Lähteet	30
	Liitteet	
	Liite 1: Mittausepävarmuus 95 %	
	Liite 2: MuKit-raportti 25 mg/l	
	Liite 3: Analyysiraportti CompEAct	

Lyhenteet

ASTM:	American Society for Testing and Materials. Kansainvälinen standardisointijärjestö
Au:	Arbitrary Unit. Mittayksikkö, joka kuvaa tutkittavan analyytin ja ennalta suoritettun referenssimittauksen suhdetta
DBT:	Dibentsotiofeeni
HorRat:	Horwitz Ratio. Horwitzin arvo
LOD:	Limit of Detection. Toteamisraja
LOQ:	Limit of Quantification. Määrittäysraja
MPO:	Mikroplasma-optimisoiija.
MuKit:	Measurement Uncertainty Kit. Mittausepävarmuusohjelmisto
PAH:	Polysyklinen aromaattinen yhdiste
PRSDR:	Ennustettu toistettavuuden suhteellinen keskihajonta (Horwitz / useita laboratorioita)
PRSDr:	Ennustettu toistettavuuden suhteellinen keskihajonta (Horwitz / yksi laboratorio)
UVFD:	Ultraviolettifluoresenssidetektor

1 Johdanto

Rikki on luonnossa vapaasti esiintyvä alkuaine, ja sitä esiintyy myös erilaisissa yhdisteissä. Rikki on näin ollen yleisesti esiintyvä alkuaine myös teollisissa hiilivetyvirroissa, ja sillä on valitettavia vaikutuksia esimerkiksi tuotteiden laatuun ja ympäristön pilaantumiseen. Tämän vuoksi on hyvin tärkeää seurata ja analysoida rikkipitoisuuksia teollisten tuotantojen prosesseissa alusta loppuun. [1.]

Useimmat polttoaineet sisältävät rikkiä. Palamisen yhteydessä syntyvillä ja vapautuvilla rikin oksideilla on haitallisia vaikutuksia niin ympäristölle kuin ihmisille. Rikin oksidit (rikkidioksidi, rikkitrioksidi) happamoittavat vesistöjä ja ilmakehään päästessään aiheuttavat happosateita. Suuret rikkipitoisuudet aiheuttavat ihmisille mm. hengitystieongelmia sekä ihoärsytystä. [1.]

Opinnäytetyön tarkoituksena oli suorittaa käyttöönottovalidointi CompEAct-rikki-analysaattorille prosessiteollisuuden yrityksen laboratorioille prosessien lähtöaineena toimivan bensiiniluokan tavaran sekä tuotantolaitoksen pohjakolonnituotteen rikkipitoisuuden määrittämiseen [2].

Tuotannon bensiinin rikinpoistoprojektin myötä laboratorioille tuli vaade pystyä analysoimaan rikkipitoisuuksia kahdesta toisistaan koostumukseltaan eroavasta nestemäisestä bensiininäytteestä. Yrityksen laboratoriossa on ollut vuodesta 2019 käytössä vastaavanlainen EA5000-alkuaineanalysaattori, mutta tässä yhteydessä nähtiin tarvetta lisäkapasiteetille. [2.] Uudeksi laitteeksi valikoitui CompEAct S MPO -alkuaineanalysaattori, jolla voidaan mitata rikkipitoisuutta nestemäisistä näytteistä pitoisuusalueella 0,1–10 000 mg/l [3].

Validoinnissa keskityttiin määrittämään tuotannolle soveltuvat mittausalueet (kalibrointisuorat), joiden lineaarisuus on ASTM D5453:n mukaisella tasolla (selitysaste vähintään 0,999) [2].

2 Rikki ja sen oksidit

Suurin osa polttoprosessien yhteydessä syntyvistä ja vapautuvista rikin oksideista on rikkidioksidia. Myös syntyvän rikkitrioksidin osuus on yleensä muutamien prosenttien luokkaa. Ympäristön ja ihmisen kannalta nämä ovat kuitenkin yhtä haitallisia yhdisteitä, koska rikkidioksidi hapettuu ilmakehässä lopulta rikkitrioksidiksi. Haitalliset vaikutukset ovat myös olleet jo pitkään tiedossa, ja tämän vuoksi rikkidioksidi onkin ensimmäinen kemiallinen yhdiste, jonka päästöjä alettiin rajoittamaan teollisuudessa. Teollisessa tuotannossa varsinkin palamisen kautta syntyvät rikkitrioksidipitoisuudet halutaan pitää alhaisina, sillä ne aiheuttavat ympäristöhaittojen lisäksi tuotannolle epäsuotuisaa korroosiota. [1.]

Polttoprosessien kautta vapautuvat rikin oksidit ovat peräisin polttoaineessa olevasta rikistä. Rikkipitoisuus vaihtelee useimmissa polttoaineissa normaalisti 0–5 prosenttien välillä. [1.]

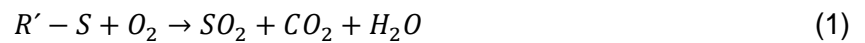
Polttoöljyissä esiintyy pääasiassa vain orgaanisia rikkiyhdisteitä. Näistä yhdisteistä alifaattiset (merkaptaanit, sulfidit ja disulfidit) ovat helposti hajoavia kuumennettaessa, ja rikki vapautuu niistä samaan aikaan muiden pyrolysoituvien yhdisteiden kanssa. Sen sijaan aromaattiset yhdisteet, kuten esimerkiksi dibentsiofeeni, ovat erittäin stabiileja yhdisteitä kuumennettaessa. Rikin vapauttamiseen edellytetään hyvinkin korkeita lämpötiloja. Yleisimpiä orgaanisia rikkiyhdisteitä ovat merkaptaanit, sulfidit, disulfidit, tiofeenit ja tiopyronit. [1.]

3 CompEAct-rikkianalysaattori

3.1 CompEActin toimintaperiaate

CompEAct-rikkianalysaattorilla voidaan analysoida rikkipitoisuutta nestemäisistä, kaasumaisista sekä nestekaasunäytteistä. Näytteet hajotetaan kaksivaiheisen pyrolyysin avulla (kuva 1). Näytteensyötön jälkeen näyte kulkeutuu inertin argon-virran mukana 1050 °C-asteiseen polttokammioon. Syntyvät

pyrolyysikaasut palavat happivirtauksen avulla ja pyrolyysituotteet hapettuvat. Hajotus voidaan kuvailla kaavalla 1. [3.]

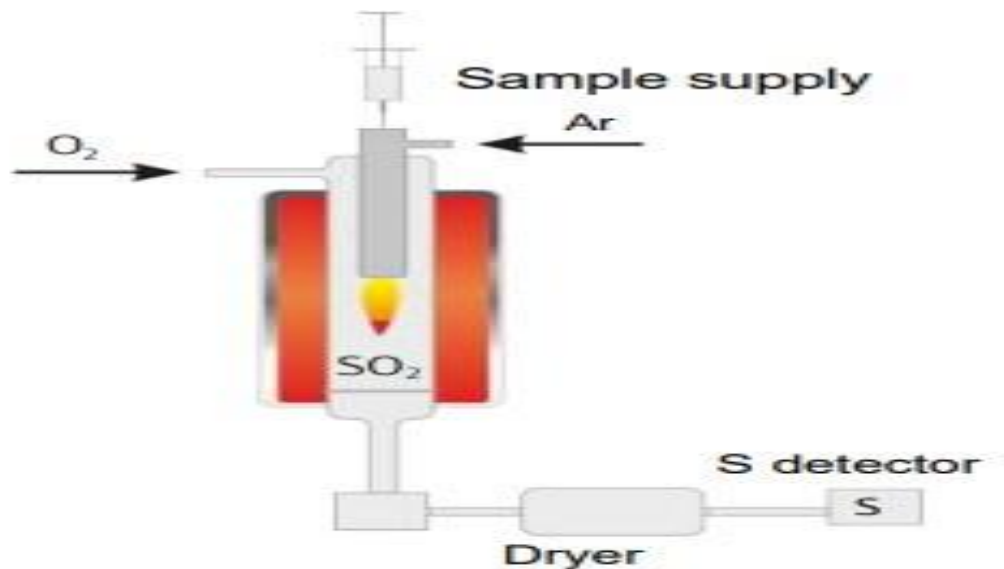


jossa R' = hiilivetyketjut

Polttokammion (kuva 2) jälkeen reaktiokaasu kulkeutuu kuivauskammion kautta ultraviolettifluoresenssidetektorille (UVFD). Kuivauskammiossa hävitetään ensimmäisen pyrolyysin reaktiokaasuista syntyvät vesimolekyylit. Rikkidioksidi (SO_2) emittoi fluoresenssisäteilyä aallonpituusvälillä 220–420 nm. Säteilyn intensiteettimuutoksien avulla laite pystyy määrittelemään näytteen SO_2 -pitoisuuden. [3.] Taulukossa 1 on esitettyä analysilaitteen mittausparametrejä.

