



Veera Asiala

# Tunnistuskriteerit uusiutuville ja synteettisille kaasuöljyille

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

22.11.2023

## Tiivistelmä

Tekijä: Veera Asiala  
Otsikko: Tunnistuskriteerit uusiutuville ja synteettisille kaasuöljyille  
Sivumäärä: 36 sivua + 4 liitettä  
Aika: 22.11.2023

Tutkinto: Laboratorioanalytiikka (AMK)  
Tutkinto-ohjelma: Laboratorioanalytiikka  
Ohjaajat: Rikosteknisti Olli Laine  
Rikosteknisti Martin Söderström  
Lehtori Mia Ruismäki

---

Tämän opinnäytetyön aiheena oli päivittää Keskusrikospoliisin (KRP) Rikosteknisen laboratorion vesiperäisten öljynäytteiden tutkimiseen käytettäviä GC-FID- ja GC-MS-analyysimenetelmiä. Työn tavoitteena oli laatia tunnistuskriteerit uusiutuville ja synteettisille kaasuöljyille, jotta niitä pystyttäisiin jatkossa tunnistamaan vesiperäisistä öljynäytteistä Rikosteknisen laboratorion öljypäästötutkimuksissa. Työssä analysoitiin kaupallisia fossiilisia, uusiutuvia ja synteettisiä kaasuöljyvalmisteita sekä kaupallisia metyylialkaanistandardeja.

Tutkimushypoteesin mukaan metyylialkaanien suhde n-alkaaneihin verrattuna on suurempi uusiutuville ja synteettisissä kaasuöljyissä kuin fossiilissa kaasuöljyissä. Metyylialkaanien tunnistamista varten GC-MS-menetelmään luotiin uusi SIM-metodi, joka mittaa metyylialkaaneille spesifisiä ioneja. Tällä uudella metodilla analysoitiin kaupallisia kaasuöljyvalmisteita ja laskettiin niiden sisältämien metyylialkaanien piikkien pinta-alojen suhteet n-alkaaneihin verrattuna yhdisteparille 4MC12/C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, 3MC13/C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>, 4MC14/C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, 3MC15/C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, 4MC16/C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> ja 3MC17/C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>. Työssä tutkittiin myös metyylialkaanien säistymistä sekä määritettiin laajennettu mittausepävarmuus.

Opinnäytetyön avulla tuotettiin tietoa KRP:n Rikostekniselle laboratoriolle etenkin uusiutuville ja synteettisissä kaasuöljyissä tyypillisesti esiintyvistä metyylialkaaneista. Uudella SIM-metodilla pystytään tunnistamaan uusiutuvaa ja synteettistä alkuperää olevia kaasuöljyjä. Metyyli- ja n-alkaanien suhdelukujen perusteella voitiin todeta, että metyylialkaaneja esiintyy uusiutuville ja synteettisissä kaasuöljyvalmisteissa suuremmassa suhteessa kuin fossiilissa kaasuöljyvalmisteissa. Tunnistuskriteeriksi määritettiin suhdeluvut kullekin yhdisteparille 16 %:n mittausepävarmuudella sekä tietyt visuaaliset hyväksymiskriteerit kromatogrammeissa. Tunnistuskriteerit parantavat Rikosteknisen laboratorion kyvykkyyttä öljypäästöjen tutkimisessa.

Avainsanat: fossiilinen kaasuöljy, uusiutuva kaasuöljy, synteettinen kaasuöljy, metyylialkaani, GC-MS, GC-FID

---

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

## Abstract

Author: Veera Asiala  
Title: Identification Criteria for Renewable and Synthetic Gas Oils  
Number of Pages: 36 pages + 4 appendices  
Date: 22 November 2023

Degree: Bachelor of Laboratory Services  
Degree Programme: Laboratory Sciences  
Supervisors: Olli Laine, Forensic Chemist  
Martin Söderström, Forensic Chemist  
Mia Ruismäki, Senior Lecturer

---

This thesis was carried out in the Forensic Laboratory of National Bureau of Investigation (NBI). The purpose of the project was to update the GC-FID and GC-MS analysis methods used to analyse waterborne oil samples. The project aimed to create identification criteria for renewable and synthetic gas oils to enable their identification in future oil spill investigations conducted by the Forensic Laboratory. The study involved the analysis of commercial fossil, renewable, and synthetic gas oil products, as well as commercial methyl alkane standards.

According to the research hypothesis, renewable and synthetic gas oils have a higher ratio of methyl alkanes to n-alkanes compared to fossil gas oils. To identify methyl alkanes, a new SIM method was developed for GC-MS, which measures specific ions for methyl alkanes. This new method was then used to analyse commercial gas oil products and calculate the peak area ratios of methyl alkanes compared to n-alkanes for compound pairs 4MC12/C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, 3MC13/C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>, 4MC14/C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, 3MC15/C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, 4MC16/C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> and 3MC17/C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>. The study also examined the weathering of methyl alkanes and determined the expanded measurement uncertainty.

This thesis work provided information on the methyl alkanes found especially in renewable and synthetic gas oils. The new SIM method allows for the identification of gas oils of renewable and synthetic origin. Based on the ratios of methyl and n-alkanes, it was observed that methyl alkanes are present in higher proportions in renewable and synthetic gas oil products than in fossil gas oil products. Identification criteria were established for each compound pair with a 16% measurement uncertainty and specific visual acceptance criteria in their chromatograms. These identification criteria enhance the Forensic Laboratory's capability in oil spill investigations.

Keywords: fossil gas oil, renewable gas oil, synthetic gas oil, methyl alkane, GC-MS, GC-FID

---

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Tietoa kaasuöljyistä	2
2.1	Fossiilinen kaasuöljy	2
2.2	Uusiutuva diesel	3
2.3	Synteettinen GTL-polttoaine	5
2.4	Kaasuöljyjen säästyminen	6
3	Standardin SFS-EN 15522 ohjeet öljynäytteiden analysointiin	7
3.1	Öljynäytteen taltiointi veden pinnalta	7
3.2	Näytteenvalmistus	8
3.3	GC-FID-menetelmä	8
3.4	GC-MS-menetelmä	9
4	Reagenssit ja laitteet	11
4.1	Reagenssit	11
4.2	Laitteet	12
5	Työn toteutus	13
5.1	Kaasuöljynäytteiden ja standardiliuoksen valmistus	14
5.2	Metyylialkaanien ja kaasuöljynäytteiden GC-FID-analyysi	15
5.3	Uuden SIM-metodin luonti	15
5.4	Kaasuöljynäytteiden analyysi GC-MS-menetelmillä	16
5.5	Säästymiskoe	16
5.6	Mittausepävarmuuden määrittäminen	18
6	Datan käsittely ja tulokset	18
6.1	GC-FID-analyysin tulokset	18
6.2	Uusi SIM-metodi	21
6.3	Kaasuöljynäytteiden analyysi SIM-metodeilla	24
6.4	Säästymiskokeen tulokset	26
6.5	Laajennettu mittausepävarmuus	30

7	Yhteenveto ja johtopäätökset	33
	Lähteet	35
	Liitteet	
	Liite 1: GC-FID- ja GC-MS-menetelmien ajoparametrit	
	Liite 2: Kaupallisten valmisteiden GC-FID-kromatogrammit	
	Liite 3: Kaupallisten valmisteiden TIC-kromatogrammit uudella SIM-metodilla	
	Liite 4: Kaupallisten valmisteiden analyysi standardin mukaisella SIM-metodilla	

## Lyhenteet

- DKM: Dikloorimetaani. Orgaaninen liuotin.
- ETFE: Etyleenitetrafluorietyleni. Polymeeri, josta valmistettua verkkoa käytetään öljynäytteiden taltiointiin vesistön pinnalta.
- FID: *Flame Ionization Detector*, liekki-ionisaatiodekteri. Kaasukromatografiassa yleisesti käytetty dekteri, joka ionisoi näytteen vetyilma-  
liekillä.
- GC: *Gas Chromatography*, kaasukromatografia. Analyttinen menetelmä, jota käytetään erottamaan seoksen sisältämät helposti höyrystyvät yhdisteet toisistaan.
- GTL: *Gas-to-Liquids*. Synteettisen polttoaineen valmistustekniikka.
- HVO: *Hydrotreated Vegetable Oil*, vetykäsitelty kasviöljy. Käytetään kuvaamaan uusiutuvia dieselöljyjä, jotka valmistetaan kasviöljyistä tai nykyään myös elintarviketeollisuuden eläinrasvajätteistä.
- KRP: Keskusrikospoliisi.
- MS: *Mass Spectrometry*, massaspektrometria. Analyttinen menetelmä, joka tutkii yhdisteen massa-varaussuhdetta (m/z).
- PAH: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, polisykliset aromaattiset hiilivedyt. Raakaöljyssä luonnollisesti esiintyviä, ihmisen terveydelle vaarallisia yhdisteitä.
- SIM: *Selected Ion Monitoring*. Massaspektrometrin selektiivinen analyysimenetelmä, jolla näytteestä voidaan analysoida haluttuja tietynmassaisia ioneja.

TIC: *Total Ion Chromatogram*. Kromatogrammi, jossa massaspektrometrin mittauksen tuottamat intensiteetit on summattu yhteen.

## 1 Johdanto

Uusiutuvaa alkuperää olevien polttoaineiden käyttö on kasvussa Euroopassa. Euroopan komission laatiman 55-valmiuspaketin mukaan EU:n kasvihuonepäästöjä vähennetään ainakin 55 % vuoteen 2030 mennessä, ja yksi paketissa mainituista tavoista vähentää kasvihuonepäästöjä on lisätä uusiutuvaa alkuperää olevien polttoaineiden käyttöä meriliikenteessä [1]. Suomessa uusiutuvien polttoaineiden määrää ollaan nostamassa jakeluvuorituksen mukaisesti 13,5 %:sta (2023) 34 %:iin vuoteen 2030 mennessä [2]. Suomi onkin uusiutuvien polttoaineiden tuotannossa edelläkävijä maailmanlaajuisesti [3]. Kun uusiutuvien ja synteettisten polttoaineiden käyttö kasvaa, niiden esiintymisen voidaan myös öljypäästöríkoksissa odottaa lisääntyvän.

Tämän opinnäytetyön aiheena oli päivittää Keskusrikospoliisin (KRP) Rikosteknisen laboratorion vesiperäisten öljynäytteiden tutkimiseen käytettäviä GC-FID- ja GC-MS-analyysimenetelmiä. Menetelmät perustuvat kansainvälisen standardin SFS-EN 15522-2:2012 mukaisiin analyysimenetelmiin, joilla pystytään tunnistamaan ympäristönäytteestä ainoastaan fossiilista alkuperää olevia öljyjä [4]. Toisin sanoen nykyisillä standardin mukaisilla menetelmillä ei pystytä tunnistamaan uusiutuvaa tai synteettistä alkuperää olevia kaasuöljyjä. Työn tavoitteena oli laatia uusiutuville ja synteettisille kaasuöljyille tunnistuskriteerit, joiden avulla kyseisiä kaasuöljytyyppejä pystytään jatkossa tunnistaa vesiperäisistä näytteistä Rikosteknisessä laboratorion öljypäästötutkimuksissa.

Opinnäytetyössä analysoitiin kaupallisia fossiilisia, uusiutuvia ja synteettisiä kaasuöljyvalmisteita sekä metyylialkaanistandardeja GC-FID- ja GC-MS-tekniikoilla. Rikosteknisen laboratorion suorittamien esikokeiden perusteella voitiin olettaa, että metyylialkaanien pitoisuus suhteessa n-alkaaneihin olisi huomattavasti suurempi uusiutuvissa ja synteettisissä kaasuöljyissä kuin fossiilissa kaasuöljyissä. Tämän tutkimushypoteesin perusteella uusiutuvia ja synteettisiä kaasuöljyjä voitaisiin tunnistaa ja erottaa fossiilisista kaasuöljyistä määrittämällä niiden sisältämien metyylialkaanien kromatogrammipiikkien pinta-alojen suhteet



n-alkaaneihin verrattuna. Työssä tutkittiin myös säästymisen vaikutusta metyyli- ja n-alkaanien pitoisuuksiin sekä tehtiin toistettavuus- ja uusittavuuskokeet mitausepävarmuuden määrittämiseksi. Opinnäytetyö tehtiin KRP:n Rikostekni- sessä laboratorioissa syksyllä 2023.

## 2 Tietoa kaasuöljyistä

Kaasuöljyllä tarkoitetaan dieselöljyä tai kevyttä polttoöljyä. Dieselöljyä käytetään polttoaineena liikenteessä, kun taas kevyttä polttoöljyä käytetään esimerkiksi lämmityksessä sekä maatalous- ja työkoneissa. Kevyt polttoöljy on kemialliselta koostumukseltaan samanlaista kuin dieselöljy, mutta kevyemmin verotettua. Dieselöljy ja kevyt polttoöljy ovat siis kemiallisesti samaa tuotetta eri kauppanimillä. [5.]

Tässä osiossa kerrotaan fossiilisen kaasuöljyn, uusiutuvan biodieselin ja HVO-dieselin (*Hydrotreated Vegetable Oil*) sekä synteettisen GTL-polttoaineen (*Gas-to-Liquids*) valmistuksesta sekä niiden kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista. Tämän osion viimeisessä luvussa kerrotaan säästymisestä eli ympäristöolosuhteiden vaikutuksista vesistöön päästetyn öljyn ominaisuuksiin.

### 2.1 Fossiilinen kaasuöljy

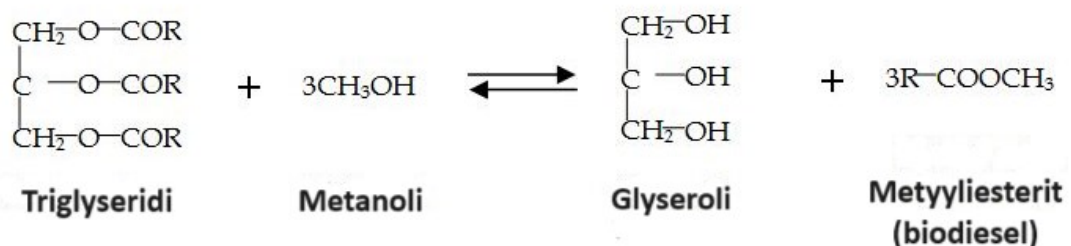
Kaasuöljyä on perinteisesti valmistettu fossiilisesta raakaöljystä. Raakaöljy on nestemäisten hiilivetyjen seos, joka on muodostunut esihistoriallisten eliöiden hautauduttua maan sedimenttikerrosten väliin ajan saatossa. Raakaöljy on siis uusiutumaton energianlähde. Hiilivetyjen lisäksi se sisältää luonnostaan myös terveydelle ja ympäristölle haitallisia yhdisteitä, kuten rikkiä, metalleja sekä aromaattisia yhdisteitä. Raakaöljypohjaisten polttoaineiden epätäydellisessä palamisessa syntyy polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä, PAH-yhdisteitä (*Polycyclic Aromatic Compounds*), jotka ovat ilmansaasteiksi luokiteltuja, ihmisen terveydelle haitallisia yhdisteitä. [6, s. 4–5; 7, s. 1–25.]

Fossiilista dieselpolttoainetta valmistetaan tislaamalla raakaöljyä tislausalueella 180–360 °C. Tuotteena syntyy jae, joka sisältää n. 86 massaprosenttia hiiltä ja 14 massaprosenttia vetyä. Tuotteen sisältämät hiilivetyketjut ovat noin 9–26:n hiiliatomin pituisia. Dieselpolttoaineen rikkipitoisuus saa Suomessa olla maksimissaan 0,0010 prosenttia. Fossiilisen dieselin korvaamiseksi on alettu kehittää uusiutuvaa ja synteettistä alkuperää olevia vaihtoehtoisia polttoaineita. [8, s. 251.]