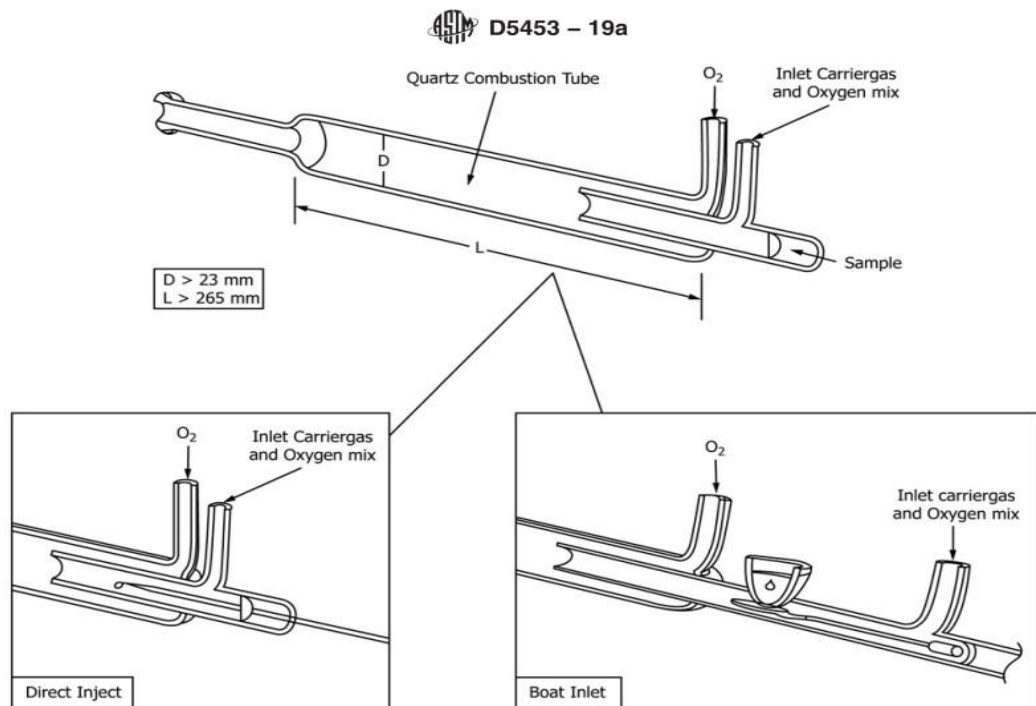


joissa hv = Planckin vakio * taajuus



Kuva 1 CompEAct-laitteen kaavakuva [3].

Kuvassa 2 on esitettyä ASTM 5453 -standardissa kuvattu polttokammio [4]. CompEAct-laitteen polttokammio on asetettu pystyasentoon [3].



Kuva 2 Polttokammion kaavakuva [4].

Taulukossa 1 on esitettyä CompEAct-laitteen analyysissä käytettäviä parametrejä. Injektio-tilavuudet vaihtelevat analyysissä käytettävän pitoisuustason mukaan [4].

Taulukko 1 CompEAct laiteparametrit

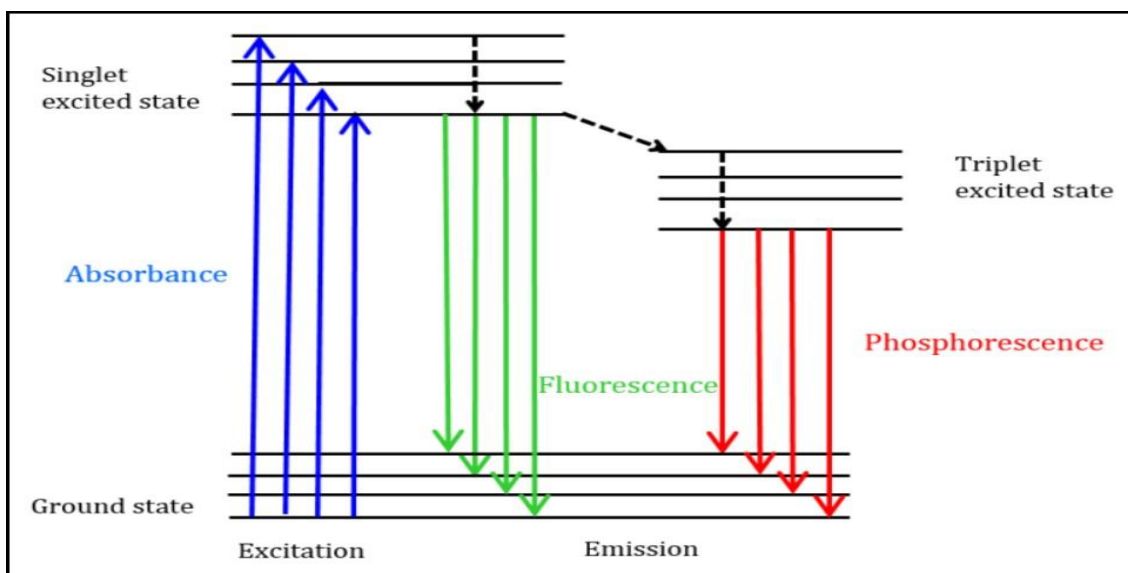
Laiteparametrit	
Kaasuvirtaukset	Ar & O ₂ 150 ml/min
Pyrolyysikammio	1050 °C
Injektio-tilavuudet	5 / 10 / 20 / 50 µl

Määritykset per näyte	3–5 kpl
RSD max	3 %
Analyysin kesto	360 s / määrittys

Analyysin kokonaiskesto on vaikuttaa analyysin aikana esiintyvä injektioiden suhteellinen keskihajonta. Laite suorittaa vain kolme määrittystä näytteestä, mikäli analyysien välinen suhteellinen keskihajonta on alle 3 %. [3.]

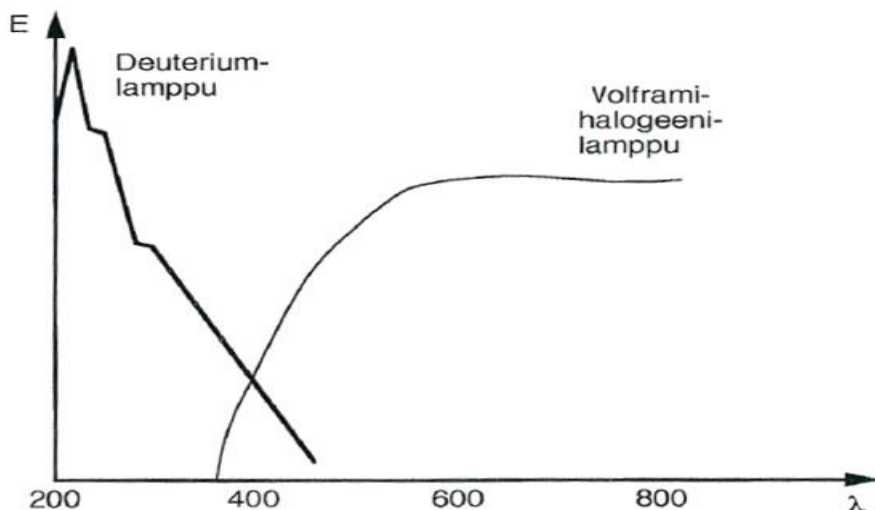
3.2 Detektorin toimintaperiaate

UVF-detektorin toiminta perustuu fluoresenssi-ilmiöön, jossa valon fotonin absorboituu atomiin virittäen elektronin perustilastaan korkeampaan energiatilaan. Virittynyt elektroni palaa nopeasti takaisin perustilaan, jolloin valon fotonin vapauttaa energiaa. Tätä perustilaan palaavan elektronin pidemmällä aallonpituudella lähettämää valoa kutsutaan emissioaallonpituudeksi. [5.] Kuvassa 3 on esitettyä Jablonskin diagrammi, joka kuvaa molekyylin energiatilojen välisiä siirtymiä.



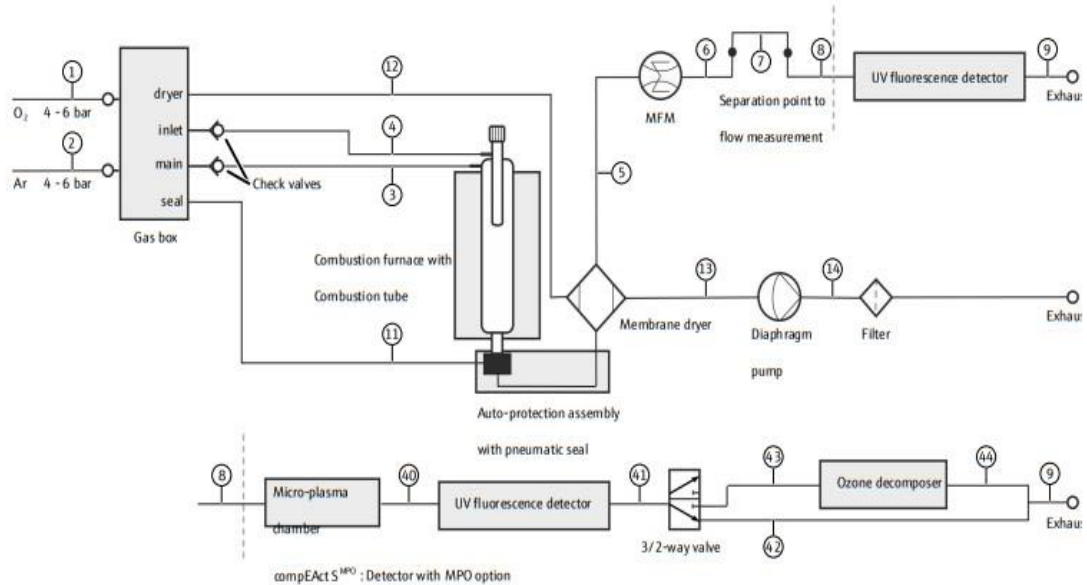
Kuva 3 Jablonskin diagrammi [5].

CompEAct-laitteen detektorin UV-alueella toimiva deuteriumlamppu on voimakkaimmillaan 200 nanometrin yläpuolella (kuva 4), mutta sen intensiteetti laskee huomattavasti, kun saavutaan näkyvän valon alueelle [6].



Kuva 4 Deuteriumlampun toiminta UV-alueella [6].

MPO-tekniikka (Micro Plasm Optimization) on kehitetty parantamaan rikin detektointia polttoaineista, joihin on mahdollisesti lisätty typpiyhdisteitä. Yhdisteiden, kuten esimerkiksi amyylinitraatin ja sykloheksyylnitraatin, osuus polttoaineissa voi olla jopa viisi massaprosenttia. Kyseiset typpiyhdisteet parantavat esimerkiksi dieselpolttoaineen syttymisherkkyttä kuvaavaa setaanilukua. Typpioksidi (NO) fluoresoi samoilla aallonpituuksilla kuin rikkidioksidi, vääristäen rikkipitoisuustuloksia. MPO-tekniikka luo plasmaa kaasuvirtaukseen (kuva 5), joka selektiivisesti hapettaa typpioksidin typpidioksidiksi, jolloin rikkidioksidin fluoresointialueella ei enää esiinny typpioksidin aiheuttamaa häiriötä. Tämä helpottaa analyysiä vähentämällä esimerkiksi näytteen esivalmisteluvaiheita. [3.]



Kuva 5 CompEAct-kaavakuva MPO:n kanssa ja ilman [3].

MPO-tekniikan (kuva 5) vaikutus näytteiden vasteisiin on kuvattuna tulossiossa luvussa 5.2. Tekniikan toimivuutta ja laitteen spesifisyyttä arvioitiin lisäämällä tyyppiyhdistettä näytematriisiin.

4 Validointi

Validoinnilla tarkoitetaan menettelyä, jonka avulla analyysilaitteen tai -menetelmän toimivuutta arvioidaan tiettyä tarkoitusta varten. Validoinnin avulla pystytään kuvaamaan eri metodien luotettavuutta. Metodien tai analyysin käyttötarkoituksen voi määrittellä joko analyysija suorittava laboratorio ja esimerkiksi tuotantolaitos. Tutkittavalla menetelmällä tai käyttötarkoituksella on vaikutusta siihen, kuinka laaja validointi tulee tehdä. Mikäli kyseessä on laboratorion kehittämä, itsenäinen analyysimenetelmä, tämä on validoitava ja dokumentoitava täydellisesti. Menetelmien muokkausten ja näytematriisien lisäämisen yhteydessä on yleensä myös tarve suorittaa uudellevalidointi. [7.]

4.1 Validointisuunnitelma

Validointia varten luotiin suunnitelma, jonka mukaan validointi suoritettiin. Validointi tehtiin suppeana validointina määrittämällä matriiseille spesifisyys ja selektiivisyys, lineaarisuus ja herkkyys, toteamis- ja määrittärajat, täsmällisyys, laboratorion sisäinen toistettavuus Horwitzin yhtälön avulla sekä mittausepävarmuus. Näytematriiseina toimivat tuotannon näytteet, joiden rikkipitoisuutta laadunvalvontalaboratoriossa analysoidaan. [2.]

Validointisuunnitelman pohjana käytettiin ASTM Internationalin standardia 5453 (Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence) [4]. ASTM on voittoa tavoittelematon teknisiä standardeja julkaiseva kansainvälinen standardisoimisjärjestö [8].

4.2 Validoinnin toteutus

Laite kalibroitiin validointisuunnitelman mukaisesti kolmelle eri pitoisuusalueelle (0,1–10 mg/l, 5–100 mg/l ja 100–2000 mg/l, kuva 6). Jokainen pitoisuustaso kalibroitiin lineaarisesti kalibroitiliuosten avulla, ja selitysteiden eli R^2 -arvojen tuli olla vähintään 0,999. Kalibrointi- ja kontrolliliuosten valmistukseen käytettiin rikkiyhdisteenä dibentsotiofeenia ja liuotinaineena iso-oktaania. [4.]

Curve I Sulfur, ng/ μ L	Curve II Sulfur, ng/ μ L	Curve III Sulfur, ng/ μ L
0.50	5.00	100.00
1.00	25.00	500.00
2.50	50.00	1000.00
5.00	100.00	
10.00		
Injection Size 10 μ L to 20 μ L	Injection Size 5 μ L to 10 μ L	Injection Size 5 μ L

Kuva 6 ASTM 5453:n kalibrointiohje [4].

Laboratorion sisäistä toistettavuutta analysoitiin mittaamalla kontrollinäytteitä 15 kertaa kolmen päivän aikana. Yhden laboratorion toistettavuusparametrin, Hor-Rat(r)-arvon, olisi hyvä olla välillä 0,3–1,3 [9].

Kontrollinäytteiden lisäksi tuotannon näytteistä suoritettiin kolme eri mittausta, 15 mittausta per näyte, ja määriteltiin mittausepävarmuus [2].

Lisäksi haluttiin selvittää, aiheuttaako suuria rikkipitoisuuksia sisältävien näytteiden analysointi carry over -efektiä.

4.3 Kalibrointiliuosten reagenssit

4.3.1 Dibentsotiofeeni

Dibentsotiofeeni (DBT, difenyyliinisulfidi) on rikkiä sisältävä polysyklinen aromaattinen yhdiste (PAH), jossa kaksi bentseenirengasta on kiinnittyneenä keskellä sijaitsevaan tiofeenirenkaaseen. Se on olomuodoltaan kiinteä ja kristallinen, veteen liukenematon aine. [10.] Taulukossa 2 on esitettyä dibentsotiofeenin ominaisuuksia [10].

Taulukko 2 Dibentsotiofeenin ominaisuuksia [10].

Dibentsotiofeeni	
Molekyylikaava	C ₁₂ H ₈ S
Moolimassa	184,26 g/mol
Sulamispiste	100 °C
Kiehumispiste	332 °C
Tiheys	1,252 g/cm ³

Dibentsotiofeeni aiheuttaa ihoärsytystä ja on haitallista terveydelle hengitettynä tai nieltynä. Dibentsotiofeenia ei ole luokiteltu karsinogeeniseksi aineeksi. [10.]

4.3.2 Iso-oktaani

Iso-oktaani (2,2,4-trimetyylipentaani) on väritön veteen liukenematon neste, jonka tuoksu muistuttaa etäisesti bensiinin tuoksua. Se on alkaani ja haihtuva orgaaninen yhdiste, jota käytetään polttoaineiden lisäaineena sekä poolittomana liuotinaaineena. [11.] Taulukossa 3 on esitettyä iso-oktaanin ominaisuuksia [11].

Taulukko 3 Iso-oktaanin ominaisuuksia [11].

2,2,4-trimetyylipentaani	
Molekyylikaava	C_8H_{18}
Moolimassa	114,2 g/mol
Sulamispiste	-107 °C
Kiehumispiste	99 °C
Tiheys	0,69 g/cm ³

Iso-oktaani saattaa ärsyttää ihoa ja silmiä joutuessaan ihokosketukseen. Se voi hengitettynä aiheuttaa väsymystä, pyörrytystä sekä pahoinvointia. Sitä ei ole luokiteltu karsinogeeniseksi aineeksi. [11.]

5 Tulokset

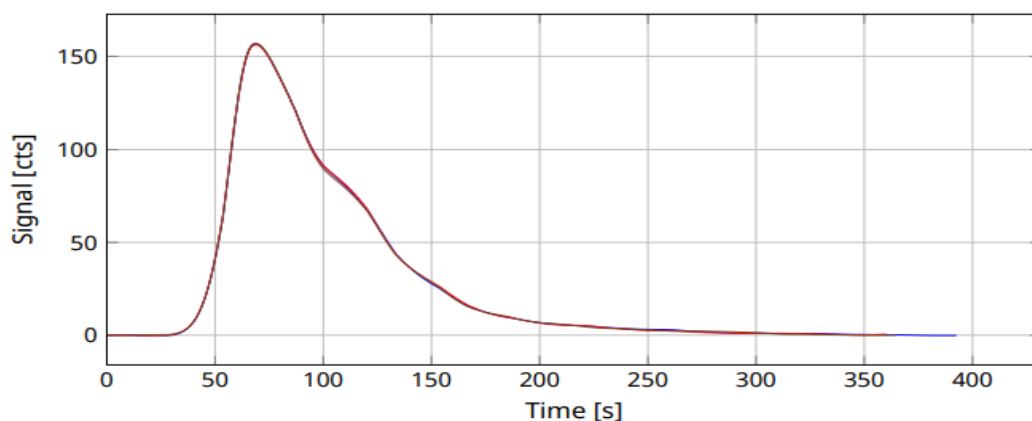
5.1 Spesifisyys & selektiivisyys

Spesifisyydellä tarkoitetaan menetelmää, joka kykenee tuottamaan vasteen vain tutkittavalle analyytille tai yhdisteelle [7]. Spesifisyyttä tutkittiin MPO-tekniikan avulla lisäämällä näytematriisiin tyyppiyhdistettä. Kuvassa 7 on esitettyä laitteen analyysikuva näytteestä ilman lisättyä tyyppiyhdistettä.