## 2.2 Uusiutuva diesel

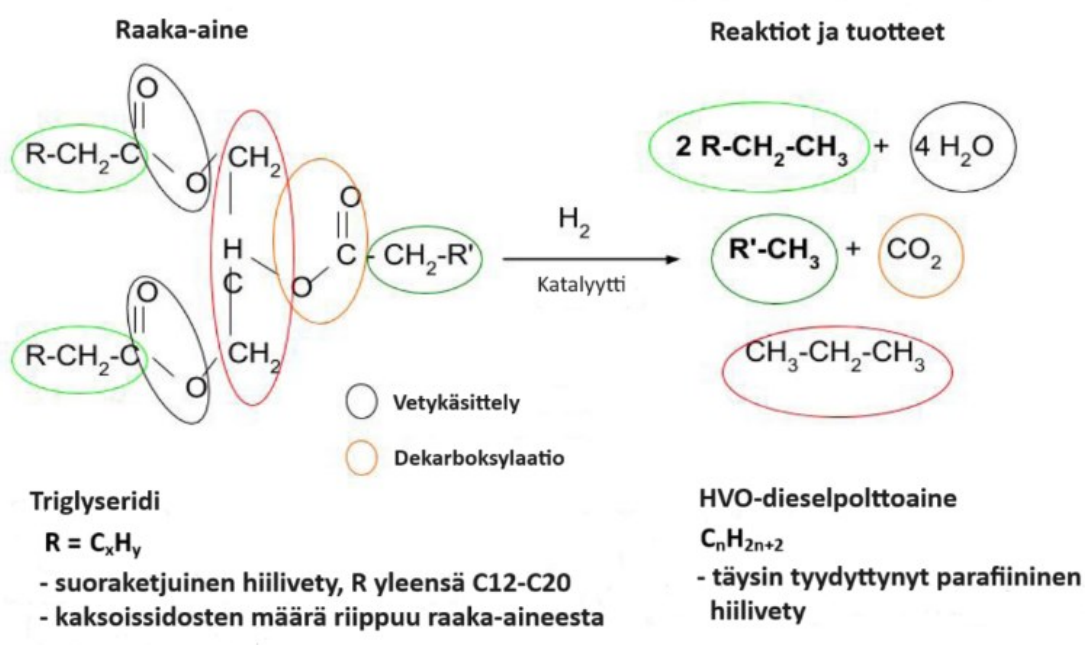
Uusiutuvan dieselin valmistuksessa ei käytetä raakaöljyä tai muita fossiilista alkuperää olevia raaka-aineita, vaan biomassaa, kuten elintarviketeollisuuden jätteitä ja tähteitä. Uusiutuvat dieselit voidaan jakaa ns. ensimmäisen sukupolven biodieseliin ja toisen sukupolven uusiutuvaan HVO-dieseliin, jotka eroavat toisistaan niin valmistusprosessin ja lopputuotteiden kuin kemiallisten ominaisuuksiensa osalta. [9.]

Biodieseliä valmistetaan kasvi- tai eläinrasvoista transesterifikaatioreaktiolla, jossa öljyn rasvahappomolekyyli reagoi metanolin kanssa muodostaen FAME-yhdisteitä (*Fatty Acid Methyl Esters*) ja glyserolia (kuva 1). FAME-yhdisteet ovat rasvahapon metyyliestereitä, jotka sisältävät happea ja kaksoissidoksia. Biodieseliä voidaan käyttää dieselvalmisteissa vain maksimissaan 7 %:n pitoisuutena, sillä suurempana pitoisuutena se voi aiheuttaa mm. polttoainejärjestelmän kumi- ja muoviosien vaurioitumista. [10, s. 9; 11.]



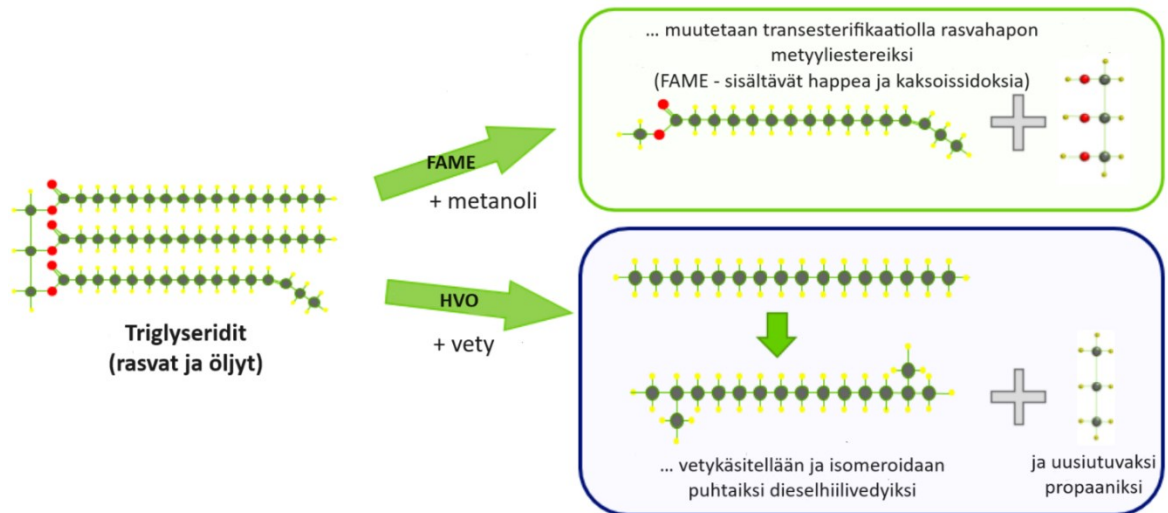
Kuva 1. Triglyseridin ja metanolin välinen transesterifikaatioreaktio biodieselin valmistuksessa. [12, muokattu.]

Toisen sukupolven uusiutuva diesel valmistetaan vetykäsittelmällä elintarvike-teollisuuden eläin- ja kasvirasvajätteitä prosessilla, jossa tuotteena syntyy HVO-yhdisteitä. Esimerkiksi suomalainen öljynjalostusyhtiö Neste Oyj valmistaa HVO-dieseliä omalla patentoidulla tekniikallaan, jossa happea poistetaan rasvajätteen triglyseridimolekyyleistä korkeassa paineessa ja lämpötilassa (kuva 2). Prosessissa muodostuu haarautumattomia n-alkaaneja sekä haaroittuneita metyylialkaaneja, joita kutsutaan myös parafiinisiksi hiilivedyiksi. Reaktiossa syntyy myös vettä ja hiilidioksidia. Suoraketjuiset hiilivedyt isomeroidaan metyylialkaaneiksi ja sivutuotteena syntyy myös uusiutuvaa propaania. [10, s. 5–7.]



Kuva 2. HVO-dieselin valmistuksen reaktioreitit [10, s. 5, muokattu].

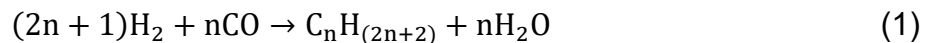
HVO-dieseliä voidaan käyttää dieselmootoreissa kaikenlaisissa sekoitussuh-teissa, sillä sen kemiallinen rakenne on fossiilisen dieselin kaltaista. HVO-diesel ei myöskään sisällä fossiilisen dieselin sisältämiä aromaattisia yhdisteitä, joten se palaa moottorissa fossiilista dieseliä puhtaammin. Erot biodieselin ja HVO-dieselin valmistuksessa ja lopputuotteissa on havainnollistettu kuvassa 3. [9; 10, s. 7.]



Kuva 3. Erot biodieselin ja HVO-dieselin valmistuksessa ja lopputuotteissa [10, s. 7, muokattu].

### 2.3 Synteettinen GTL-polttoaine

Synteettistä polttoainetta valmistetaan maakaasusta GTL-prosessilla. Prosessin ensimmäisessä vaiheessa metaanikaasua hapetetaan osittain, jolloin syntyy hiilimonoksidia ja vetyä sisältävää synteetikaasua. Seuraavaksi synteetikaasu muutetaan nestemäisiksi hiilivedyiksi Fischer-Tropsch-reaktiolla, jossa hiilimonoksidi- ja vetykaasu reagoivat keskenään korkeassa paineessa ja lämpötilassa Fischer-Tropsch-katalyytin avustamana (kaava 1). Reaktiotuotteina syntyy paljon eripituisia, jopa yli sata hiiliatomia sisältäviä suoraketjuisia hiilivetyjä sekä sivutuotteena vettä. [13, s. 8–9.]



Tämä parafiininen tuote on huoneenlämmössä kiinteää vahaa eikä ole sellaisenaan vielä valmis käytettäväksi polttoaineena. Vahamainen tuote jalostetaan edelleen vetykrakkaamalla: hiilivedyt laitetaan reagoimaan vedyn kanssa katalyytin vaikutuksesta, jolloin pitkät hiilivetyketjut pilkkoutuvat lyhyemmiksi, usein 15–18 hiiliatomin pituisiksi ketjuiksi. Samalla ketjut jalostetaan haaroittuneiksi metyylialkaaneiksi hydroisomerisaatiolla. [13, s. 8–9.]

GTL-polttoainetta voidaan käyttää dieselmootoreissa perinteisen dieselin tapaan. Se ei sisällä rikkiä tai aromaattisia hiilivetyjä, joten se on myrkyttömämpää ja vähäpäästöisempää kuin fossiilinen diesel. [13, s. 14.]

## 2.4 Kaasuöljyjen säistyminen

Kun öljyä pääsee vesistöön, se altistuu ympäristön olosuhteille, jolloin sen fysiikkaaliset ja kemialliset ominaisuudet muuttuvat. Tätä kutsutaan säistymiseksi (*weathering*). Öljyn säistymisprosesseja ovat muun muassa haihtuminen, liukeneminen, biohajoaminen sekä foto-oksidaatio. Säistymiseen vaikuttaa muun muassa ilman ja veden lämpötila, tuuli, auringonvalo ja veden virtaukset. [4, s. 79–80; 14, s. 126–134.]

Haihtuminen poistaa öljyn kevyimpiä hiilivetyjä. Liukeneminen vaikuttaa fossiilisten kaasuöljyjen sisältämiin heterosyklisiin ja aromaattisiin yhdisteisiin, jotka liukenevat veteen ajan saatossa helpommin kuin tyydyttyneet hiilivedyt. Biohajoaminen poistaa öljyn sisältämiä suoraketjuisia hiilivetyjä noin kahden viikon jälkeen öljypäästöstä. Foto-oksidaatio taas vaikuttaa fossiilisen kaasuöljyn sisältämiin PAH-yhdisteisiin (*Poly Aromatic Hydrocarbons*). Metyylialkaanit eivät ole heterosyklisiä, polysyklisiä eivätkä aromaattisia, joten niiden säistymiseen vaikuttaa pääasiassa haihtuminen sekä pidemmällä aikavälillä biohajoaminen. [4, s. 79–88; 14, s. 126–134.]

Öljypäästötapauksissa öljy saattaa olla vesistöissä jopa päivien ajan, jolloin sen kemialliset ja fysiikkaaliset ominaisuudet ehtivät muuttua ennen kuin öljypäästö huomataan ja siitä otetaan näytteet analyysia varten. Öljytyypin tunnistusta varten tehtävissä analyyseissä tuleekin ottaa huomioon se, että säistymisen takia näytteestä on jo saattanut hävitä sen alun perin sisältämiä kevyitä hiilivetyjä.

### **3 Standardin SFS-EN 15522 ohjeet öljynäytteiden analysointiin**

Tässä työssä käytettiin Rikosteknisen laboratorion öljynäytteiden analyysimenetelmiä, jotka perustuvat kansainväliseen standardiin SFS-EN 15522-2:2012 [4]. Kyseisessä standardissa kuvataan analyttiset GC-FID- ja GC-MS-menetelmät, joilla voidaan analysoida öljypäästöepäilyn rikostekniseen tutkintaan liittyviä vesiperäisiä ympäristönäytteitä. Näiden menetelmien avulla voidaan löytää ja tunnistaa fossiilista alkuperää olevia öljyjä vesistöstä kerätystä näytteestä. Samoilla menetelmillä voidaan analysoida myös esimerkiksi merellä kulkevan aluksen öljytankista otettuja vertailunäytteitä, jolloin öljypäästön lähde voidaan mahdollisesti selvittää. [4.]

Standardin ensimmäinen osa, SFS-EN 15522-1:2023, sisältää ohjeet öljynäytteen taltiointiin ja käsittelyyn [14]. Näytteen taltiointi ei normaalisti kuulu Rikosteknisen laboratorion öljymenetelmään, sillä näytteenotto suoritetaan rikospaikalla viranomaisen toimesta, mutta tässä työssä standardin ohjeistusta näytteenottoon hyödynnettiin säästymiskokeen toteutusta varten. Tässä osiossa kuvataan, miten öljypäästöihin liittyvät öljynäytteet tulisi taltioida ja analysoida standardin SFS-EN 15522 mukaan [4; 15].

#### **3.1 Öljynäytteen taltiointi veden pinnalta**

Standardin ensimmäisen osan mukaan vesistöön päässeestä öljystä voidaan taltioida näyte etyleenitetrafluorietyleeniverkolla (ETFE). ETFE-verkko on vettä hylkivää materiaalia, minkä ansiosta vesistöstä saadaan kerättyä ainoastaan analysoitavaksi haluttu öljy. Verkkoa liikutetaan öljyllä saastuneen veden pinnalla, jolloin öljy tarttuu verkon pintaan. Öljyinen verkko laitetaan korkilliseen lasipulloon ja toimitetaan laboratorioon analysoitavaksi. [15, s. 12.]

### 3.2 Näytteenvalmistus

Standardin toinen osa sisältää näytteenvalmistusohjeet erilaisille näytteille, kuten vesinäytteille, ETFE-verkolla kerätyille näytteille, paksua öljyä ja emulgoitunutta öljyä sisältäville näytteille, paakkuuntuneille öljynäytteille sekä öljyn saastuttamista eläimistä taltioituille näytteille. Näytematriisista riippumatta kaikki näytteet uutetaan esikäsittelyvaiheiden jälkeen dikloorimetaaniin (DKM). [4, s. 16–17.]

Tässä työssä käsiteltiin ainoastaan kaupallisia nestemäisiä öljyvalmisteita sekä säistymiskokeessa ETFE-verkolla kerättyjä näytteitä. Standardin mukaan ETFE-verkkoon taltioitu öljy uutetaan dikloorimetaaniin asettamalla verkko esimerkiksi dekantterilasiin ja kaatamalla dikloorimetaania verkon päälle. Kaupalliset öljytuotteet ovat puhtaita, joten ne voidaan laimentaa suoraan dikloorimetaaniin sopivalle pitoisuustasolle. [4, s. 17.]

### 3.3 GC-FID-menetelmä

Standardin mukaisessa menetelmässä öljynäytteiden analysointiin käytetään GC-FID-tekniikkaa eli kaasukromatografiaa liekki-ionisaatiodektoilla (*Gas Chromatography-Flame Ionization Detector*). Tekniikkaa käytetään öljynäytteiden seulontaan (*screening*), jotta saadaan alustavaa tietoa siitä, sisältääkö näyte fossiilista alkuperää olevaa öljyä. [4, s. 43.]

Menetelmässä öljytyypin tunnistus tehdään vertaamalla öljynäytteen tuottamaa kromatogrammia vertailukokoelman tunnettujen öljyjen kromatogrammeihin. Menetelmällä näytteestä pystytään tunnistamaan esimerkiksi kaasuöljy, raskas polttoöljy, voiteluöljy sekä eri öljytyyppien seoksia. Öljynäytteen voidaan todeta sisältävän fossiilista kaasuöljyä, kun sen GC-FID-kromatogrammi vastaa profiiltaan fossiiliselle kaasuöljylle tyypillistä kromatogrammia ja, kun kromatogrammissa nähdään fossiilisille kaasuöljyille tyypillisiä yhdisteitä, kuten pristaani, norpristaani ja fytaani. [4, s. 89–91.]

Laitteen toimintakunnon varmistamiseksi näytteiden välissä analysoidaan nollaja kontrollinäytteet. Kontrollinäytteinä käytetään raskaan polttoöljyn ja kaasuöljyn seosta sekä hiilivetysarjareferenssiä. Laitteen toimintakuntoa seurataan kontrollikorttien avulla. Menetelmän ajoparametrit näkyvät liitteessä 1. [4, s. 43–47.]

### 3.4 GC-MS-menetelmä

Standardin mukaisessa analyysimenetelmässä öljytyypin tunnistukseen käytetään myös kaasukromatografia-massaspektrometristä menetelmää (GC-MS, *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*). Tällä menetelmällä vahvistetaan GC-FID-analyysin antama tulos näytteen sisältämästä fossiilisesta öljytyypistä. [4, s. 48–54.]

Menetelmässä käytetään massaspektrometrin SIM-metodia (*Selected Ion Monitoring*). SIM-metodissa kvadrupolimassaspektrometri monitoroi ainoastaan valittuja ioneja. Tällöin vain ionit, joilla on tietyn suuruinen massa ( $m/z$ , *mass-to-charge*) kulkeutuvat kvadrupolin läpi detektorille. SIM-metodi on siis selektiivisempi tapa analysoida haluttuja yhdisteitä kuin SCAN-metodi, jossa kvadrupolin läpi päästetään kaikenmassaisia ioneja, esimerkiksi  $m/z$  50–500. [4, s. 52–53; 16, s.608.]

Standardin mukaisen menetelmän SIM-metodi mittaa taulukon 1 mukaisia ioneja, joita muodostuu, kun fossiilisen kaasuöljyn sisältämät hiilivety-yhdisteet ionisoituvat massaspektrometrissä [4, s. 52]. Opinnäytetyössä käytettiin myös SCAN-metodia, joka mittaa kaikkia ioneja  $m/z$  50–500. GC-FID-menetelmän tavoin laitteen toimintakuntoa seurataan raskaan polttoöljyn ja kaasuöljyn seoksen, hiilivetysarjareferenssin sekä nollanäytteiden avulla [4, s. 53–54]. Menetelmän ajoparametrit näkyvät liitteessä 1.