Analysis result

	result	SD	RSD
TS	17.27 mg/l	55.04 µg/l	0.32 %

Measurement curves - TS



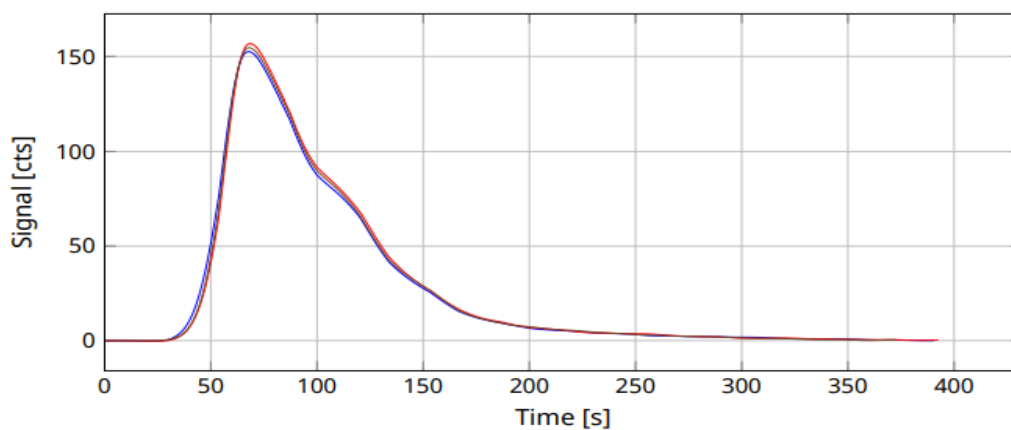
Kuva 7 Näytteen tulos ilman näytematriisiin lisättyä tyyppiä

Kuvassa 8 on esitettyä laitteen analyysikuva näytteestä, johon on lisätty tyyppiyhdistettä.

Analysis result

	result	SD	RSD
TS	17.30 mg/l	94.63 µg/l	0.55 %

Measurement curves - TS

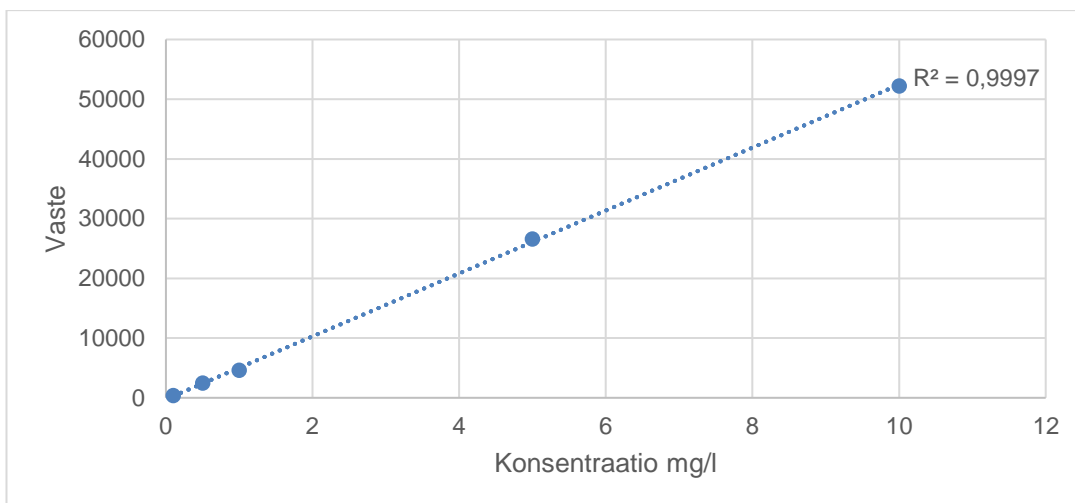


Kuva 8 Näytteen tulos, kun näytematriisiin on lisätty typpiyhdistettä

Analyysitulokset ovat lähes identtiset lisätystä typpiyhdisteestä huolimatta. MPO-tekniikka toimii laitevalmistajan lupaamalla tavalla poistaen typpioksidin aiheuttaman, analyysitulosta vääristävän fluoresoinnin.

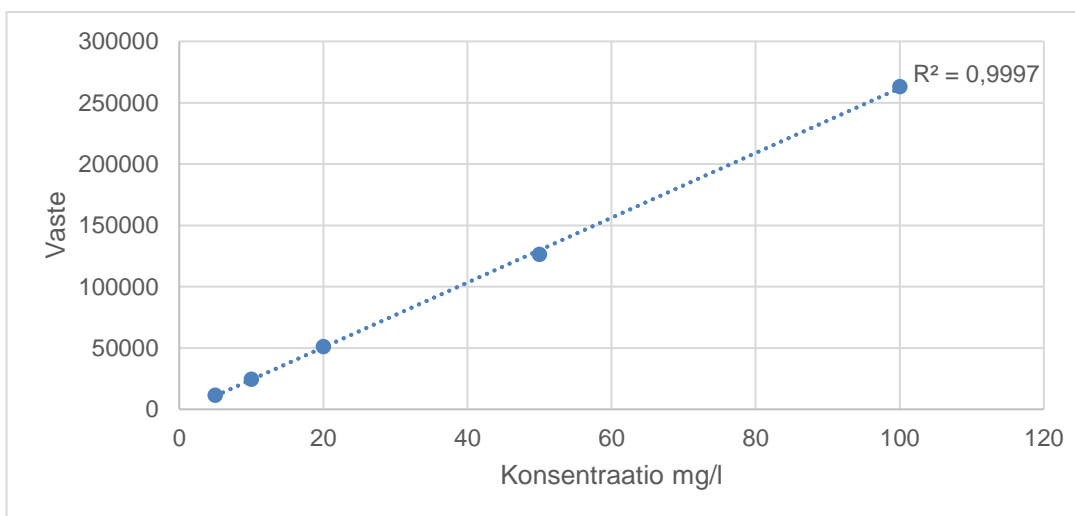
5.2 Lineaarisuus, mittausalue ja herkkyys

Kalibrointi suoritettiin kolmelle eri pitoisuusalueelle ASTM 5453 -standardin mukaisesti [4]. Kuvassa 9 on esitettyä pitoisuusalueen 0,1–10 mg/l kalibrointisuora sekä selitysaste.



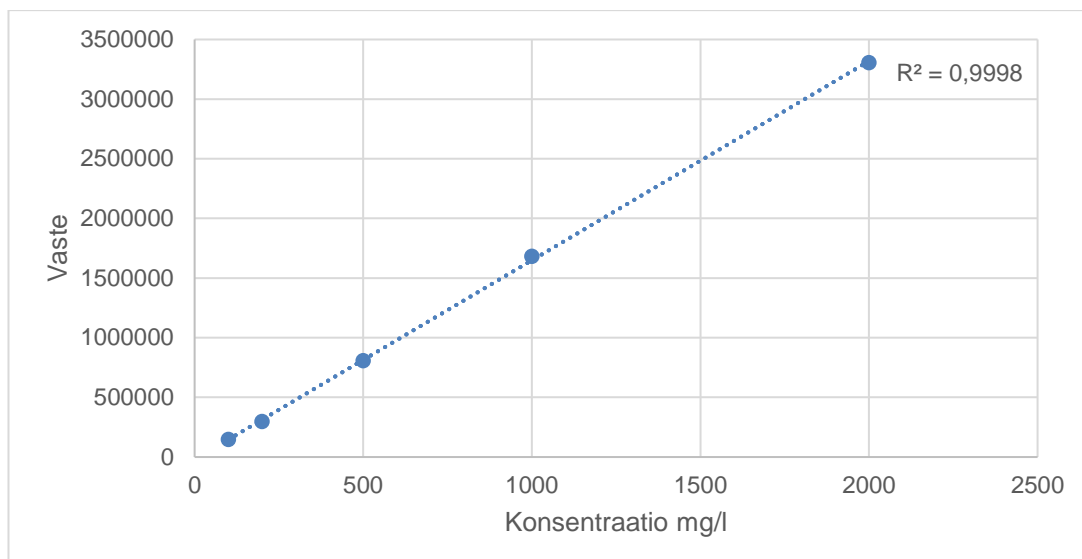
Kuva 9 Kalibrointisuora pitoisuusvälille 0,1–10 mg/l

Kuvassa 10 on esitettyä pitoisuusalueen 5–100 mg/l kalibrointisuora ja selityssaste.



Kuva 10 Kalibrointisuora pitoisuusvälille 5–100 mg/l

Kuvassa 11 on esitettyä pitoisuusalueen 100–2000 mg/l kalibrointisuora ja selityssaste.



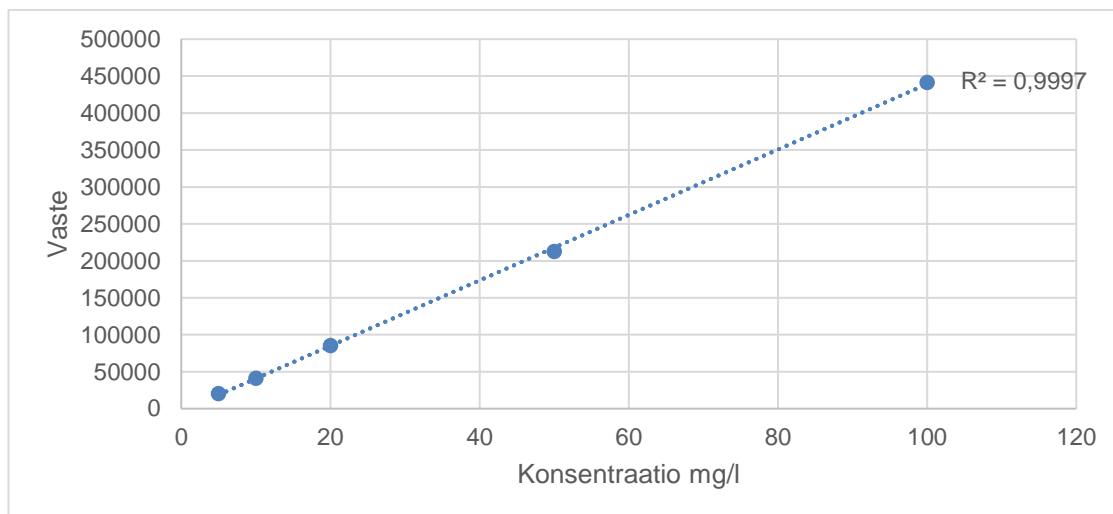
Kuva 11 Kalibrintisuora pitoisuusvälille 100–2000 mg/l

Taulukossa 4 on havainnollistettuna MPO-tekniikan vaikutus laitteen antamiin vasteisiin.

Taulukko 4 MPO-tekniikan vaikutus vasteisiin

Konsentraatio (mg/l)	Vaste ilman MPO:ta	Vaste MPO:n kanssa	Vasteen ero %
5	20 274,49	11 682,42	57,6
10	41 363,12	24 511,68	59,3
20	85 461,55	51 218,28	59,9
50	212 933,61	126 497,61	59,4
100	441 404,61	263 271,61	59,6

MPO-tekniikan vaikutus laskee vasteita keskimäärin 59,2 prosenttia. Laittevalmistajan mukaan MPO-tekniikan alentava vaikutus vasteeseen on odotettu ominaisuus [3].



Kuva 12 Kalibrointisuora 5–100 mg/l ilman MPO-tekniikkaa.

Itse kalibrointiin tekniikalla ei varsinaisesti ole vaikutusta (kuva 12) selitysasteen pysyessä samana. Tällöin kuitenkin käyttäjän on muistettava olla käyttämättä MPO-tekniikkaa myös näytteiden analysoinnissa.

5.3 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamis- ja määrittäysrajaa varten suoritettiin kaksi erilaista mittausta. Ensimmäisessä mittauksessa määrittäysrajaa (LOQ) varten on analysoitu vähän tutkittavaa analyttia sisältävää näytettä, ja tulosten keskihajonta s on kerrottu kymmenellä. Toteamisrajaa (LOD) varten keskihajonta on kerrottu luvulla 3. [12.] Määrittäysrajaksi saatiin 0,20 mg/l (kaava 4) ja toteamisrajaksi 0,06 mg/l (kaava 5). Tulokset on esitetty taulukossa 5.

$$LOQ = 10 * s \quad (4)$$

$$LOD = 3 * s \quad (5)$$

Taulukko 5 Toteamis- ja määrittäysraja tapa 1

Mittaus	Konsentraatio (mg/l)
1	0,63
2	0,65
3	0,66
4	0,67
5	0,67
6	0,66
7	0,65
8	0,65
9	0,66
10	0,60
s	0,02
LOQ (10*s)	0,20
LOD (3*s)	0,06

Yrityksen validointimenetelmän perusteella toteamis- ja määrittäysraja määritettiin myös nollanäytteiden keskihajonnan perusteella (taulukko 6). Määrittäysrajaksi saatiin 0,19 mg/l (kaava 6) ja toteamisrajaksi 0,12 mg/l (kaava 7).

$$LOQ = m + 10 * s \quad (6)$$

$$LOD = m + 3 * s \quad (7)$$

jossa m = nollanäytteiden keskiarvo

s = keskihajonta

Taulukko 6 Toteamis- ja määrittysraja tapa 2

Mittaus	Konsentraatio (mg/l)
1	0,10
2	0,07
3	0,09
4	0,08
5	0,10
6	0,10
7	0,08
8	0,09
9	0,10
10	0,06
<i>m</i>	0,09
<i>s</i>	0,01
LOQ ($m + 10*s$)	0,19
LOD ($m + 3*s$)	0,12

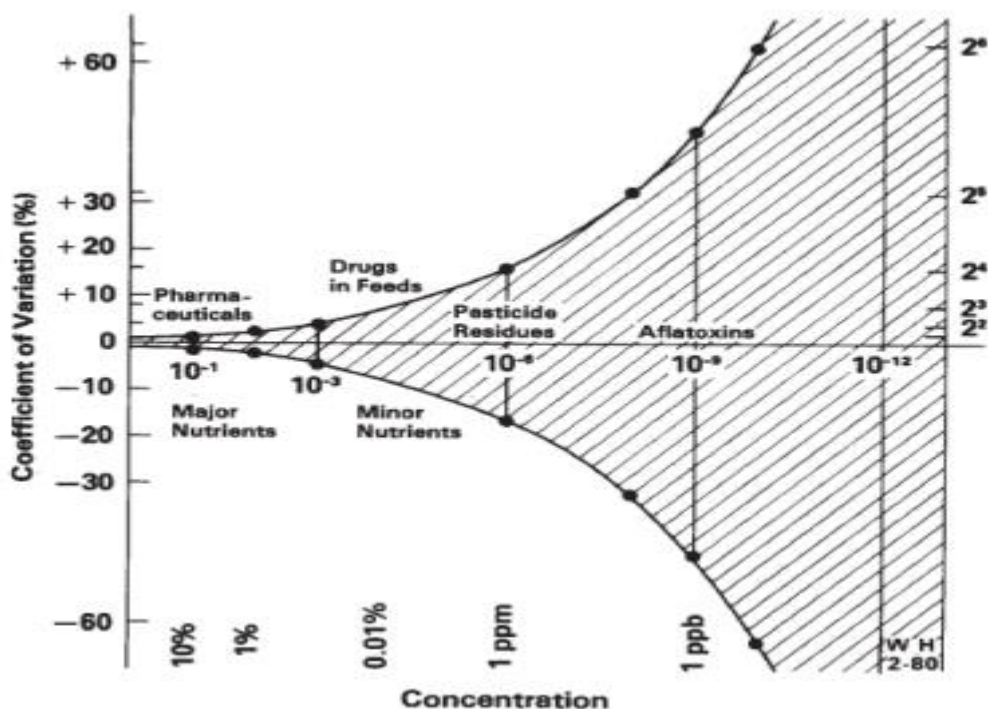
Tulosten kannalta ei juurikaan ollut merkitystä, kummalla tavalla toteamis- ja määrittysrajan määrittämisen suorittaa. Määrittysraja on molemmilla mittaustavoilla melko samansuuruinen (0,19 mg/l / 0,20 mg/l) ja alittaa reilusti tuotannon määrittämän alimman pitoisuustason. Toteamisraja vaihtelee hieman mittaustavan mukaan (0,06 mg/l / 0,12 mg/l).

5.4 Laboratorion sisäinen toistettavuus

5.4.1 Horwitzin yhtälö

Horwitzin yhtälö on ensimmäisiä empiirisesti tutkittuja parametrejä, jota käytetään laboratorioden laadunvalvonta-analysien ja testausmenetelmien pätevyyden arviointiin. Sitä voidaan käyttää eri laboratorioden välisen uusittavuuden sekä yhden laboratorion sisäisen toistettavuuden arvioimiseen erityisesti validointien yhteydessä. Horwitzin yhtälö on yleisesti käytössä erityisesti teollisuuden alan laboratorioissa ympäri maailman. [9.]

1980-luvulla julkaistun Horwitzin yhtälön mukaan analyysin uusittavuuden suhteellisen keskihajonnan ennuste (PRSDR) kasvaa kaksinkertaiseksi, kun tutkittavan analyytin konsentraatio laskee satakertaisesti. Tutkittavan analyytin konsentraation ollessa 100 % PRSDR-arvoksi saadaan 2. Yhden prosentin konsentraation tapauksessa PRSDR-arvo on siis 4 jne. Horwitzin "trumpetiksi" kutsuttu kaavio (kuva 13) havainnollistaa tätä erinomaisesti. [9.]



Kuva 13 Horwitzin "trumpetti" [9].

Ennustettu suhteellinen keskihajonta (PRSDR) saadaan kaavasta 6 [9]:

$$PRSDR = 2^{1-0,5 \cdot \log C \%} \quad (6)$$

jossa C edustaa analyytin konsentraatiota yksiköttömänä massaosuutena.

Horwitzin yhtälön arvo (HorRat) eri laboratorioiden välisen toistettavuuden arvioimista varten saadaan jakamalla laboratorioiden analyysien perusteella laskettu suhteellinen keskihajontaprosentti ennustetulla suhteellisella keskihajonnalla (kaava 7). Eri laboratorioiden välistä toistettavuutta arvioitaessa HorRat-arvon olisi hyvä olla välillä 0,5–2. [9.]

$$HorRat = \frac{RSDr}{PRSDr} \quad (7)$$

Yhden laboratorion sisäistä toistettavuutta varten käytettävää HorRat(r)-arvoa laskiessa käytetään analyysitulosten perusteella laskettua suhteellista keskihajontaprosenttia RSDr (kaava 8), sekä kokeellisesti osoitettua PRSDr-arvoa, joka on 50 prosenttia PRSDR-arvosta (kaava 9). Laboratorion sisäistä toistettavuutta arvioitaessa HorRat(r)-arvon (kaava 10) olisi hyvä olla välillä 0,3–1,3. [9.]

$$RSDr = \frac{s \cdot 100}{m} \quad (8)$$

jossa s = yhden laboratorion mittaustulosten keskihajonta

m = keskiarvo

$$PRSDr = 0,5 * PRSDR \quad (9)$$

$$HorRat(r) = \frac{RSDr}{PRSDr} \quad (10)$$

Horwitzin yhtälöä tulisi käyttää vain analyyttisten metodien yhteydessä, joissa tutkittavat analyytit voidaan ilmaista yksiköttömänä massaosuutena. Se ei

sovellu esimerkiksi epämääräisten analyyttien tai fysikaalisten ominaisuuksien, kuten esimerkiksi viskositeetin tai tiheyden tutkimiseen. [9.]