Taulukko 1. Standardin mukaisen GC-MS-menetelmän SIM-metodissa mitattavat ionit. [4, s. 52]

Mittauksen alkamisaika (min.)	Mitattavat ionit (m/z)
4,00	83, 85
11,50	83, 85, 123, 128, 134, 142, 148, 152, 166, 180, 194
18,50	83, 85, 152, 154, 156, 162, 166, 168, 170, 176, 180, 184, 190, 194
26,00	83, 85, 178, 180, 184, 190, 191, 192, 194, 198, 208, 212, 240
31,00	83, 85, 191, 192, 202, 206, 208, 212, 215, 216, 219, 220, 226, 234, 240
35,00	83, 85, 191, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 228, 230, 231, 234, 240, 242, 244, 256
40,00	83, 85, 191, 205, 217, 218, 231, 242, 244, 252, 256, 270, 284
47,00	83, 85, 191, 205, 217, 218, 231, 276, 287

SIM-analyysin tulokset kvantitoidaan makrolla datankäsittelyohjelmassa. Makro tulostaa näytteen TIC-kromatogrammin sekä yhdeksän ionikromatogrammia, joissa monitoroidaan fossiilipohjaisille öljyille tyypillisiä ioneja m/z 85, 191, 192, 198, 216, 217, 218, 231 ja 234 omissa aikaikkunoissaan. Rikosteknisessä laboratoriossa öljynäytteen todetaan sisältävän fossiilista öljyvalmistetta, kun näissä ionikromatogrammi-ikkunoissa nähdään piikkejä tietynlaisilla piikkiprofiileilla.

Standardin mukaisen SIM-metodin tunnistaessa ainoastaan fossiilista alkuperää olevia kaasuöljyjä, työtä varten luotiin uusi SIM-metodi, jolla voidaan tunnistaa uusiutuvien ja synteettisten kaasuöljyjen sisältämiä metyylialkaaneja. Uuden SIM-metodin luonti on kuvattu tarkemmin luvuissa 5.3 ja 6.2.

## 4 Reagenssit ja laitteet

### 4.1 Reagenssit

Työssä käytetyt kaupalliset kaasuöljyvalmisteet on lueteltu taulukossa 2. Tuotteista kaksi oli täysin fossiilista kaasuöljyä, neljä oli täysin uusiutuvaa kaasuöljyä, yksi oli sekä uusiutuvaa että fossiilista kaasuöljyä sisältävä tuote ja yksi oli täysin synteettinen polttoaine. Kaasuöljyvalmisteita säilytettiin jääkaapissa.

Taulukko 2. Työssä analysoidut kaupalliset kaasuöljyvalmisteet.

Rekisterinumero	Tuote	Fossiilinen	Uusiutuva	Synteettinen
VRT-1090	Neste DMA/Tempera polttoöljy/Pro moottoripolttoöljy	x		
VRT-1172	Neste Futura Diesel, talvilaatu, parafiininen	x	x	
VRT-1169	Neste Futura Diesel, talvilaatu, fossiilinen	x		
VRT-1167	Neste MY Diesel		x	
VRT-1203	St1 HVO Diesel		x	
VRT-1204	ABC Nero Diesel		x	
VRT-1205	Shell HVO Diesel		x	
FS-238	Shell GTL Fuel			x

Standardiyhdisteinä käytettiin kuutta kaupallista metyylialkaanivalmistetta (taulukko 3). Standardiyhdisteet toimitettiin 1 ml:n ampulleissa, joissa metyylialkaanipitoisuus oli 1,0 mg/ml iso-oktaaniin liuotettuna.

Taulukko 3. Työssä analysoidut kaupalliset metyylialkaanistandardit.

Nimi	Lyhenne	Molekyylikaava	Valmistaja
3-Metyylitridekaani	3MC13	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Chiron
3-Metyylipentadekaani	3MC15	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Chiron
3-Metyyliheptadekaani	3MC17	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Chiron
4-Metyylidodekaani	4MC12	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Chiron
4-Metyylitetradekaani	4MC14	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Chiron
4-Metyyliheksadekaani	4MC16	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Chiron

Laadunvarmistusnäytteinä käytettiin seuraavia referenssiluoksia:

- kaasuöljyn ja raskaan polttoöljyn seos, pitoisuus 1,2 mg/ml dikloorimetaaniin laimennettuna
- hiilivetyserie, jossa parilliset hiilivedyt C<sub>10</sub>–C<sub>40</sub> ja pitoisuus 0,01 mg per komponentti dikloorimetaaniin liuotettuna.

Muita työssä käytettyjä reagensseja olivat liuottimena ja analyysilaitteissa pesuliuksena käytetty dikloorimetaani sekä pesuliuksena käytetty heksaani.

## 4.2 Laitteet

Työssä käytettiin seuraavanlaista GC-FID-laitteistoa:

- kaasukromatografi Agilent Technologies 7890B FID-detektorilla
- kolonni DB-1, 100 % dimetyylipolysiloksaani (15 m x 0,25 mm x 0,25 µm), Agilent J&W GC Columns
- näytteensyöttäjä Agilent Technologies G4513A.

Työssä käytettiin seuraavanlaista GC-MS-laitteistoa:

- kaasukromatografi Agilent Technologies 7890B GC System

- kolonni DB-5 (30 m x 0,25 mm, 0,25  $\mu$ m), Agilent J&W GC Columns
- massaspektrometri Agilent Technologies 5977A MSD
- näytteenäytin Agilent Technologies G4513A.

## 5 Työn toteutus

Työssä analysoitiin kaupallisia fossiilisia, uusiutuvia ja synteettisiä kaasuöljyjä (taulukko 3) sekä kaupallisia metyylialkaaneja (taulukko 4). Näytteiden analysointiin käytettiin luvussa 3 kuvattuja standardin mukaisia GC-FID- ja GC-MS-menetelmiä. Molempien analyysimenetelmien parametrejä muokattiin niin, että niillä voidaan analysoida myös uusiutuvissa ja synteettisissä kaasuöljyissä esiintyviä metyylialkaaneja. Työn painopiste oli kuitenkin GC-MS-menetelmän kehityksessä.

Työn ideana oli mitata metyylialkaanien 3MC13, 3MC15, 3MC17, 4MC12, 4MC14 ja 4MC16 suhteellinen pitoisuus n-alkaaneihin  $C_{13}H_{28}$ ,  $C_{14}H_{30}$ ,  $C_{15}H_{32}$ ,  $C_{16}H_{34}$ ,  $C_{17}H_{36}$  ja  $C_{18}H_{38}$  verrattuna. Tätä varten luotiin uusi SIM-metodi, joka mittaa valituille metyylialkaaneille ja n-alkaaneille tunnusomaisia ioneja. Suhteellisten pitoisuuksien mittaaminen suoritettiin laskemalla metyylialkaanien TIC-kromatogrammeista piikkien pinta-alojen suhteet yhdistepareille 4MC12/ $C_{13}H_{28}$ , 3MC13/ $C_{14}H_{30}$ , 4MC14/ $C_{15}H_{32}$ , 3MC15/ $C_{16}H_{34}$ , 4MC16/ $C_{17}H_{36}$  ja 3MC17/ $C_{18}H_{38}$ . Näistä suhteellisista pitoisuuksista määritettiin tunnusomaiset suhdeluvut uusiutuvissa ja synteettisissä kaasuöljyissä, joiden avulla kyseiset kaasuöljytyypit voidaan erottaa fossiilisista kaasuöljyistä.

Tässä osiossa kuvataan ensin kaasuöljynäytteiden ja metyylialkaanien seoksen valmistus. Seuraavaksi kerrotaan näytteiden ja standardiyhdisteiden GC-FID-analyysistä sekä kyseisen menetelmän muokkauksesta. Luvuissa 5.3 ja 5.4 kerrotaan työn keskeisimmistä vaiheista, metyylialkaanien GC-MS-analyysistä ja uuden SIM-metodin luonnista sekä kaasuöljytuotteiden analyysistä tällä uudella metodilla. Lopuksi kerrotaan säästymiskokeen toteutuksesta ja laajennetun mitausepävarmuuden määrittämisestä.

## 5.1 Kaasuöljynäytteiden ja standardiliuoksen valmistus

Kaupalliset kaasuöljyvalmisteet ovat puhtaita öljytuotteita, jotka eivät tarvitse erillisiä esikäsitteilyitä, vaan ne voitiin laimentaa suoraan dikloorimetaanilla. Kaikki näyte- ja standardiliuosten valmistuksessa käytetty lasitavara käsiteltiin ensin dikloorimetaanilla, ettei lasitavaroista liukene kontaminaatioita valmistettavaan liuokseen.

Kaupallisista kaasuöljyvalmisteista valmistettiin ensin 10-prosenttiset DKM-laimennokset. Näitä kantaliuoksia laimennettiin edelleen DKM:lla, jolloin saatiin valmiit käyttöliuokset. Rikosteknisen laboratorion kriteerien mukaan käyttöliuoksen pitoisuuden tuli olla sellainen, että GC-FID-kromatogrammissa liuoksen antama detektorivaste on  $100 \pm 20$  pA. Kunkin tuotteen pitoisuus säädettiin sopivaksi ennen varsinaisia analyysejä. Näytteiden lopullisten käyttöliuosten pitoisuudet näkyvät taulukossa 4. Käyttöliuoksia säilytettiin jääkaapissa.

Taulukko 4. Kaasuöljynäytteiden käyttöliuosten pitoisuudet.

Näyte	Pitoisuus (%)
VRT-1090	0,26
VRT-1172	0,20
VRT-1169	0,15
VRT-1167	0,10
VRT-1203	0,10
VRT-1204	0,10
VRT-1205	0,11
FS-238	0,20

Metyylialkaanien vertailuaineiksi hankittiin kuusi kaupallista metyylialkaanistandardia. Standardit toimitettiin 1 ml:n ampulleissa, jotka sisälsivät kukin yhtä metyylialkaania, jonka pitoisuus oli 1,0 mg/ml iso-oktaaniin liuotettuna. Kustakin standardiyhdisteestä valmistettiin ensin 10 % DKM-kantaliuokset.

Kantaliuoksista valmistettiin kaikkien kuuden metyylialkaanin seos, jonka pitoisuus oli 0,01 mg/ml per komponentti. Käyttöliuosta säilytettiin jääkaapissa.

## 5.2 Metyylialkaanien ja kaasuöljynäytteiden GC-FID-analyysi

GC-FID-menetelmällä analysoitiin ensin yksittäiset metyylialkaanistandardit, jotta saatiin selville niiden retentioajat. Metyylialkaanien retentioajat lisättiin GC-FID-menetelmään, jotta menetelmä integroi jatkossa myös mahdolliset metyylialkaanipiikit ja nimeää ne automaattisesti.

Seuraavaksi samalla menetelmällä analysoitiin kaupalliset kaasuöljytuotteet, jolloin niiden kromatogrammeista voitiin alustavasti tunnistaa metyylialkaanipiikkejä niiden retentioaikojen perusteella. Perusteellisempi metyylialkaanien tunnistus tehtiin kehittämällä GC-MS-menetelmää.

## 5.3 Uuden SIM-metodin luonti

Yksi työn keskeisimmistä vaiheista oli luoda käytössä olevan GC-MS-menetelmän rinnalle uusi SIM-metodi, jolla voidaan mitata uusiutuvien ja synteettisten kaasuöljyjen sisältämiä metyylialkaaneja.

Yksittäiset metyylialkaanistandardit analysoitiin ensin GC-MS-menetelmän SCAN-metodilla, jotta saatiin selville niiden retentioajat ja massaspektrit. Metyylialkaanien massaspektreistä nähtiin, millaisiksi fragmenteiksi kukin metyylialkaani ionisoituu massaspektrometrissä. Työssä analysoidut metyylialkaanit ovat kemialliselta rakenteeltaan melkein samanlaisia: yhdisteiden hiilivetyketjut ovat vain muutamien hiiliatomien verran eripituisia, ja metyyliiryhmä lähtee joko ketjun kolmannelta tai neljännestä hiilestä. Eri metyylialkaanien massaspektreissä esiintyy siis paljon samoja fragmentteja, sillä rakenteet ovat niin samankaltaiset. Tämän takia metyylialkaanien spesifeiksi ioneiksi valittiin massaspektrissä mahdollisimman isolla massalla näkyviä ioneja. Nämä ionit syntyvät, kun metyylialkaanimolekyylit katkeaa hiilivetyketjun haarakohdasta.

Näin saatiin retentioajat ja spesifit ionit metyylialkaanien tunnistusta varten. Metyylialkaanien ja n-alkaanien yhdisteparit valittiin niin, että kutakin metyylialkaanipiikkiä verrattiin aina sen oikealla puolella lähimpänä olevaan n-alkaanipiikkiin. Näiden parametrien perusteella luotiin kokonaan uusi SIM-metodi.

#### 5.4 Kaasuöljynäytteiden analyysi GC-MS-menetelmillä

Kun uusi SIM-metodi oli luotu, sillä analysoitiin kaikki kaupalliset kaasuöljytuotteet, jotta saatiin tietoa siitä, sisältävätkö tuotteet metyylialkaaneja ja missä suhteissa. Saatujen TIC-kromatogrammien metyylialkaani- ja n-alkaanipiikkien pinta-alojen suhteet laskettiin yhdistepareille 4MC12/C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, 3MC13/C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>, 4MC14/C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, 3MC15/C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, 4MC16/C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> ja 3MC17/C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>. Näin saatiin selville, miten suhdeluvut muuttuvat uusiutuvien, synteettisen ja fossiilisten dieselvalmisteiden kesken.

Kaupalliset kaasuöljyvalmisteet analysoitiin myös standardin mukaisella SIM-metodilla, jotta pystyttiin osoittamaan, ettei kyseinen menetelmä anna positiivista tulosta uusiutuville ja synteettisille kaasuöljyvalmisteille.

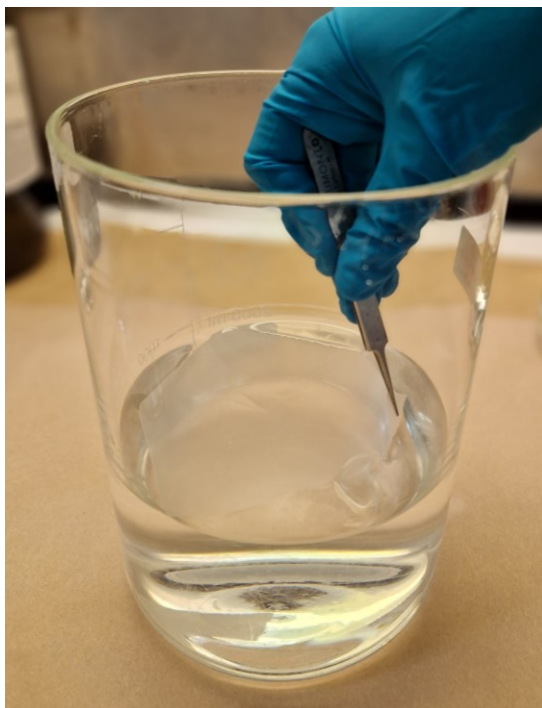
#### 5.5 Säistymiskoe

Säistymiskokeessa analysoitiin veden pinnalta ETFE-verkolla kerättyjä öljynäytteitä. Tarkoituksena oli saada suuntaa antavaa tietoa siitä, kuinka paljon metyylialkaaneja haihtuu veden pinnalta säistymisen vaikutuksesta.

Koetta varten luotiin neljä keinotekoista öljypäästöä. Neljään kahden litran dekantteriliasiin laitettiin yksi litra vesijohtovettä, jonka pinnalle pipetoitiin 100 µl synteettistä GTL-polttoainetta (FS-238). Synteettinen GTL-kaasuöljy sisältää kaikkia kuutta tutkittavaa metyylialkaania, minkä takia se soveltui edustamaan kaikkia tässä työssä käytettäviä uusiutuvia ja synteettisiä kaasuöljyjä.

Öljynäytteet taltioitiin liikuttamalla ETFE-verkkoa veden pinnalla noin kahden minuutin ajan (kuva 4). Ensimmäiset öljynäytteet taltioitiin kahdesta

dekanterilasista rinnakkaismääriytyksinä 24 tuntia öljypäästön luomisen jälkeen ja toiset kaksi rinnakkaisnäytettä 74 tunnin jälkeen. Nollanäytteitä varten otettiin kahteen kahden litran dekanterilasiin yksi litra vesijohtovettä, johon ei lisätty öljyä ja niistä taltioitiin rinnakkaisnäytteet heti. Kaikki näytteet uutettiin ETFE-verkosta 50 ml:aan dikloorimetaania. Uutteet siirrettiin Headspace -pulloihin ja säilytettiin jääkaapissa ennen GC-FID- ja GC-MS-analyyskejä.



Kuva 4. Öljynäytteen taltiointi ETFE-verkolla. Verkkoa liikutetaan veden pinnalla kahden minuutin ajan, minkä jälkeen se siirretään dekanterilasiin, jossa siitä uutetaan taltioitu öljy dikloorimetaaniin.