5.4.2 Horwitzin yhtälön arvot

Laboratorion sisäistä toistettavuutta varten valmistettiin kontrollinäytteitä (5 kpl) dibentsotiofeenista ja iso-oktaanista kahdelle eri pitoisuusalueelle. Mittauksia suoritettiin 15 kpl per pitoisuustaso. Mittausten perusteella laskettiin kullekin pitoisuudelle Horwitzin yhtälön avulla arvo [9]. Tulokset on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7 Kontrollimittaukset ja lasketut HorRat(r)-arvot

Mittaus	2 mg/l	5 mg/l	10 mg/l	25 mg/l	50 mg/l
1	1,94	4,83	10,1	24,9	50,3
2	1,98	5,06	10,0	25,0	50,3
3	2,03	5,19	10,0	24,9	50,4
4	2,03	5,19	10,0	25,1	50,2
5	2,00	5,23	10,0	25,0	50,6
6	2,05	4,75	9,98	24,4	49,7
7	2,05	4,99	10,0	24,4	50,0
8	2,06	5,15	10,1	24,6	49,7
9	2,06	5,19	10,1	24,5	49,7
10	2,14	5,17	10,1	24,6	50,0
11	2,12	5,00	9,97	24,6	49,9
12	2,11	5,04	10,0	24,9	49,9
13	2,10	4,99	9,99	24,6	50,0
14	2,08	4,93	9,99	24,6	49,8
15	2,09	4,90	10,0	24,6	49,7

<i>PRSDR</i> (%)	13,6	11,9	10,7	9,32	8,40
<i>PRSDr</i> (%)	6,82	5,94	5,35	4,66	4,20
<i>s</i>	0,05	0,15	0,03	0,21	0,29
<i>m</i>	2,06	5,04	10,0	24,7	50,0
<i>RSDr</i> (%)	2,65	2,90	0,35	0,86	0,58
<i>HorRat(r)</i> (<i>RSDr / PRSDr</i>)	0,39	0,49	0,07	0,18	0,14
Suht. virhe (%)	1,07	0,82	0,39	0,47	0,49

Kontrollimittausten *HorRat(r)*-arvot olivat 0,07–0,49. Suositeltujen viitearvojen (0,3–1,3) alapuolelle jäävät tulokset ovat selitettävissä uuden laitteen toiminnan hyvällä tarkkuudella. Tulokset ovat hyvin toistettavia keskihajonnan ollessa pieni.

5.4.3 Toistettavuusmittaukset näytteistä

Toistettavuusmittauksia suoritettiin kolmesta eri tuotannon näytteestä. Taulukossa 8 on esitetty mittausten tulokset, keskiarvo sekä keskihajonta.

Taulukko 8 Toistettavuusmittaukset näytteistä.

Mittaus	Näyte 1 (mg/l)	Näyte 2 (mg/l)	Näyte 3 (mg/l)
1	18,7	16,8	14,4
2	18,8	16,7	14,5
3	18,9	16,9	14,5
4	18,8	16,7	14,6

5	18,7	16,8	14,5
6	18,8	16,8	14,5
7	18,7	16,8	14,5
8	18,7	16,7	14,6
9	18,8	16,9	14,5
10	18,7	16,8	14,6
11	18,6	16,8	14,5
12	18,7	16,8	14,5
13	18,7	16,9	14,5
14	18,6	16,7	14,5
15	18,8	17,0	14,6
<i>m</i>	18,7	16,8	14,5
<i>s</i>	0,08	0,09	0,05

Taulukossa esitettyjen tulosten voidaan sanota olevan hyvin toistettavia keskihajonnan ollessa hyvin pieni.

5.5 Mittausepävarmuus

Hankitulle laitteelle ja menetelmälle sallittiin 20 % suhteellinen mittausepävarmuus luottamustasolla 95 %. Yrityksen ohjeissa määritellyllä suhteellisen laajennetun mittausepävarmuuden laskukaavalla saadut arvot ovat lueteltuna taulukossa 9. Tämän lisäksi kahden kontrollinäytteen osalta mittausepävarmuus määriteltiin MuKit-ohjelman avulla. Laajennetuksi mittausepävarmuudeksi saatiin MuKit-ohjelmalla 5 % ja 8 % luottamustasolla 95 %. MuKit-ohjelma laskee laajennetun mittausepävarmuuden U (kaava 11, 12) seuraavasti:

$$U = 2 * U_c \quad (11)$$

$$U_c = \sqrt{U(R_w)^2 + U(bias)^2} \quad (12)$$

jossa $U(R_w)$ = satunnaisvirhe

$U(bias)$ = systemaattinen virhe

Taulukko 9 Mittausepävarmuus

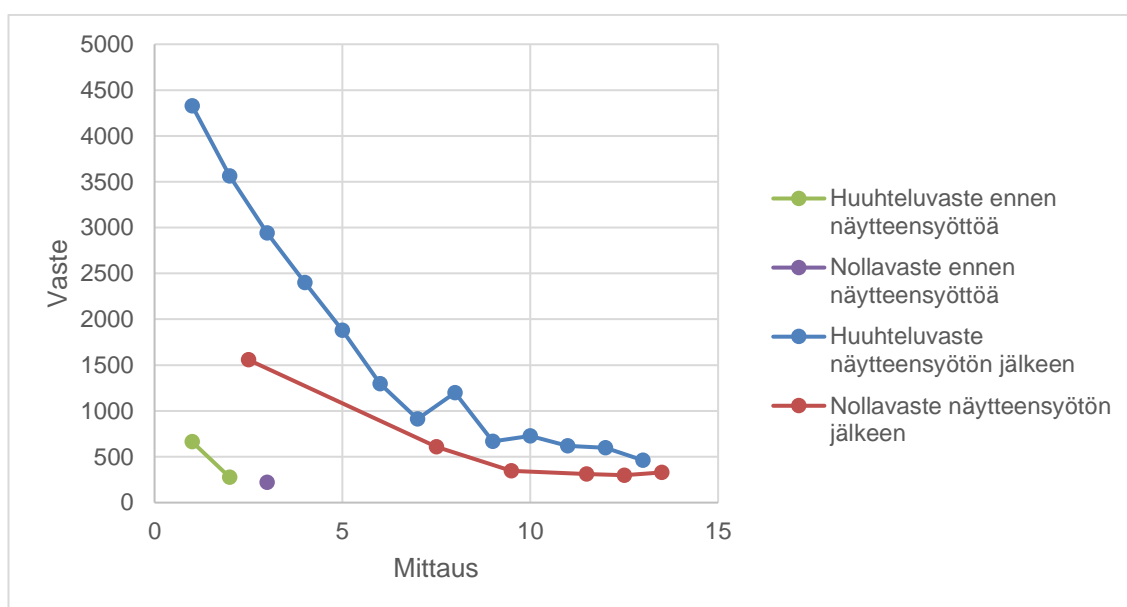
Näyte	U_{ref} (yritys)%	U_c (MuKit)%
Näyte 1	2	
Näyte 2	3	
Näyte 3	2	
Ctrl 2 mg/l	11	8
Ctrl 5 mg/l	13	
Ctrl 10 mg/l	2	
Ctrl 25 mg/l	4	5
Ctrl 50 mg/l	3	

Kaikki tulokset ovat 2–13 % alittaen sallitun suhteellisen mittausepävarmuuden 20 % luottamustasolla 95 % selvästi.

5.6 Carry over -efekti

Carry over, tai siirtymäefekti, on yleisesti tutkittu ilmiö laboratorioissa. Vahvan analyttipitoisuuden omaavasta näytteestä saattaa jäädä ylijäämää esimerkiksi injektioneulaan, kolonniin tai polttokammioon. Puhdistamattomat ylijäämät taas voivat aiheuttaa virheellisiä näytetuloksia ja johtaa virheisiin esimerkiksi tuotannossa [13].

Siirtymäefektiä tutkittiin vahvalla (noin 1,85 g/l) kontrollinäytteellä sekä miedomalla (noin 85 mg/l), jotta saatiin selvitettyä huuhtelutarve näille pitoisuustasoille. Analyysilaitte huuhdeltiin ensin ja analysoitiin liuotinnolla. Tämän jälkeen syötettiin kolme näytettä, jonka jälkeen laitetta huuhdeltiin liuotinaineella. Halutulle vastetasolle huuhtelun osalta (50 Au/ μ l) päästiin vahvan näytteen jälkeen vasta seitsemän huuhtelukerran jälkeen. Yksi huuhteluajo sisältää 3–5 liuotinjektiota. Miedompi näyte ei osoittanut siirtymäefektiä mittauksissa. Kuvassa 14 on esitettyä vahvan (1,85 g/l) näytteen aiheuttama siirtymäefekti.