Uutteet analysoitiin GC-FID-menetelmällä sekä uudella GC-MS-menetelmällä. Kromatogrammeista määritettiin piikkien pinta-alojen suhteet yhdistepareille 4MC12/C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, 3MC13/C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>, 4MC14/C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, 3MC15/C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, 4MC16/C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> ja 3MC17/C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>. Rinnakkaismääriytyksille laskettiin keskiarvot. Samat suhteet määritettiin myös säistymättömälle kaasuöljylle (FS-238). Säistyneiden näytteiden suhdelukuja verrattiin säistymättömän näytteen suhdelukuihin säistymisen vaikutuksen arvioimiseksi.



## 5.6 Mittausepävarmuuden määrittäminen

Työssä tehtiin toistettavuus- ja uusittavuuskokeet metyylialkaanien ja n-alkaanien suhteellisten pitoisuuksien laajennetun mittausepävarmuuden määrittämiseksi.

Toistettavuuden määrittämiseksi synteettinen GTL-polttoaine (FS-238) analysoitiin samassa ajosarjassa kymmenen kertaa peräkkäin GC-MS-menetelmän uudella SIM-metodilla. Uusittavuuden määrittämiseksi sama synteettinen GTL-polttoaine analysoitiin yhden kerran viitenä eri päivänä GC-MS-menetelmän uudella SIM-metodilla. Toistettavuus ja uusittavuus laskettiin TIC-kromatogrammien piikkien pinta-alojen suhteille yhdistepareissa 4MC12/C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, 3MC13/C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>, 4MC14/C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, 3MC15/C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, 4MC16/C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> ja 3MC17/C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>. Toistettavuuden ja uusittavuuden avulla laskettiin laajennettu mittausepävarmuus.

## 6 Datan käsittely ja tulokset

### 6.1 GC-FID-analyysin tulokset

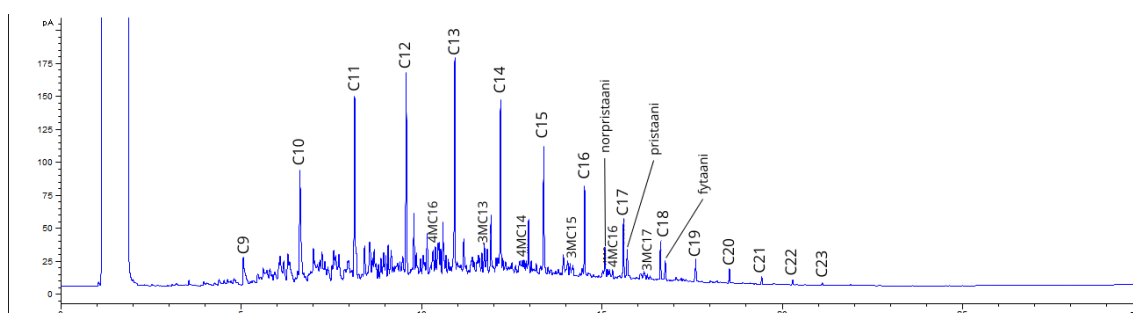
GC-FID-menetelmällä analysoitujen metyylialkaanistandardien retentioajat näkyvät taulukossa 5. Menetelmää muokattiin niin, että jatkossa se tunnistaa metyylialkaanien piikit niiden retentioaikojen perusteella ja nimeää ne automaattisesti.

Taulukko 5. Metyylialkaanien retentioajat GC-FID-menetelmällä

Metyylialkaani	Retentioaika (min.)
3MC13	11,826
3MC15	14,200
3MC17	16,339
4MC12	10,388
4MC14	12,902
4MC16	15,159

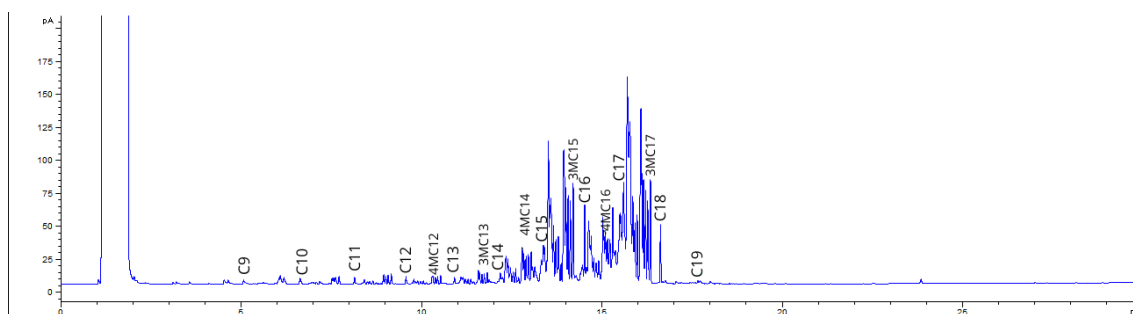
Kaasuöljynäytteiden kromatogrammeista nähtiin, että retentioaikojen perusteella metyylialkaaneja löytyi kaikista kaasuöljynäytteistä (liite 2). Fossiilista alkuperää olevissa näytteissä metyylialkaanien suhteet n-alkaaneihin olivat kuitenkin silmämääräisesti huomattavasti pienemmät kuin uusiutuvissa ja synteettisissä kaasuöljyissä.

Kun katsotaan esimerkiksi täysin fossiilisen kaasuöljyvalmisteen (VRT-1169) kromatogrammia (kuva 5), nähdään sen sisältävän n-alkaanit C9–C23 sekä selvästi pienempinä piikkeinä kaikki metyylialkaanit 4MC12, 3MC13, 4MC14, 3MC15, 4MC16 ja 3MC17. Kromatogrammissa näkyvät odotetusti myös fossiilille kaasuöljyille tyypilliset yhdisteet norpristaani, pristaani ja fytaani.



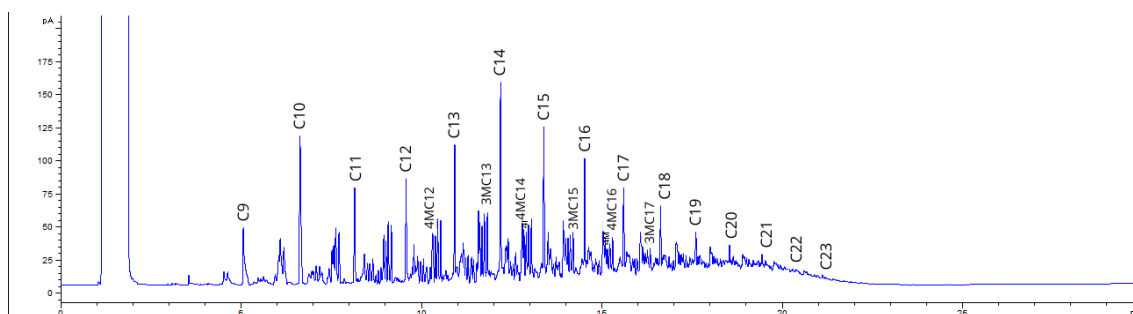
Kuva 5. Fossiilisen kaasuöljyvalmisteen VRT-1169 GC-FID-kromatogrammi

Uusiutuvan kaasuöljyvalmisteen (VRT-1167) kromatogrammista nähdään sen sisältävän n-alkaanit C9–C19 sekä kaikki metyylialkaanit (kuva 6). Metyylialkaanien piikit ovat selvästi korkeampia kuin fossiilisessa tuotteessa. Kromatogrammissa ei odotetusti näy fossiilisille kaasuöljyille tunnusomaisia yhdisteitä.



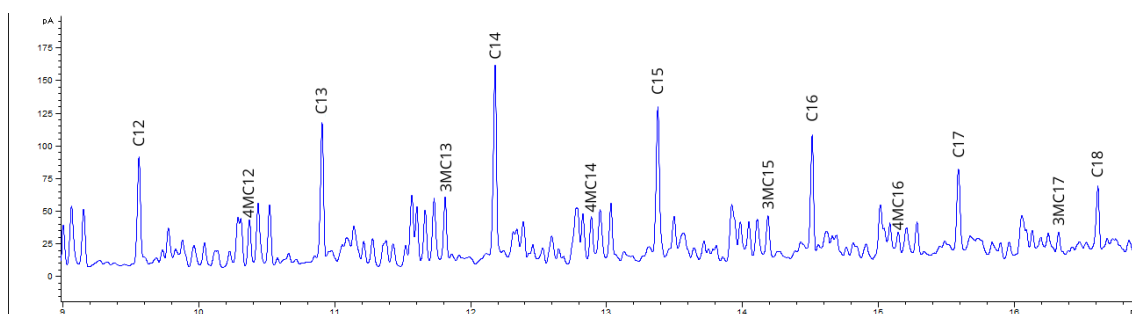
Kuva 6. Uusiutuvan kaasuöljyvalmisteen VRT-1167 GC-FID-kromatogrammi.

Myös synteettisen kaasuöljyvalmisteen (FS-238) nähdään sisältävän n-alkaanit C9–C19 sekä kaikki metyylialkaanit (kuva 7). Metyylialkaanien piikit ovat korkeampia kuin fossiilisen tuotteen metyylialkaanipiikit eikä kromatogrammissa odotetusti näy fossiilisille kaasuöljyille tunnusomaisten yhdisteiden piikkejä.



Kuva 7. Synteettisen kaasuöljyvalmisteen FS-238 GC-FID-kromatogrammi.

Kun tarkastellaan synteettisen kaasuöljyvalmisteen kromatogrammia lähempää, siinä nähdään uusiutuvissa ja synteettisissä kaasuöljyissä tunnusomaisesti esiintyvät toistuvat piikkipatterit (kuva 8).

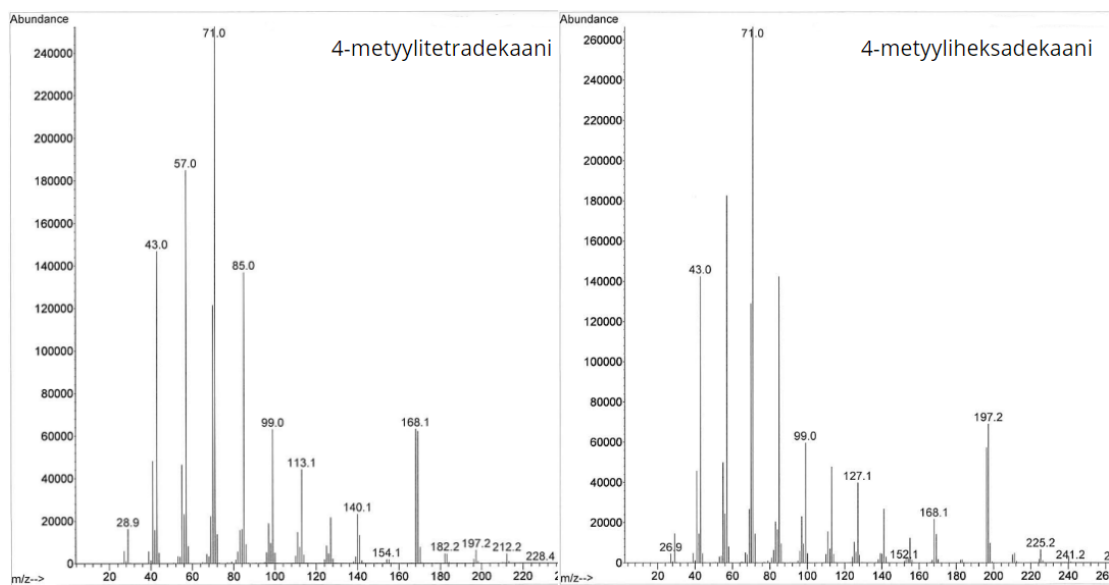


Kuva 8. Synteettisen kaasuöljyn FS-238 GC-FID-kromatogrammissa näkyy uusiutuviissa ja synteettisissä kaasuöljyissä tunnusomaisesti toistuva piikkiprofiili.

Kaikkien analysoitujen kaasuöljytuotteiden sekä metyylialkaanistandardiseoksen GC-FID-kromatogrammit näkyvät liitteessä 2. Kromatogrammeista huomataan, etteivät näytteiden intensiteetit olleetkaan enää välillä  $100 \pm 20$  pA, vaikka näytteiden pitoisuudet oli aiemmin säädetty sopiviksi. Tämä johtui todennäköisesti siitä, että laitteelle oli tehty huoltotoimenpiteitä analyysien välissä, jolloin sen herkkyys parani.

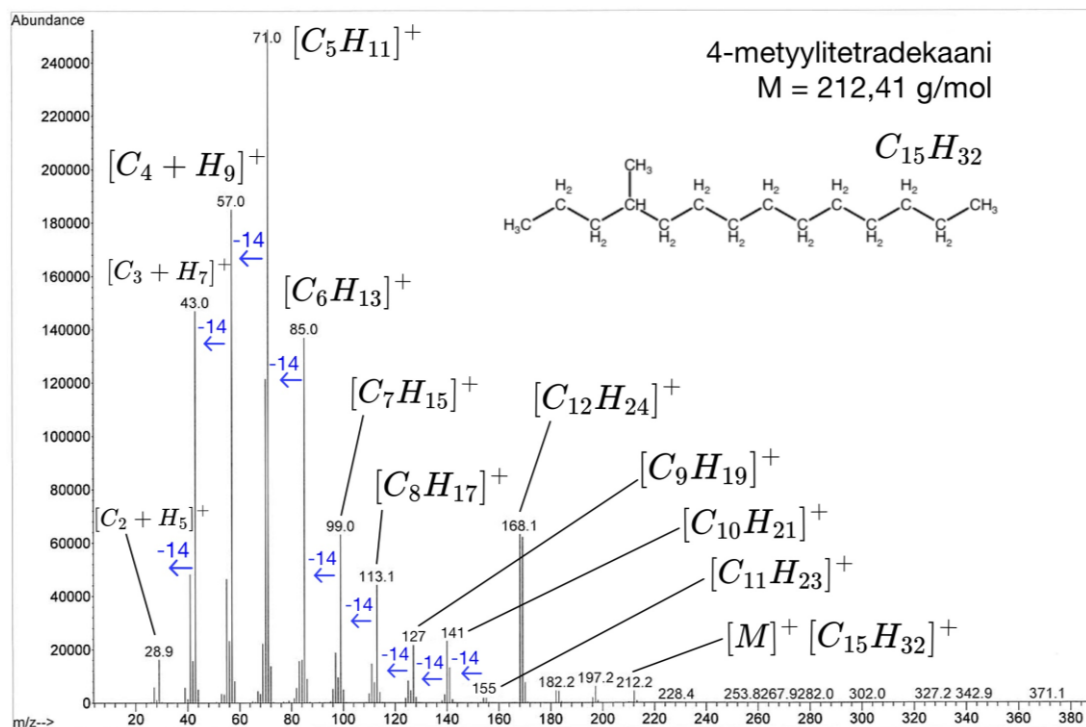
## 6.2 Uusi SIM-metodi

Metyylialkaanistandardit analysoitiin GC-MS-menetelmän SCAN-metodilla niiden retentioaikojen selvittämiseksi. SCAN-analyysistä saatiin myös metyylialkaanien massaspektrit, joiden perusteella kullekin yhdisteelle valittiin spesifit ionit uutta SIM-metodia varten. Esimerkiksi kuvasta 9 nähdään, miten yhdisteiden 4MC14 ja 4MC16 massaspektrit ovat lähes samanlaiset ja spektrien eroavaisuudet nähdään vasta niiden loppupäässä.



Kuva 9. 4-metyylitetradekaanin ja 4-metyyliheksadekaanin massaspektrit.

Kun tarkastellaan esimerkiksi yhdisteen 4MC14 massaspektriä (kuva 10), siinä nähdään alkaaneille tyypillinen fragmentoitumistapa, missä molekyylistä hajoaa useita 14 massayksikön kokoisia yhdisteitä ( $\text{CH}_2$ ). Massaspektrissä näkyy myös pienenä piikkinä molekyyli-ioni  $\text{M}^+$  eli  $[\text{C}_{15}\text{H}_{32}]^+$ . Tämä ioni syntyy, kun 4-metyylitetradekaanimolekyylistä irtoaa yksi elektroni. Tämän massaspektrin perusteella yhdisteelle 4MC14 valittiin spesifiksi ioniksi ioni  $m/z$  168.



Kuva 10. 4-metyylitetradekaanin massaspekttri.

Tällä tavalla kullekin metyylialkaanille valittiin spesifit ionit niiden massaspektrien perusteella. Metyylialkaanien retentioajat ja metodiin valitut spesifit ionit näkyvät taulukossa 6.

Taulukko 6. Metyylialkaanien retentioajat ja valitut spesifit ionit.

Metyylialkaani	Retentioaika (min.)	Mitattava ioni (m/z)
3MC13	19,136	168
3MC15	23,613	196
3MC17	27,645	224
4MC12	16,421	140
4MC14	21,157	168
4MC16	25,416	196

Uuteen SIM-metodiin lisättiin myös ioni 85 (m/z) n-alkaanien tunnistusta varten. Uuden SIM-metodin aikaikkunat ja niissä mitattavat ionit näkyvät taulukossa 7.

Taulukko 7. Uudessa SIM-metodissa mitattavat ionit.

Mittauksen alkamisaika (min.)	Mitattavat ionit (m/z)
11,50	85, 140
18,50	85, 168, 196
26,00	85, 224

### 6.3 Kaasuöljynäytteiden analyysi SIM-metodeilla

Kun uusi SIM-metodi oli luotu, sillä analysoitiin kaikki kaupalliset kaasuöljytuotteet. TIC-kromatogrammit näkyvät liitteessä 3. Yhdistepareille lasketut piikkien pinta-alojen suhdeluvut on esitetty taulukossa 8. Tulokset osoittavat, että kaikki tuotteet sisälsivät metyylialkaaneja tuotteen alkuperästä riippumatta. Metyylialkaanien ja n-alkaanien suhdeluvut olivat kuitenkin uusiutuviissa kaasuöljytuotteissa selvästi suuremmat kuin fossiilista kaasuöljyä sisältävissä tuotteissa. Tämä tukee sitä tutkimushypoteesia, että metyylialkaaneja esiintyy uusiutuviissa ja synteettisissä kaasuöljyissä suuremmissa määrin kuin fossiilisissa kaasuöljyissä.

Taulukon 8 suhdeluvuista nähdään myös se, että synteettinen GTL-tuote sisälsi metyylialkaaneja vähemmän kuin uusiutuvat kaasuöljyvalmisteet, mutta kuitenkin selvästi enemmän kuin fossiiliset kaasuöljyvalmisteet. On myös huomioitavaa, että täysin synteettinen GTL-valmiste sisälsi metyylialkaaneja vähemmän kuin tuote VRT-1169, joka on fossiilinen dieselvalmiste, johon on sekoitettu uusiutuvaa dieseliä. Sekoitussuhde vaihtelee valmistajan ja tuotteen mukaan, joten kyseiset suhdeluvut eivät ole samoja kaikissa tämänkaltaisissa seostuotteissa. Tämän takia ei voida väittää, että synteettiset kaasuöljyvalmisteet aina sisältäisivät metyylialkaaneja vähemmän kuin sekoitevalmisteet. Synteettistä GTL-polttoainetta oli saatavilla tähän työhön vain yhdeltä valmistajalta, joten

kyseisen kaasuöljytyypin suhdelukuja ei voitu vertailla toisen valmistajan GTL-tuotteeseen.

Taulukko 8. Metyyli- ja n-alkaanien piikkien pinta-alojen suhteet kaasuöljytuotteissa. Tuotteiden alkuperää kuvataan kirjaimilla F = fossiilinen, U = uusiutuva ja S = synteettinen.

Yhdistepari	Metyyli- ja n-alkaanien suhteet kaasuöljytuotteissa							
	VRT-1090	VRT-1169	VRT-1172	VRT-1167	VRT-1203	VRT-1204	VRT-1205	FS-238
4MC12/C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,043	0,046	0,073	0,389	0,315	0,321	0,313	0,136
3MC13/C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,037	0,037	0,070	0,227	0,147	0,148	0,148	0,107
4MC12/C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,028	0,009	0,080	0,124	0,139	0,141	0,140	0,087
3MC15/C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,022	0,026	0,166	0,242	0,225	0,230	0,226	0,073
4MC16/C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,024	0,029	0,073	0,141	0,139	0,139	0,115	0,054
3MC17/C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,015	0,019	0,194	0,270	0,242	0,248	0,245	0,055
<b>Alkuperä</b>	F	F	F/U	U	U	U	U	S

Taulukon 8 tuloksista nähdään myös se, että neljän analysoidun uusiutuvan kaasuöljyvalmisteen suhdeluvut olivat yhtenevät keskenään. Tästä voidaan päätellä, että uusiutuvissa dieselvalmisteissa metyylialkaaneja ja n-alkaaneja esiintyy aina samassa suhteessa. Kun näille luvuille laskettiin keskiarvot, saatiin metyylialkaaneille tunnistuskriteereinä pidettävät suhdeluvut uusiutuvissa kaasuöljyissä (taulukko 9). Synteettisiä kaasuöljyjä voitiin analysoida vain yhdeltä valmistajalta, joten kyseisen kaasuöljytyypin tunnistuskriteereinä pidetään tuon analyysin tuottamia tuloksia.



Taulukko 9. Metyyli ja n-alkaanien piikkien pinta-alojen tunnusomaiset suhdelluvut uusiutuviissa ja synteettisissä kaasuöljyissä.

Yhdistepari	Suhdeluku uusiutuviissa kaasuöljyissä	Suhdeluku synteettisessä GTL-polttoaineessa
4MC12/C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,334	0,136
3MC13/C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,167	0,107
4MC12/C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,136	0,087
3MC15/C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,231	0,073
4MC16/C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,133	0,054
3MC17/C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,251	0,055

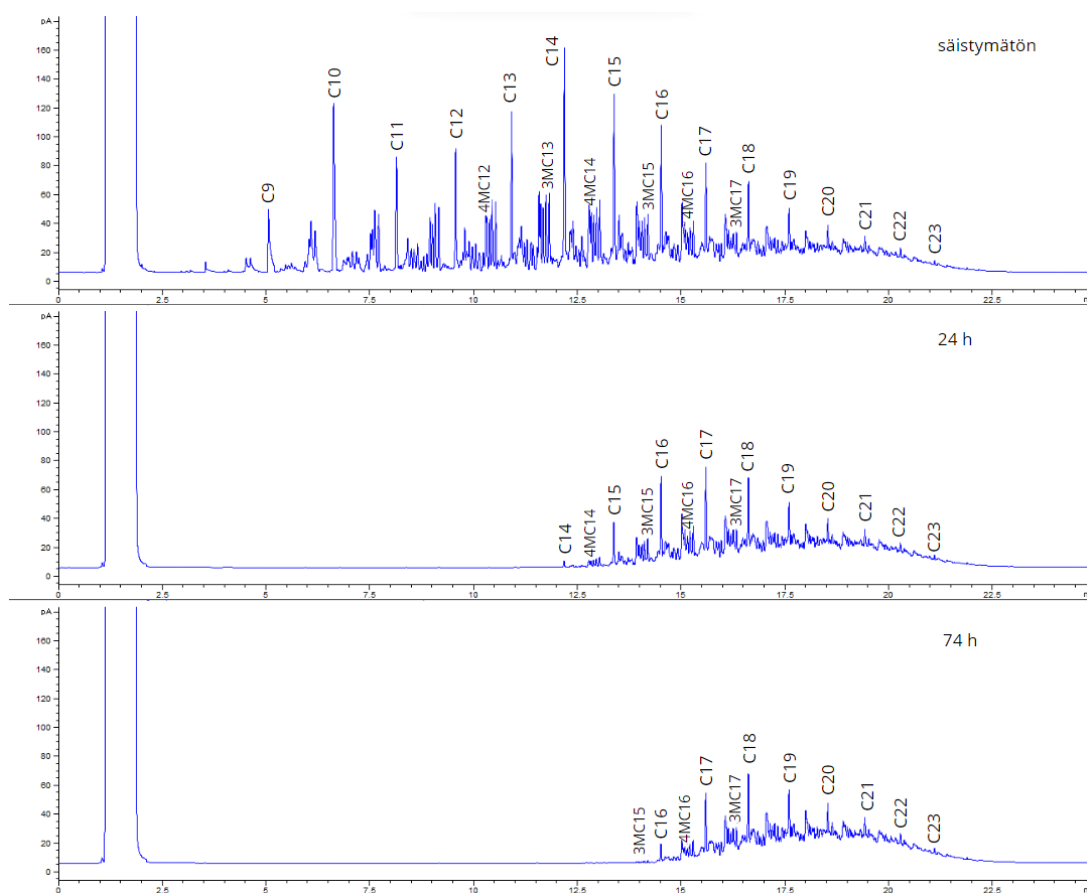
Tuotteet analysoitiin myös fossiiliset kaasuöljyt tunnistavalla standardin mukaisella SIM-metodilla, jotta pystyttiin todistamaan, että uusiutuvat ja synteettiset kaasuöljyt antavat tällä metodilla negatiivisen tuloksen. Analyysin tulosten perusteella uusiutuvat ja synteettiset kaasuöljyvalmisteet antavat kyseisellä menetelmällä negatiivisen tuloksen kaikilla ioneilla, paitsi ioneilla m/z 85 ja 198. Näitä tuloksia on käsitelty lisää liitteessä 4.

#### 6.4 Säilytyskokeen tulokset

Säilytyskokeen näytteet analysoitiin GC-FID- ja GC-MS-menetelmillä. Kokeen aikana vetokaapin lämpötila oli 20–22 °C ja ilmankosteus oli 39–60 %.

Kun GC-FID-kromatogrammeja tarkasteltiin visuaalisesti, huomattiin selvästi, miten synteettisen kaasuöljyn hiilivetyjä haihtuu säilytymisen vaikutuksesta (kuva 11). Säilyttömän GTL-polttoaineen kromatogrammissa näkyy n-alkaanien ja metyylialkaanien piikkejä aikavälillä 5–21 minuuttia. 24 tunnin ajan säilyneen näytteen kromatogrammista nähdään, että näytteestä on haihtunut kevyitä hiilivetyjä, sillä kromatogrammista on hävinnyt piikkejä aikavälillä 5–12 minuuttia. Näytteestä on siis haihtunut n-alkaanit C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub> sekä metyylialkaanit 4MC12 ja 3MC13. 74 tuntia säilytymässä olleen näytteen kromatogrammista

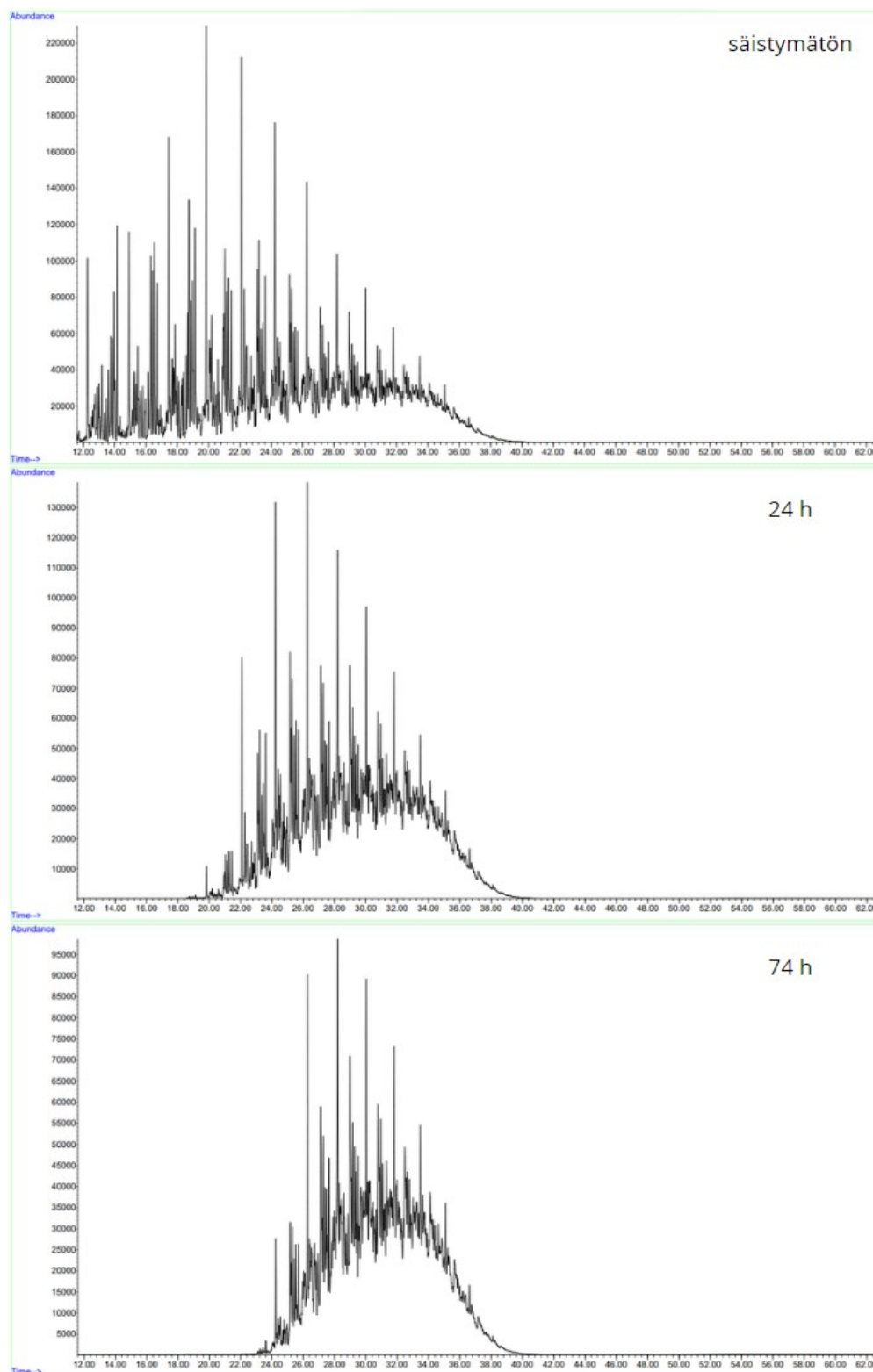
nähdään, että kevyitä hiilivetyjä on haihtunut näytteestä vielä lisää eikä kromatogrammissa näy hiilivetyjen piikkejä aikavälillä 5–14 minuuttia. Näytteestä on siis 74 tunnin aikana haihtunut n-alkaanit C9-C15 sekä metyylialkaanit 4MC12, 3MC13 ja 4MC14.



Kuva 11. Säistymiskokeen näytteiden GC-FID-kromatogrammit.

Säistymisen vaikutukset kaasuöljyn metyyli- ja n-alkaanien haihtumiseen näkyvät myös GC-MS-analyysin TIC-kromatogrammeissa (kuva 12). Säistymättömän näytteen TIC-kromatogrammissa näkyy piikkejä aikavälillä 11,50–37 minuuttia. 24 tuntia säistymisen vaikutuksen alaisena olleen näytteen TIC-kromatogrammista nähdään, että kevyitä hiilivetyjä on haihtunut, sillä kromatogrammista on hävinnyt piikkejä aikavälillä 11,50–19,00 minuuttia. 74 tuntia säistymässä olleen näytteen TIC-kromatogrammista nähdään, että kevyitä hiilivetyjä

on haihtunut näytteestä vielä lisää, sillä kromatogrammissa ei näy hiilivetyjen piikejä aikavälillä 11,50–23,00 min.



Kuva 12. Säistymiskokeen näytteiden GC-MS-kromatogrammit.

Kromatogrammien visuaalisen tarkastelun lisäksi laskettiin metyylialkaanien ja n-alkaanien piikkien pinta-alojen suhdeluvut yhdistepareille 4MC12/C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, 3MC13/C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>, 4MC14/C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, 3MC15/C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, 4MC16/C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> ja 3MC17/C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>. Rinnakkaismääritysten suhdeluvuista laskettiin keskiarvo. Säistyneiden näytteen suhdelukuja verrattiin säistymättömän synteettisen kaasuöljyn suhdelukuihin.

Taulukossa 10 näkyvistä GC-FID:n tuloksista nähdään, että metyylialkaanien ja n-alkaanien suhdeluvut pienenevät sen mukaan, mitä pidempi aika näytteenotosta on kulunut. Suhdelukujen pieneminen tarkoittaa sitä, että metyylialkaanit haihtuvat n-alkaaneja nopeammin. Hiilivetyjen haihtumisesta kertoo myös se, että hiilivedyille 4MC12, C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, 3MC13 ja C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> ei havaittu signaalia näytteissä, jotka oli taltioitu 24 tunnin jälkeen. 74 tunnin jälkeen taltioidussa näytteessä ei havaittu signaalia myöskään yhdisteille 4MC14 ja C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>.

Taulukko 10. Säistymiskokeen näytteiden metyyli- ja n-alkaanien piikkien pinta-alojen suhdeluvut GC-FID-menetelmällä.

Yhdistepari	Säistymätön	24 h	74 h
4MC12/C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,315	ei signaalia	ei signaalia
3MC13/C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,291	ei signaalia	ei signaalia
4MC14/C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,244	0,117	ei signaalia
3MC15/C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,383	0,294	0,135
4MC16/C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,189	0,192	0,117
3MC17/C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,297	0,299	0,267

Samat suhdeluvut laskettiin myös GC-MS-analyysin tuloksille (taulukko 11). Myös nämä tulokset osoittavat, että suhdeluvut pienenevät sitä enemmän, mitä pidempään näyte on ollut säistymisen vaikutuksen alaisena. GC-MS:n tulokset olivat yhtenevät GC-FID:n tulosten kanssa myös siinä suhteessa, että hiilivedyt 4MC12, C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, 3MC13 ja C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> haihtuivat näytteestä kokonaan 24 tunnin

sisällä ja 74 tunnin päästä kokeen alkamisesta näytteestä oli haihtunut myös hiilivedyt 4MC14 ja C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>.

Taulukko 11. Säistymiskokeen näytteiden metyyli- ja n-alkaanien piikkien pinta-alojen suhdeluvut GC-MS-menetelmän uudella SIM-metodilla.