Kuva 14 Siirtymäefekti 1,85 g/l näytteellä

Taulukossa 10 on vertailtu näytteensyötön (1,85 g/l) jälkeisten huuhtelutulosten vasteiden prosentuaalista osuutta erilaisten näytteiden vasteeseen.

Taulukko 10 Huuhteluajojen vasteiden prosentuaalinen osuus erilaisten näytteiden vasteisiin vahvan näytteen (1,85 g/l) analysoinnin jälkeen.

Mittaus	Tuotannon näyte	Ctrl 5 mg/l	Ctrl 2 mg/l
1	10 %	17 %	36 %
2	8,5 %	14 %	30 %
3	7,0 %	12 %	25 %
4	5,7 %	10 %	20 %
5	4,5 %	8 %	16 %
6	3,1 %	5 %	11 %
7	2,2 %	4 %	8 %

Vahvan näytteen analysoinnin jälkeen pienten pitoisuuksien näytteet antavat virheellisen, jopa sallitun 20 % virhemarginaalin ylittäviä tuloksia. Laitteeseen on tällöin syytä ajaa muutama huuhteluajo ennen seuraavia analyysejä.

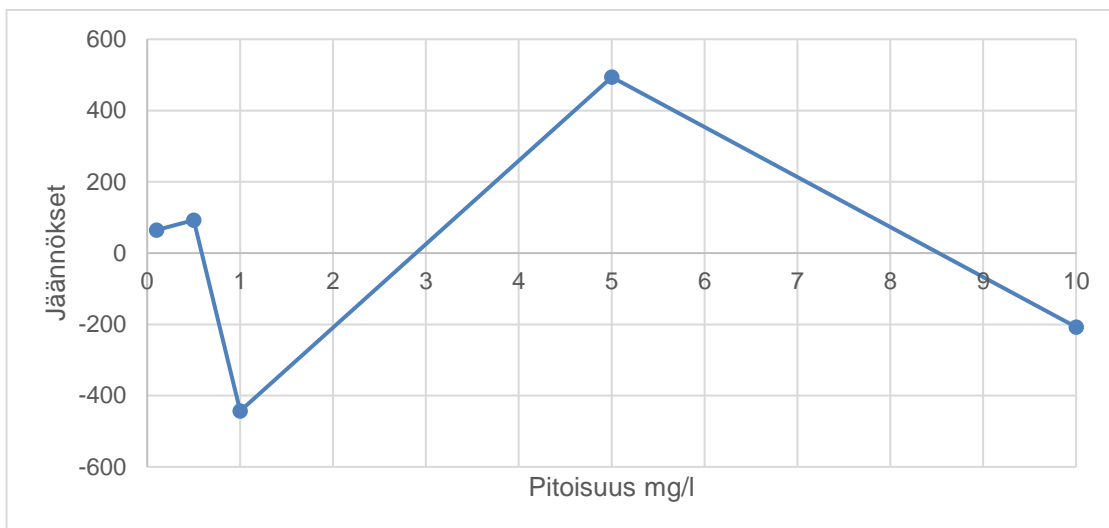
6 Johtopäätökset

6.1 Spesifisyys ja selektiivisyys

Analyysilaitteella pystytään selkeästi määrittämään rikin pitoisuus bensiininäytteistä, joten menetelmän voidaan todeta olevan tähän tarkoitukseen spesifinen. Laitteeseen antaa selkeän piikin vain rikille eikä huomioi muita yhdisteitä näytteessä. MPO-tekniikka vahvistaa laitteen spesifisyyttä poistamalla typpioksidin vaikutuksen rikkidioksidin vasteeseen.

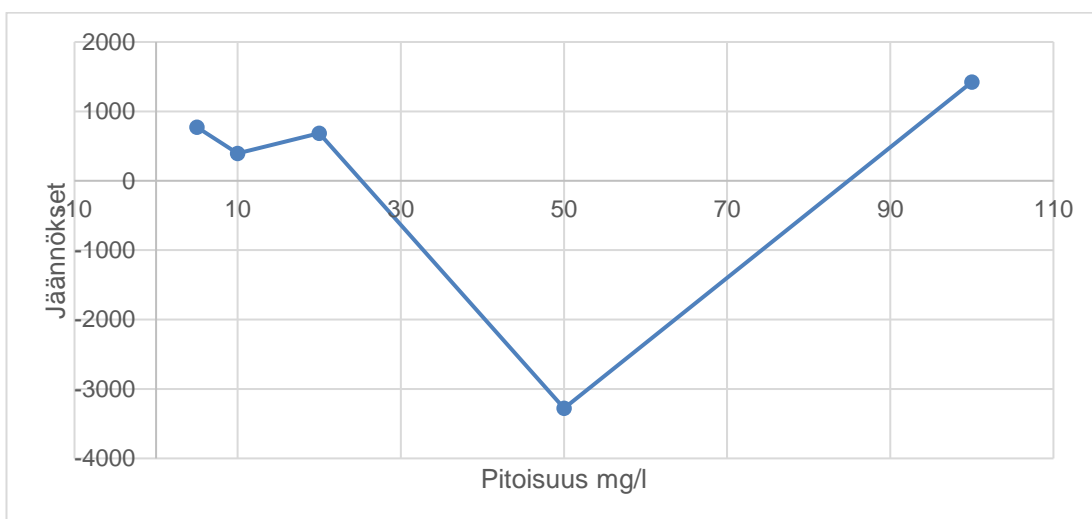
6.2 Lineaarisuus, mittausalue ja herkkyys

Kolmen eri pitoisuusalueen kalibroitisuorat olivat hyvin lineaarisia (selitysasteet eri pitoisuustasoille olivat 0,9997 / 0,9997 / 0,9998). Residuaalikuvaajien (kuvat 16–18) tarkastelu kalibroitisuorien osalta vahvistaa myös tämän. Kuvassa 16 on esitettyä residuaalikuvaaja pitoisuustasoille 0,1–10 mg/l.



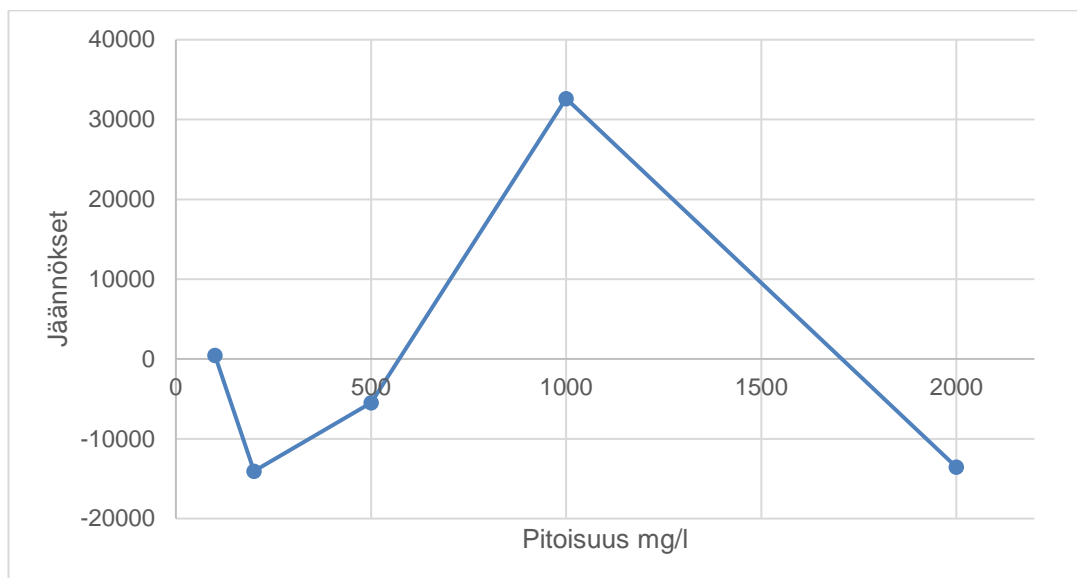
Kuva 16 Residuaalikuvaaja pitoisuustasolle 0,1–10 mg/l.

Kuvassa 17 on esitettyä residuaalikuvaaja pitoisuustasoille 5–100 mg/l.



Kuva 17 Residuaalikuvaaja pitoisuustasolle 5–100 mg/l.

Kuvassa 18 on esitettyä residuaalikuvaaja pitoisuustasoille 100–2000 mg/l.



Kuva 18 Residuaalikuvaaja pitoisuustasolle 100–2000 mg/l.

Kalibrintisuoran ollessa lineaarinen, residuaalit jakautuvat satunnaisesti nollassa molemmin puolin. Menetelmän voidaan todeta olevan lineaarinen ja herkkä.

6.3 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamisraja vaihteli mittaustavan mukaan hieman (0,06 / 0,12 mg/l). Määrittäysraja oli molemmilla mittaustavoilla samaa suuruusluokkaa (0,20 / 0,19 mg/l). Määrittäysraja poikkeaa hieman tulosten perusteella laitevalmistajan ilmoittamasta minimipitoisuudesta 0,1 mg/l. Analyysilaitteen vaadittu alin ilmoitettava pitoisuustaso tarkentui validoinnin yhteydessä pitoisuuteen 1 mg/l, joten määrittäysraja on kuitenkin selkeästi alle sen.

6.4 Täsmällisyys

Toistettavuusmittaukset onnistuivat niin näytteiden kuin kontrollienkin osalta hyvin. Taulukossa 11 on esiteltyä lasketut HorRat(r)-arvot.

Taulukko 11 Kontrollinäytteiden HorRat(r)-arvot.