Yhdistepari	Säistymätön	24 h	74 h
4MC12/C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,135	ei signaalia	ei signaalia
3MC13/C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,107	ei signaalia	ei signaalia
4MC14/C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,086	0,024	ei signaalia
3MC15/C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,073	0,053	0,015
4MC16/C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,053	0,047	0,030
3MC17/C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,053	0,053	0,046

Säistymiskokeen GC-FID- ja TIC-kromatogrammien sekä metyyli- ja n-alkaanien suhdelukujen perusteella on selvää, että öljypäästötapauksissa kaasuöljyjen sisältämiä metyyli- ja n-alkaaneja haihtuu säistymisen vaikutuksesta. Metyylialkaanit haihtuvat n-alkaaneja nopeammin. Kevyimpien metyyli- ja n-alkaanien haihtuminen voi aiheuttaa vaikeuksia uusiutuvan ja synteettisen kaasuöljytyypin tunnistamisessa.

## 6.5 Laajennettu mittausepävarmuus

Toistettavuutta arvioitiin analysoimalla GTL-polttoainetta GC-MS-menetelmän uudella SIM-metodilla kymmenen kertaa peräkkäin samassa ajosarjassa. Kromatogrammien metyylialkaani- ja n-alkaanipiikkien pinta-aloista laskettiin suhdeluvut yhdistepareille 4MC12/C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, 3MC13/C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>, 4MC14/C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, 3MC15/C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, 4MC16/C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> ja 3MC17/C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>. Suhdeluville laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Suhteellinen keskihajonta (%) laskettiin jakamalla keskihajonta tulosten keskiarvolla [17, s.45].

Toistettavuuskokeen tulokset näkyvät taulukossa 12. Metyyli- ja n-alkaanien pinta-alojen suhteiden suhteellinen keskihajonta oli pääasiassa pientä, 0,9–2,3 %, lukuun ottamatta yhdisteparia 3MC17/C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>, jonka suhteellinen keskihajonta oli 7,0 %. Kyseisen yhdisteen korkeampi suhteellinen keskihajonta johtuu todennäköisesti siitä, että yhdisteen 3MC17 signaali oli heikompi, mikä aiheuttaa mittausepävarmuutta.

Taulukko 12. Toistettavuuskokeen näytteiden metyyli- ja n-alkaanipiikkien pinta-alojen suhdeluvuille lasketut keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta kullekin yhdisteparille.

Yhdistepari	Keskiarvo	Keskihajonta	Keskihajonta-%
4MC12/C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,134	0,0012	0,9
3MC13/C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,104	0,0015	1,4
4MC14/C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,083	0,0016	1,9
3MC15/C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,070	0,0016	2,3
4MC16/C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,052	0,0008	1,5
3MC17/C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,049	0,0035	7,0

Uusittavuutta arvioitiin analysoimalla GTL-polttoainetta GC-MS-menetelmän uudella SIM-metodilla yhden kerran viitenä eri päivänä. Myös uusittavuuskokeen tuloksille laskettiin suhteellinen keskihajonta (taulukko 13). Yhdisteparien pinta-alojen suhteiden suhteellinen keskihajonta oli 1,0–5,3 %.

Taulukko 13. Uusittavuuskokeen näytteiden metyyli- ja n-alkaanipiikkien pinta-alojen suhdeluvuille lasketut keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta kullekin yhdisteparille.

Yhdistepari	Keskiarvo	Keskihajonta	Keskihajonta-%
4MC12/C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,135	0,0014	1,0
3MC13/C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,107	0,0021	1,9
4MC14/C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,086	0,0025	2,8
3MC15/C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,073	0,0039	5,3
4MC16/C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,054	0,0013	2,5
3MC17/C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,053	0,0017	3,2

Toistettavuuden ja uusittavuuden avulla jokaiselle yhdisteelle laskettiin laajennettu mittausepävarmuus laskukaavan 2 mukaisesti.

$$U = k * u_c = k * \sqrt{\sum u_i^2} \quad (2)$$

U on laajennettu mittausepävarmuus (%)

k on kattavuuskerroin 2, joka vastaa 95 %:n luottamustasoa

$u_c$  on kokonaisepävarmuus

$u_i$  on epävarmuustekijä (toistettavuus, uusittavuus). [17, s.54.]

Laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla on esitetty taulukossa 14 kullekin yhdisteparille.

Taulukko 14. Kullekin yhdisteparille lasketut laajennetut mittausepävarmuudet.

Yhdistepari	Laajennettu mittausepävarmuus (%)
4MC12/C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	2,7
3MC13/C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	4,8
4MC14/C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	6,8
3MC15/C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	11,6
4MC16/C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	5,8
3MC17/C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	15,4

Yhdistepareille määritetyt mittausepävarmuusprosentit olivat 2,7–15,4 %. Mittausepävarmuus tullaan antamaan kaikille yhdistepareille yhteisenä lukuna korkeimman prosentin mukaan. Täten yhdisteparien suhdeluvut poikkeavat määritetyistä suhdeluvuista maksimissaan 16 %.

## 7 Yhteenveto ja johtopäätökset

Tämän opinnäytetyön avulla tuotettiin Keskusrikospoliisin Rikostekniselle laboratoriolle tietoa erityisesti uusiutuviissa ja synteettisissä kaasuöljyissä tyypillisesti esiintyvistä metyylialkaaneista. Työssä onnistuttiin luomaan uusi SIM-metodi, jolla pystytään tunnistamaan uusiutuvaa tai synteettistä alkuperää olevia kaasuöljyjä.

Tulosten perusteella voitiin tehdä johtopäätös siitä, että metyylialkaaneja esiintyy uusiutuviissa ja synteettisissä kaasuöljyvalmisteissa suuremmassa suhteessa kuin fossiilisissa kaasuöljyissä. Synteettisille kaasuöljyille määritetyt suhdeluvut olisivat luotettavammalla, jos GTL-tuotteita olisi ollut mahdollista analysoida useammalta valmistajalta.

Työssä saatujen tulosten perusteella voidaan päätellä, että öljynäyte sisältää uusiutuvaa tai synteettistä kaasuöljyä, kun seuraavat ehdot täyttyvät:



1. Öljynäyte antaa negatiivisen tuloksen standardin SFS-EN 15522-2 mukaisella fossiiliset kaasuöljyt tunnistavalla SIM-metodilla ioneiden m/z 191, 192, 216, 217, 218, 231 ja 234 suhteen. Ioneiden m/z 198 ja 85 ionikromatogrammissa saa näkyä piikkejä, kunhan piikkiprofiilit ovat erilaisia kuin fossiilisilla kaasuöljyillä.
2. Öljynäyte antaa positiivisen tuloksen GC-FID-menetelmällä, eli sen kromatogrammissa näkyy metyylialkaanipiikkejä aikavälillä 10–17 minuuttia ja sen piikkiprofiili vastaa uusiutuvan tai synteettisen kaasuöljyn piikkiprofiilia, ottaen huomioon mahdolliset säästymisvaikutukset.
3. Öljynäyte antaa positiivisen tuloksen uudella metyylialkaanitunnistavalla SIM-metodilla, eli sen TIC-kromatogrammissa näkyy metyylialkaanin- ja n-alkaanipiikkejä aikavälillä 16–28 minuuttia, ja sen piikkiprofiili vastaa uusiutuvan tai synteettisen kaasuöljyn tuottamaa piikkiprofiilia, ottaen huomioon mahdolliset säästymisvaikutukset.
4. Öljynäytteessä esiintyvien metyyli- ja n-alkaanien suhteet vastaavat taulukossa 9 näkyviä uusiutuville ja synteettisille kaasuöljyille määritettyjä metyyli- ja n-alkaanien suhdelukuja 16 %:n mittausepävarmuuden rajoissa.

Tunnistuskriteerit parantavat Rikosteknisen laboratorion kyvykkyyttä öljypäästöjen tutkimisessa. Uutta SIM-metodia tullaan käyttämään Rikosteknisen laboratorion nykyisen öljymenetelmän rinnalla sellaisten näytteiden analysoinnissa, joiden epäillään sisältävän ainoastaan uusiutuvaa tai synteettistä alkuperää olevaa kaasuöljyä. Uuden menetelmän käyttöönottoa varten Rikosteknisen laboratorion GC-MS-menetelmään tullaan tekemään muokkauksia ja lopulliset tunnistuskriteerit päätetään Rikosteknisessä laboratoriossa.

## Lähteet

- 1 FuelEU Maritime -aloite: neuvostolta uusi laki merenkulkualan vähähiilistymisestä. Lehdistötiedote. Eurooppa-neuvosto. <<https://www.consilium.europa.eu/fi/press/press-releases/2023/07/25/fueleu-maritime-initiative-council-adopts-new-law-to-decarbonise-the-maritime-sector/>>. Päivitetty 25.7.2023. Luettu 22.9.2023.
- 2 Jakeluvälite. Verkkoaineisto. Energiavirasto. <<https://energiavirasto.fi/jakeluvälite>>. Luettu 22.9.2023.
- 3 Parviala, Antti. 2019. Uusiutuva polttoaine on Nesteen kultakaivos – Etumatka alkaa olla niin pitkä, että maailmasta ei löydy kunnan vastusta suomalaisyhtiölle. Verkkoaineisto. Yle. <<https://yle.fi/a/3-10633202>>. 6.2.2019. Luettu 12.9.2023.
- 4 SFS-EN 15522-2:2012. Oil spill identification – Waterborne petroleum and petroleum products – Part 2: Analytical methodology and interpretation of results based on GC-FID and GC-MS low resolution analyses. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 5 Laadukasta polttoainetta tankkiin. Verkkoaineisto. Tullilaboratorio. <<https://tulli.fi/web/tullilaboratorio/tullitekniset-tutkimukset/polttoainetutkimukset>>. Luettu 28.10.2023.
- 6 Speight, James. 2015. Handbook of Petroleum Product Analysis. 2., uudistettu painos. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- 7 Human health effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Ambient Air Pollutants: Report of the Working Group on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of the Joint Task Force on the Health Aspects of Air Pollution. 2021. Kööpenhamina: WHO Regional Office for Europe.
- 8 Hänninen, Hanna; Karppinen, Maarit; Leskelä, Markku & Pohjakallio, Maija. 2019. Tekniikan kemia. 14.–15. uudistettu painos. Keuruu: Edita Publishing Oy.
- 9 Biodiesel ja uusiutuva diesel – Mitä eroa? Verkkoaineisto. Neste. <<https://www.neste.fi/artikkeli/biodiesel-ja-uusiutuva-diesel-mita-eroa>>. Luettu 14.10.2023.
- 10 Neste Renewable Diesel Handbook. Verkkoaineisto. Neste. <[https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste\\_renewable\\_diesel\\_handbook.pdf](https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf)>. Luettu 30.9.2023

- 11 Biodieselin ja uusiutuvan dieselin ero. Verkkoaineisto. St1. <<https://www.st1.fi/yrityksille/tuotteet-ja-palvelut/polttonesteet/dieselit-ja-adblue>>. Luettu 19.10.2023.
- 12 Romero, Rubi; Martínez, Sandra Luz; Natividad, Reyna. 2011. Biodiesel Production by Using Heterogeneous Catalysts. Teoksessa Manzanera, Maximino (ed.). Alternative Fuel. IntechOpen.
- 13 Knowledge Guide: Shell GTL Fuel. Tietolehtinen yrityksille. 2. uudistettu painos. Shell Global Solutions International. Haag.
- 14 Tarr, Matthew A.; Zito, Phoebe; Overton, Edward B.; Olson, Gregory M.; Adhikari, Puspa L.; Reddy, Christopher, M.. 2016. Weathering of Oil Spilled in the Marine Environment. Oceanography. Vol 29, s. 126–135.
- 15 SFS-EN 15522-1:2023. Oil spill identification – Petroleum and petroleum products – Part 1: Sampling. 2023. For sampling oil layers and oil sheens from water surfaces. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto.
- 16 Harris, Daniel C. & Lucy, Charles A.. 2020. Quantitative Chemical Analysis. New York: W.H. Freeman and Company.
- 17 Mäkinen, Irma; Suortti, Anna-Mari; Saares, Riitta; Niemi, Ritva; Marjanen, Jari J. (toim.). 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Helsinki: Suomen Ympäristökeskus.

## GC-FID- ja GC-MS-menetelmien ajoparametrit

GC-FID-menetelmän ajoparametrit näkyvät taulukossa 1 [4, s. 44].

Taulukko 1. GC-FID-menetelmän ajoparametrit [4, s.44].

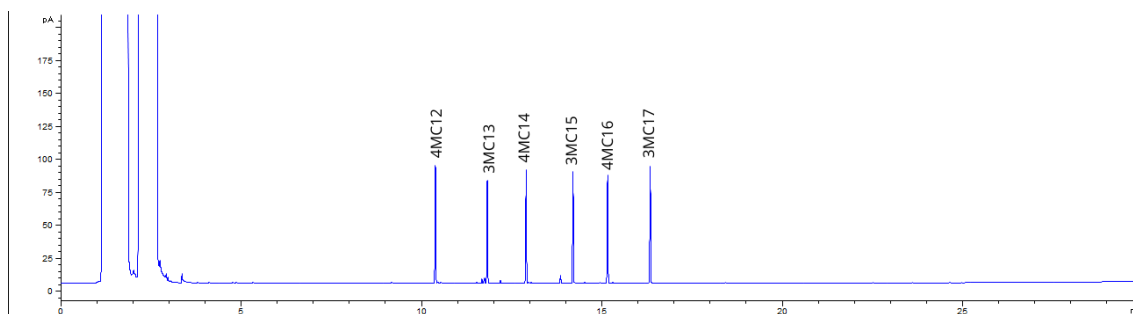
<b>GC-lämpötilaohjelma</b>	40 °C (1,5 min), 10 °C/min, 325 °C (10 min)
<b>Injektori</b>	325 °C
<b>Detektori</b>	375 °C
<b>Kaasujen virtausnopeudet</b>	Helium 1,0–1,3 ml/min (jatkuva virtaus)
	Vety 30 ml/min
	Ilma 400 ml/min
	Apukaasu helium (make up) 25 ml/min
<b>Injektio-tilavuus</b>	1 µl
<b>Retentioaikalukitus</b>	17,600 min (C19)

Standardin mukaiset GC-MS-parametrit näkyvät taulukossa 2 [4, s. 49–50].

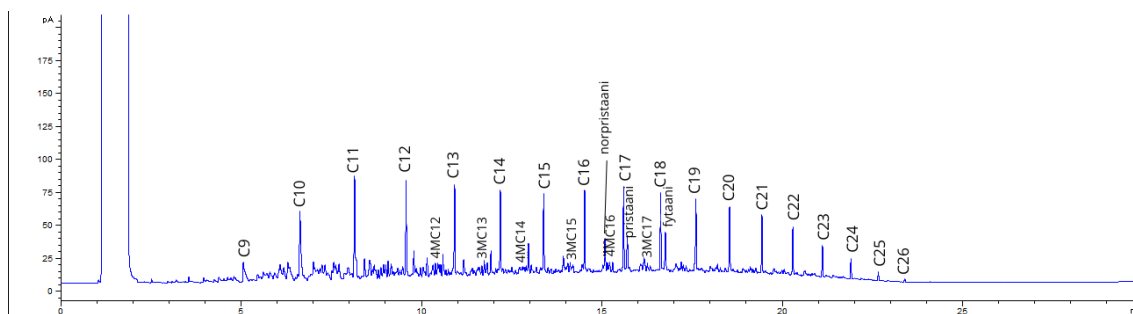
Taulukko 2. GC-MS-menetelmän ajoparametrit.

<b>GC-lämpötilaohjelma</b>	42 °C (1,2 min), 5,5 °C/min, 325 °C (10 min)
<b>Injektori</b>	325 °C
<b>Detektori</b>	Ionilähde 230 °C
	Kvadrupoli 150 °C
	Aux 325 °C
<b>Solvent delay</b>	4,00 min
<b>Kaasun virtausnopeus</b>	Helium 1,2–1,4 ml/min (jatkuva virtaus)
<b>Injektio tilavuus</b>	1 µl
<b>Splitless purge flow to split vent</b>	50,0 ml/min; 2 min
<b>Retentioaikalukitus</b>	30,040 min (C <sub>19</sub> )
<b>Scanning mode</b>	SIM

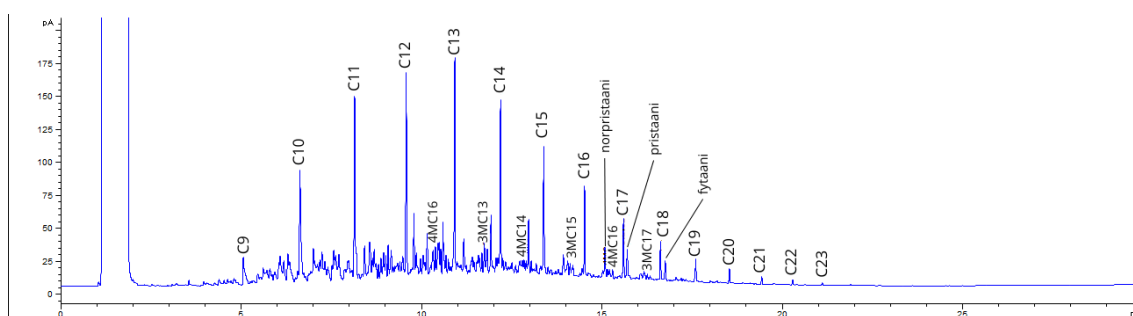
## Kaupallisten valmisteiden GC-FID-kromatogrammit



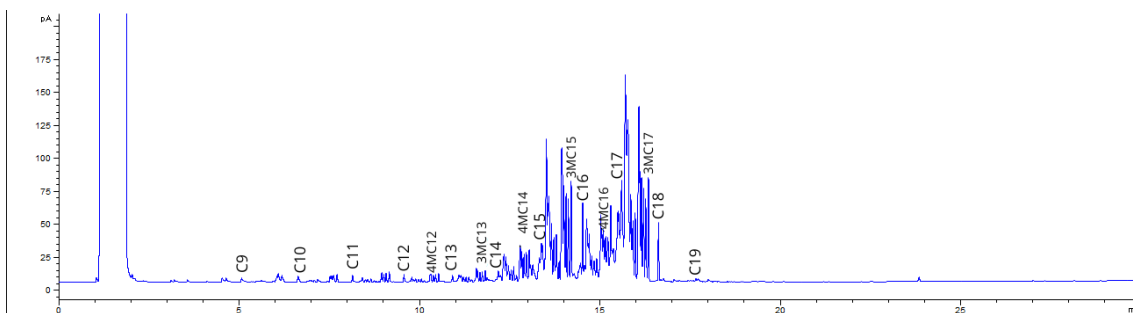
Kuva 1. Metyylialkaanistandardiliuksen GC-FID-kromatogrammi.



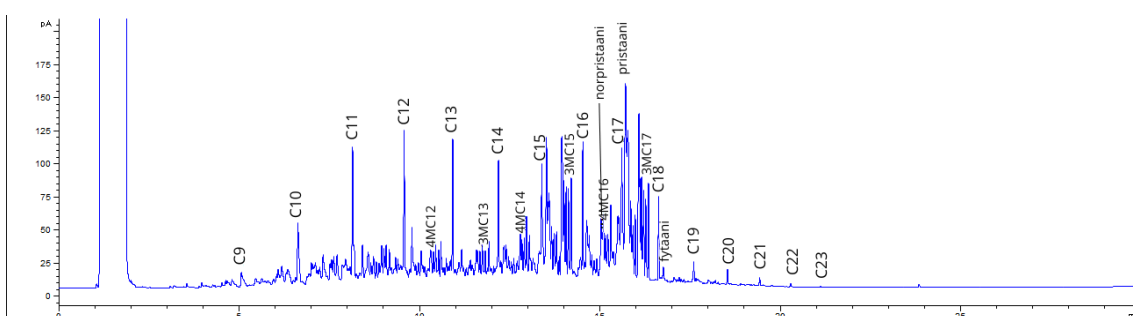
Kuva 2. Tuotteen VRT-1090 (Neste DMA/Tempera polttoöljy/Pro moottoripolttoöljy, fossiilinen) GC-FID-kromatogrammi.



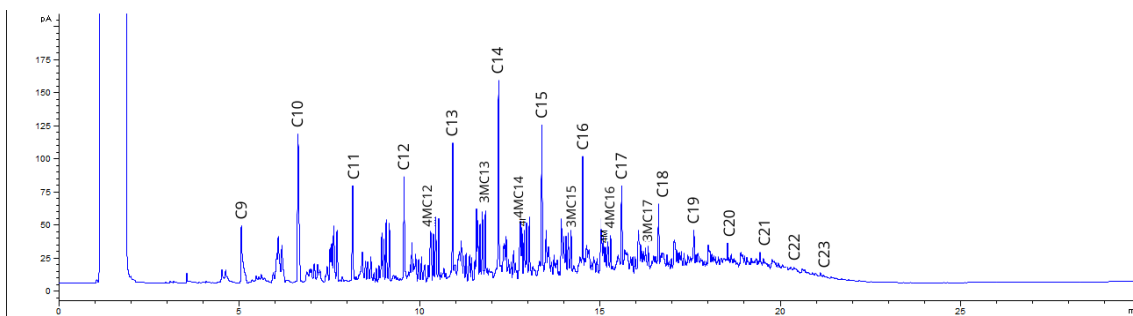
Kuva 3. Tuotteen VRT-1169 (Neste Futura Diesel, talvilaatu, fossiilinen) GC-FID-kromatogrammi.



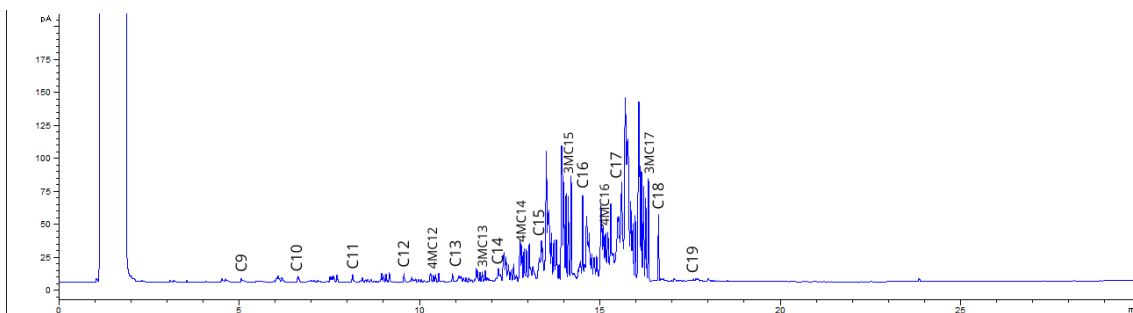
Kuva 4. Tuotteen VRT-1167 (Neste MY Diesel, uusiutuva HVO-diesel) GC-FID-kromatogrammi.



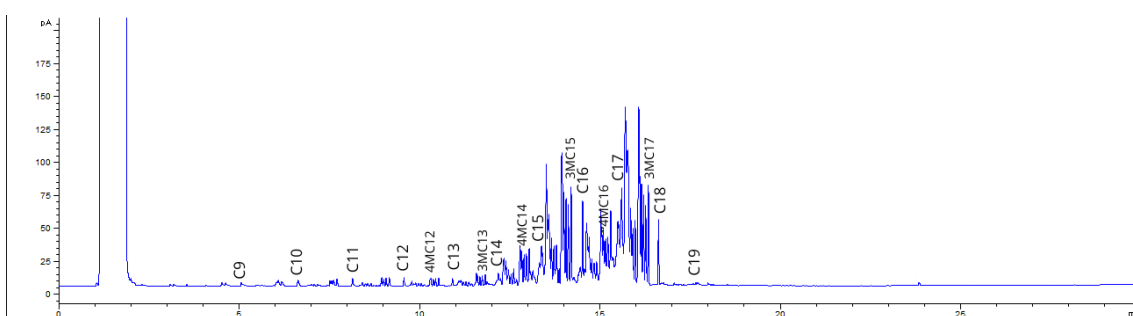
Kuva 5. Tuotteen VRT-1172 (Neste Futura Diesel, talvilaatu, fossiilinen/uusiutuva) GC-FID-kromatogrammi.



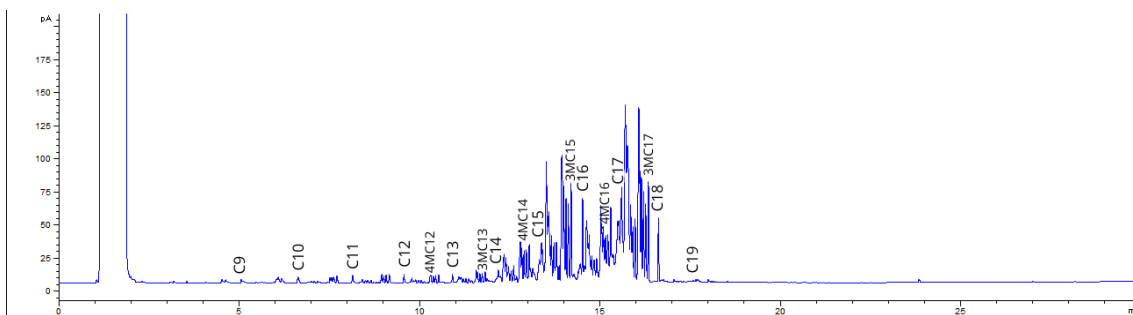
Kuva 6. Tuotteen FS-238 (Shell GTL Fuel, synteettinen GTL-polttoaine) GC-FID-kromatogrammi.



Kuva 7. Tuotteen VRT-1203 (St1 uusiutuva HVO-diesel) GC-FID-kromatogrammi.



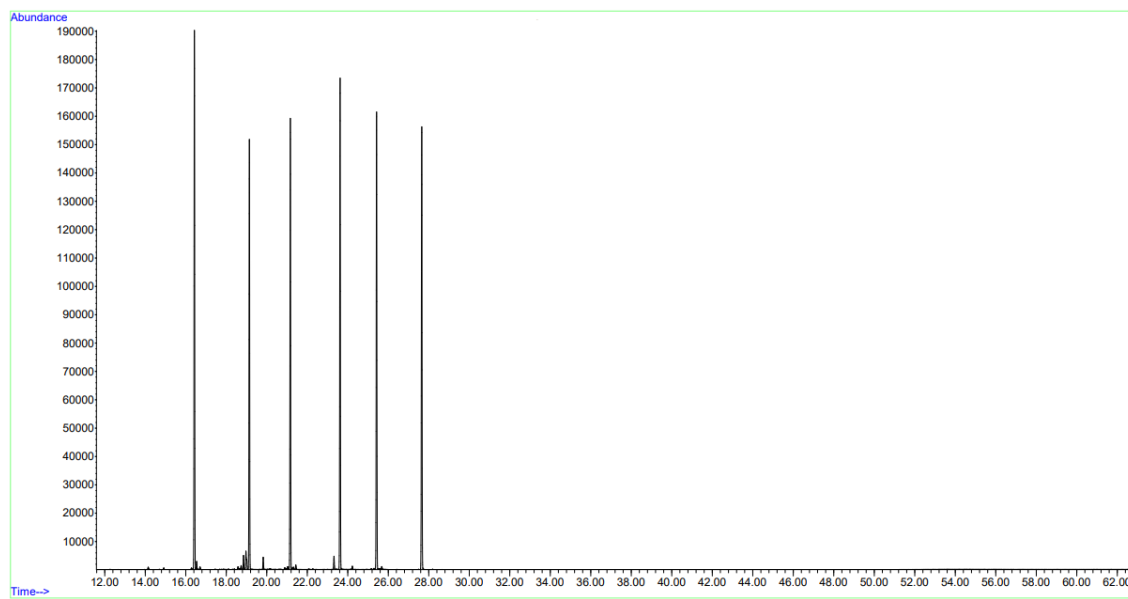
Kuva 8. Tuotteen VRT-1204 (ABC Nero Diesel, uusiutuva HVO-diesel) GC-FID-kromatogrammi.



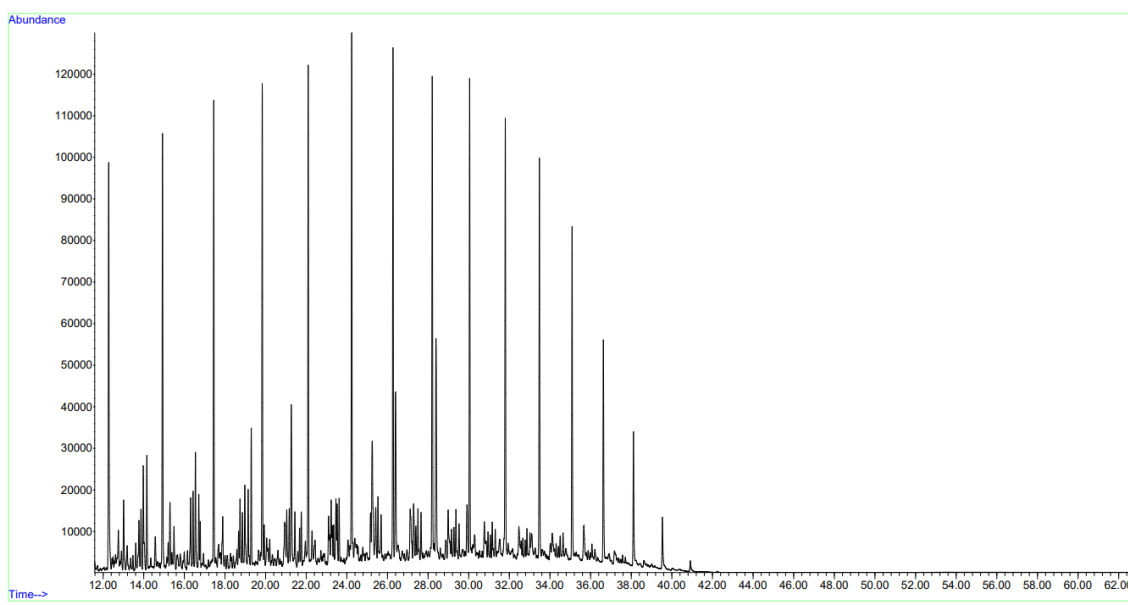
Kuva 9. Tuotteen VRT-1205 (Shell uusiutuva HVO-diesel) GC-FID-kromatogrammi.



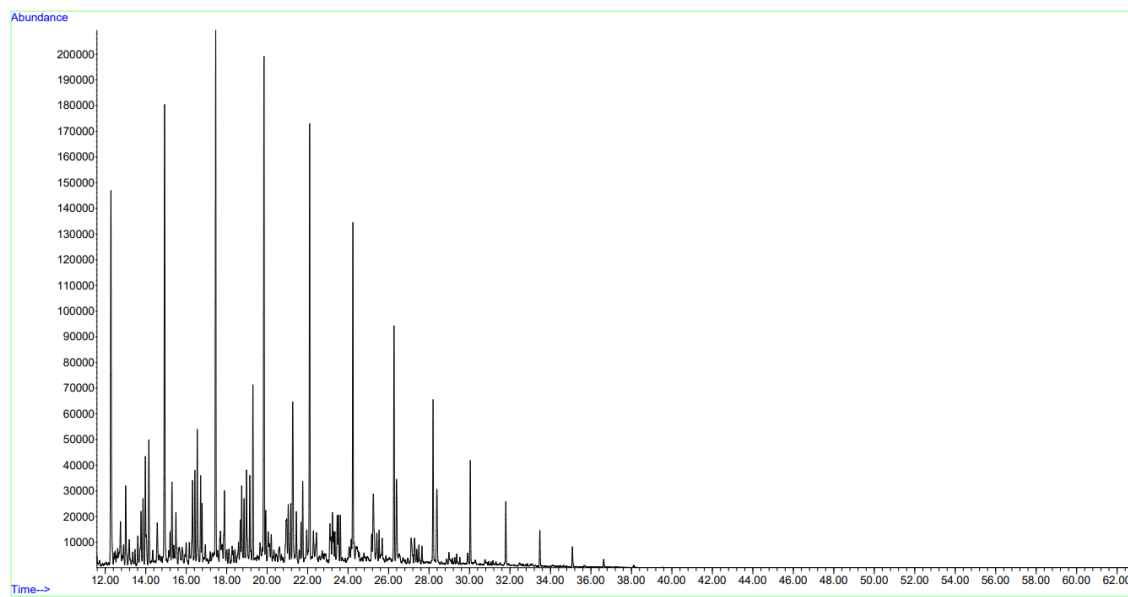
## Kaupallisten valmisteiden TIC-kromatogrammit uudella SIM-metodilla



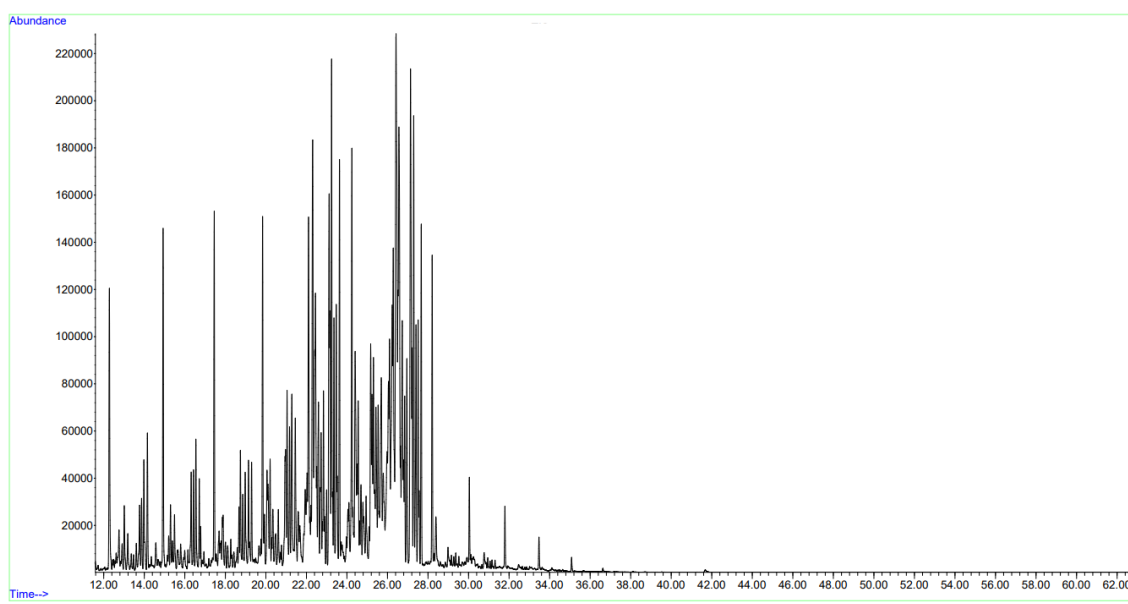
Kuva 1. Metyylialkaanien standardiliuoksen TIC-kromatogrammi.