Näyte	HorRat(r) 0,3–1,3
Ctrl 2 mg/l	0,39
Ctrl 5 mg/l	0,49
Ctrl 10 mg/l	0,07
Ctrl 25 mg/l	0,18
Ctrl 50 mg/l	0,14

HorRat(r)-arvojen pienuutta kontrollinäytteissä voidaan selittää analyysilaitteen hyvällä tarkkuudella. Kaikissa pienen HorRat(r)-arvon omaavissa näytteissä on erittäin pieni suhteellinen keskihajonta, eli tulokset olivat hyvin toistettavia. Menetelmän voidaan todeta olevan täsmällinen.

6.5 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuuden tulokset olivat 2–13 %, eli kaikki mitatut arvot alittivat sallitun 20 % virhemarginaalirajan luottamustasolla 95 % yrityksen menetelmän, laskentakaaavan sekä MuKit-ohjelman perusteella [liite 1, 2].

6.6 Siirtymäefekti

Siirtymäefekti oli havaittavissa vahvan näytteen osalta. Haluttuun vastetulokseen (50 Au/μl) päästiin vasta seitsemän huuhtelukerran jälkeen. Erittäin vahvan näytteen analysoinnin jälkeen ei voida analysoida pienten pitoisuuksien näytteitä, sillä tulokset vääristyvät ja menevät yli hyväksytyyn 20 %

virhemarginaalin luottamustasolla 95 %. Luotettavien analyysien tuottamiseksi, on laite syytä huuhdella muutamaan otteeseen ennen uusia analyyseja.

7 Yhteenveto

Opinnäytetyö tehtiin kevään ja kesän 2023 aikana. Tavoitteena oli suorittaa käyttöönottovalidointi AnalytikJenan CompEAct-rikkianalysointilaitteelle. Analyysilaitte tulisi käyttöön erityisesti kahdelle tuotannon näytteelle, joiden rikkipitoisuuden määrittämistä haluttiin tarkentaa. Aiemmin näytteet on analysoitu kaasukromatografisin menetelmin.

Validointi onnistui hyvin ja tulokset niin kontrollinäytteiden, kuin tuotannon näytteidenkin suhteen olivat hyvin toistettavia. Laitteen voidaankin todeta soveltuvan rikin määrittämiseen näytteistä hyvin ja luotettavasti. Analyysiraportit näyttävät selkeästi mittauskäyrän ja tulokset [liite 3]. Ainoastaan vahvojen näytteitä analysoitaessa on syytä huolehtia laitteen huolellisesta huuhtelusta luotettavien tulosten saamiseksi myös jatkossa.

Lähteet

- 1 Hupa, Mikko. Kurki-Suonio, Ilmari. Raiko, Risto. Saastamoinen, Jaakko. 2002. Poltto ja palaminen. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.
- 2 Borealis Polymers Oy. 2023. Laboratoriopavelut. Validointisuunnitelma. CompEAct -rikkianalysaattorin käyttöönottovalidointi.
- 3 AnalytikJena GmbH. 2022. Operating Manual CompEAct Sulfur Analyzer.
- 4 ASTM International. 2019. D5453-19a. Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence.
- 5 Fluoresenssispektrofotometria – määritelmä, periaate, osat, edut, käyttö-tarkoitukset. 2023. Verkkoaineisto. <<https://microbiologynote.com/fi/fluorescence-spectrophotometry-definition-principle-parts-advantages-uses/>>. Luettu 7.7.2023.
- 6 Jaarinen, Soili. Niiranen, Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka, 5:s painos. Helsinki: Edita Prima Oy.
- 7 Hägg, Margareta. 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Verkkoaineisto. Valtion tieteellinen tutkimuskeskus VTT Oy. <<https://publications.vtt.fi/pdf/technology/2016/T276.pdf>>. Luettu 10.7.2023
- 8 ASTM International. American Society for Testing and Materials. Verkkoaineisto. <www.astm.org>. Luettu 31.7.2023.
- 9 Rivera, Carlos. Rodriguez, Rosario. Horwitz Equation as Quality Benchmark In ISO/IEC 17025 Testing Laboratory. Verkkoaineisto. <<https://bii.mx/documentos/horwitzCf11.pdf>>. Luettu 4.7.2023.
- 10 National Library of Medicine, PubChem. 2022. Verkkoaineisto. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dibenzothiophene>>. Luettu 14.7.2023.
- 11 National Library of Medicine, PubChem. 2022. Verkkoaineisto. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_2_4-Trimethylpentane>. Luettu 14.7.2023.

- 12 Eurachem. 2014. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. Verkkoaineisto. https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf. Luettu 4.9.2023.
- 13 Academic Accelerator. Carry Over Effect. 2022. Verkkoaineisto. <https://academic-accelerator.com/encyclopedia/carryover-effect> Luettu 16.7.2023.

Mittausepävarmuus 95 %

Testatut materiaalit			Näyte
		Unit	nD
Mittausten lukumäärä	n	-	15
Kaikkien mittausten keskiarvo	\bar{x}	nD	16,8113
Toistettavuuden keskihajonta	s_r	nD	0,09425
Laboratorioiden välinen keskihajonta	s_L	nD	-
Uusittavuuden keskihajonta	s_R	nD	0,18851
Vapausaste	f=n-1	-	14
Studentin t-jakauma (P=95%)	t	-	2,145
Laajennettu mittausepävarmuus (95%)	U	nD	0,4043
Suhteellinen laajennettu mittausepävarmuus (95%)	U_{rel}	%	2,41

MuKit-raportti 25 mg/l

Nordtest Report

Page 1 of 1

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	CompEAct sulfur analysis	7/14/2023																				
1	Specify Measurand	Measurand: Mass concentration Concentration range: 10-100 mg/l Analysis Principle (Analyzer etc.): ASTM 5453																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ Control sample that covers all the steps in the analytical process	Control samples Number of control samples: 15 Average concentration: 24.71533 mg/l Standard deviation, s_{RW} : 0.86 % $u(R_w) = s_{RW}$: 0.86 %																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material Different certified reference materials count, N : 1 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td> <td>25 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td> <td>1.74 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>24.71533 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td> <td>0.86 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td> <td>-1.14 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_s^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n_i}}\right)^2 + u(c_{ref,i})^2}$ 2.09 %		i	1	Certified concentration, $c_{ref,i}$	25 mg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	1.74 %	Measured concentration, c_i	24.71533 mg/l	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0.86 %	Number of Measurements, n_i	15	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-1.14 %	Period of measurements		Sample Type (Matrix)		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref,i}$	25 mg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	1.74 %																						
Measured concentration, c_i	24.71533 mg/l																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0.86 %																						
Number of Measurements, n_i	15																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-1.14 %																						
Period of measurements																							
Sample Type (Matrix)																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0.86 \%$ $u(bias) = 2.09 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 2.26 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 4.6 \%$																					

Analyytiraportti CompEAct

Analysis report

Name: 10
Folder path: /2023/05/24
measured: May 25, 2023, 1:18:04 AM
printed: Jul 11, 2023, 4:11:11 PM
informations: TS: result lies outside the calibration range.

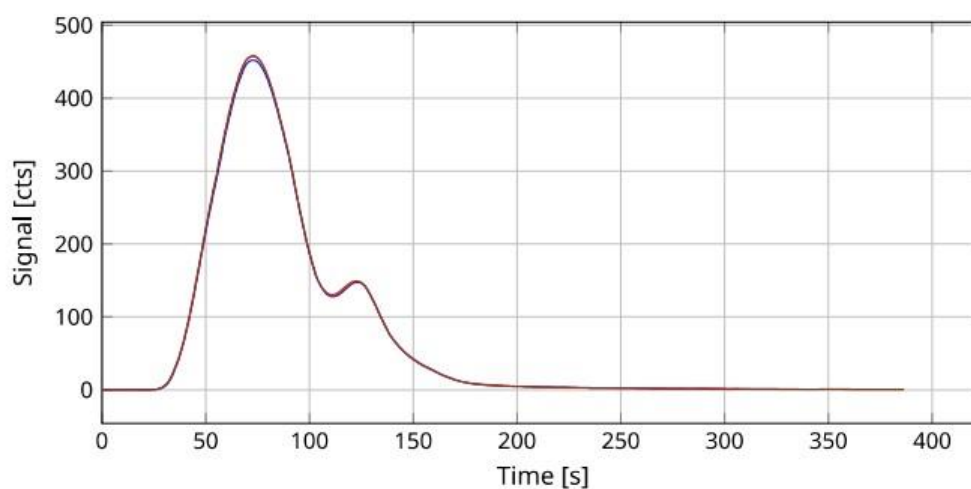
Analysis specifications

method: TS 0-10 mg/l MPO (May 24, 2023, 8:30:11 PM)
type: Sample
sample position: 7
determinations: 3 (3-5)
state: OK
Injection volume: 20 µl
Dilution: 1 : 1

Analysis result

	result	SD	RSD
TS	10.05 mg/l	0.08 mg/l	0.76 %

Measurement curves - TS



Result of determinations - TS

Determination	I _{Gross} [AU]	I _{Net} [AU]	Result [mg/l]
1	52,214	52,214	9.96
2	52,879	52,879	10.09
3	52,940	52,940	10.1
Ø	52,677	52,677	10.05

Calculation - TS

daily factor: 1

Injection volume: 20 µl

Dilution: 1 : 1

Diluent blank: 0 AU/µl

calibration function: $I = k_1 m + k_0$

k_1 : 263,369.0

k_0 : -243.5