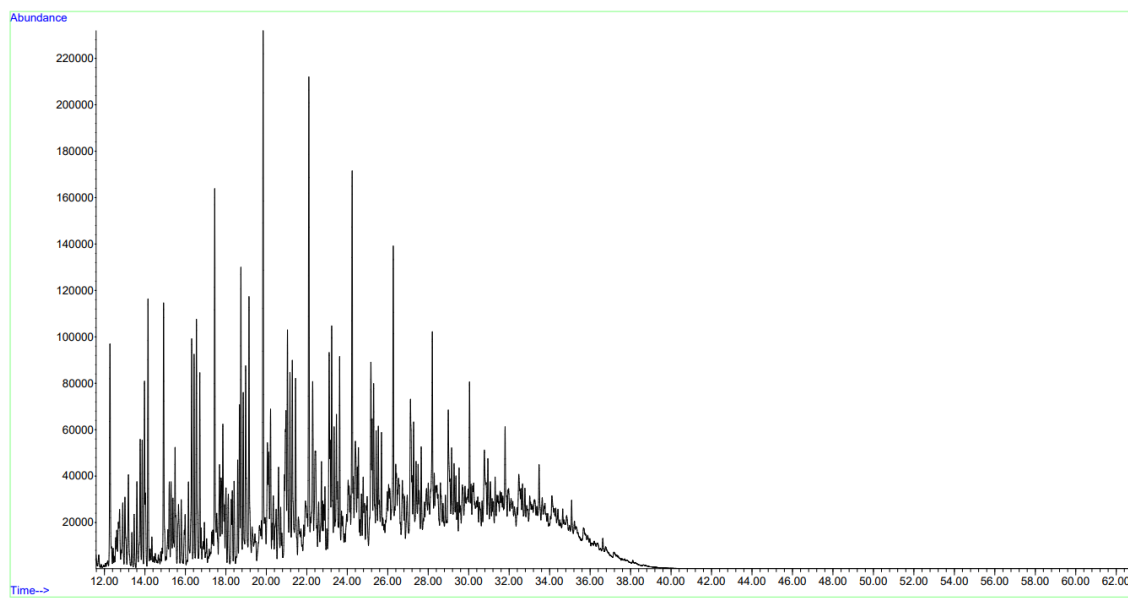
Kuva 2. Tuotteen VRT-1090 (Neste DMA/Tempera polttoöljy/Pro moottoripolttoöljy, fossiilinen) TIC-kromatogrammi.



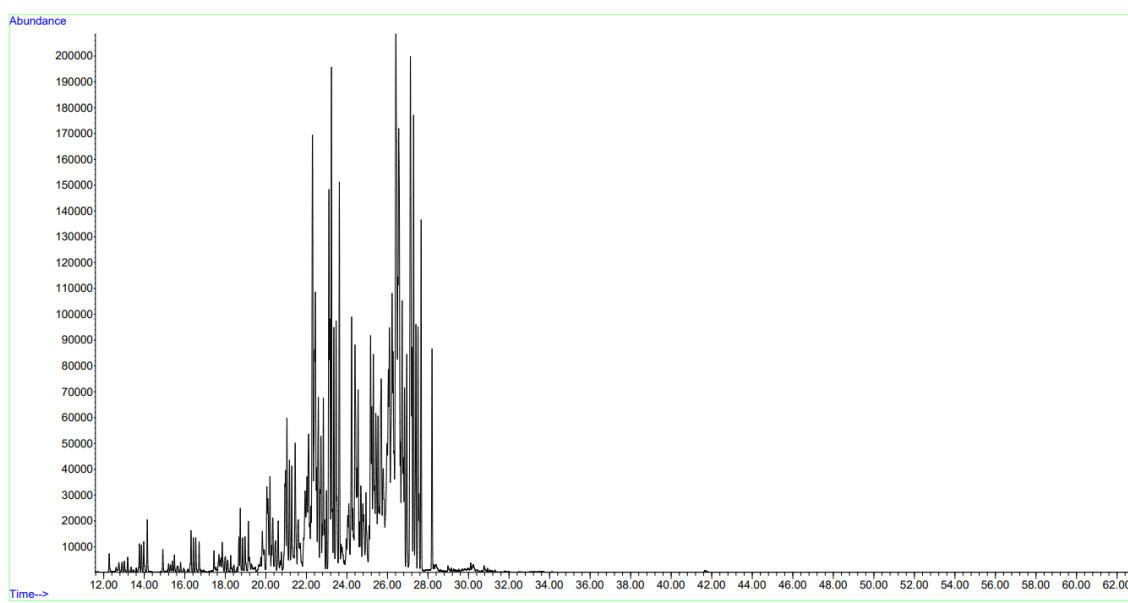
Kuva 3. Tuotteen VRT-1169 (Neste Futura Diesel, talvilaatu, fossiilinen) TIC-kromatogrammi.



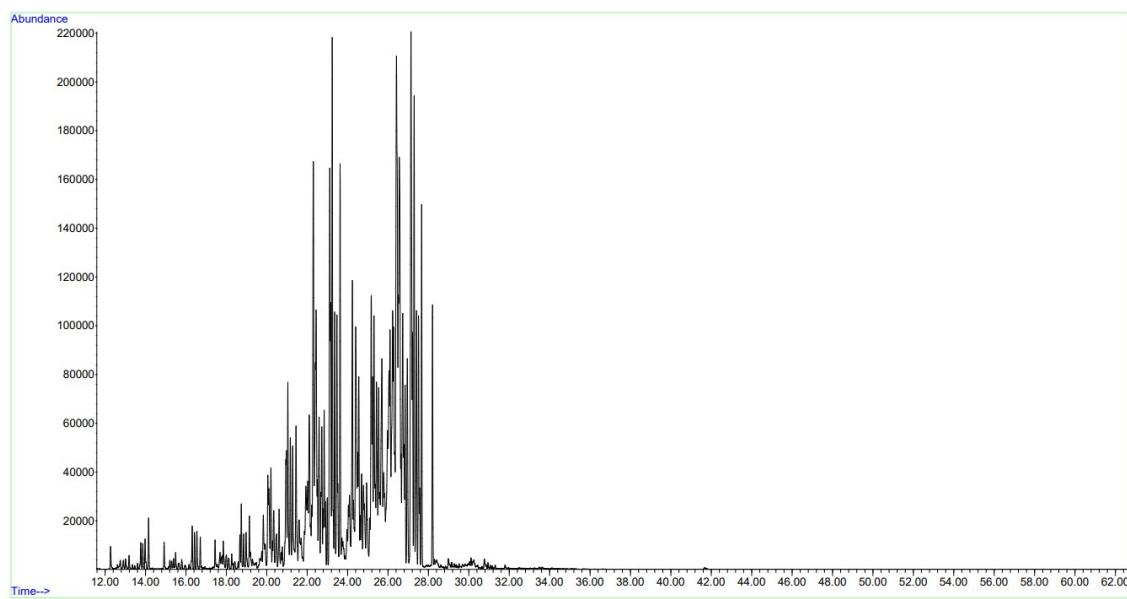
Kuva 4. Tuotteen VRT-1172 (Neste Futura Diesel, talvilaatu, fossiilinen/uusiutuva) TIC-kromatogrammi.



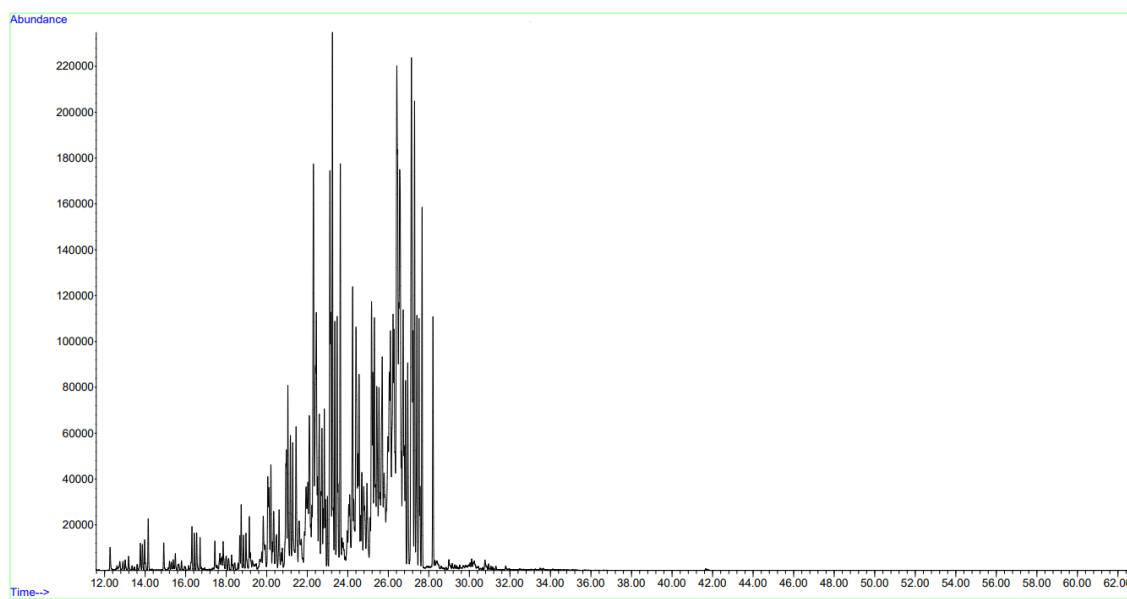
Kuva 5. Tuotteen FS-238 (Shell GTL Fuel, synteettinen GTL-polttoaine) TIC-kromatogrammi.



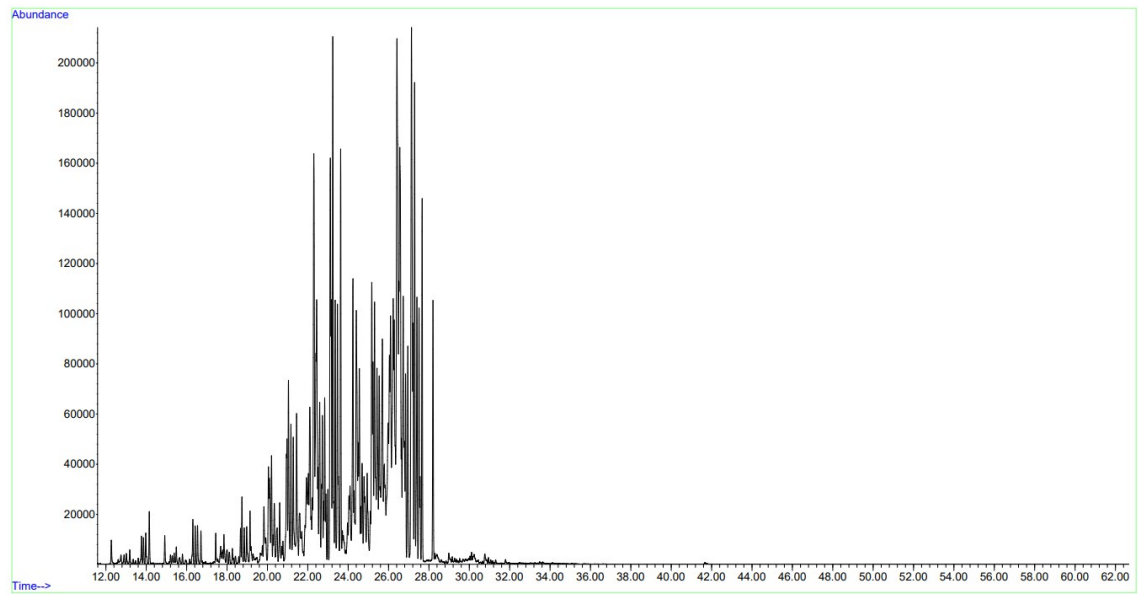
Kuva 6. Tuotteen VRT-1167 (Neste My Diesel, uusiutuva HVO-diesel) TIC-kromatogrammi.



Kuva 7. Tuotteen VRT-1203 (St1 uusiutuva HVO-diesel) TIC-kromatogrammi.



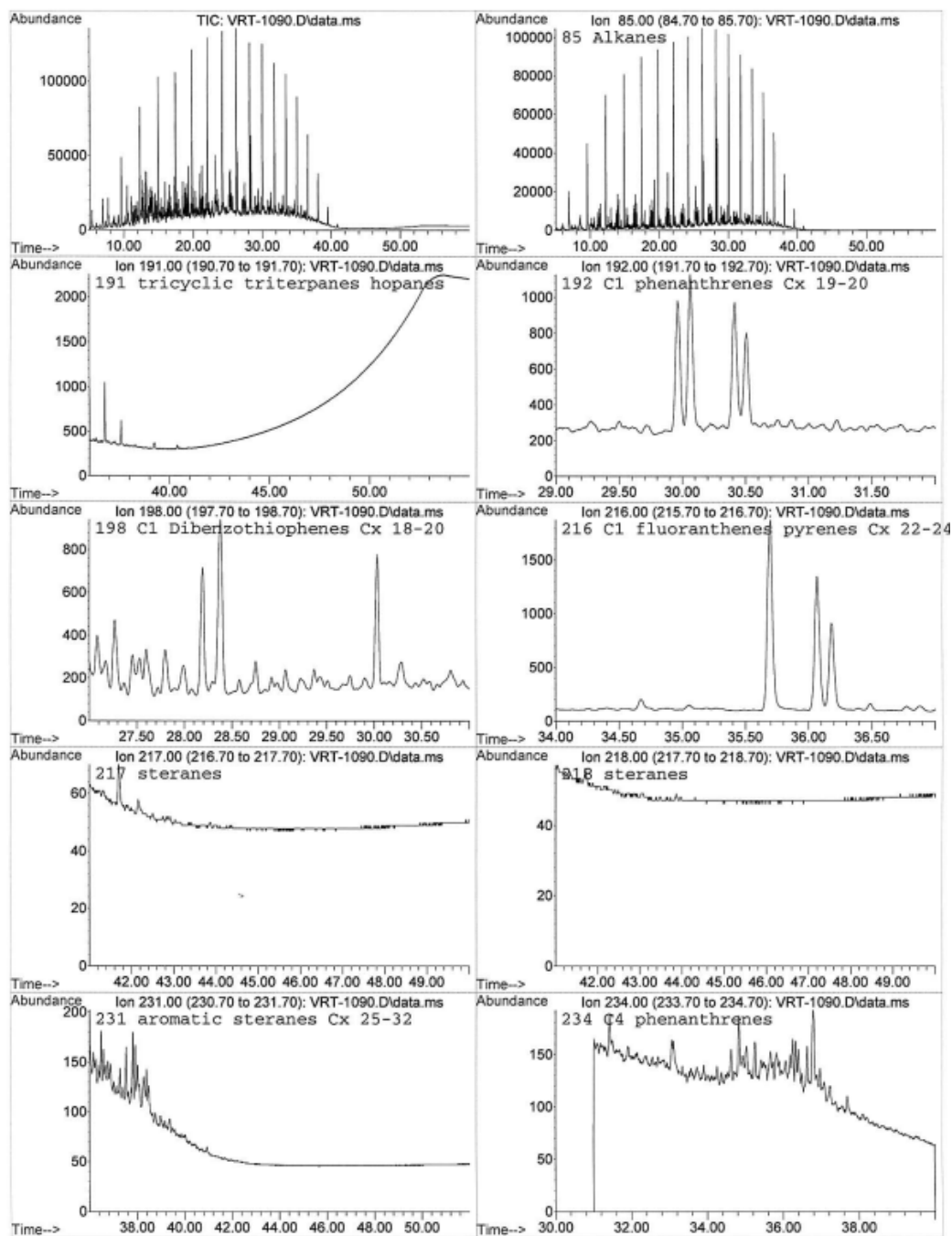
Kuva 8. Tuotteen VRT-1204 (ABC Nero Diesel, uusiutuva HVO-diesel) TIC-kromatogrammi.



Kuva 9. Tuotteen VRT- 1205 (Shell uusiutuva HVO-diesel) TIC-kromatogrammi.

## **Kaupallisten valmisteiden analyysi standardin mukaisella SIM-metodilla**

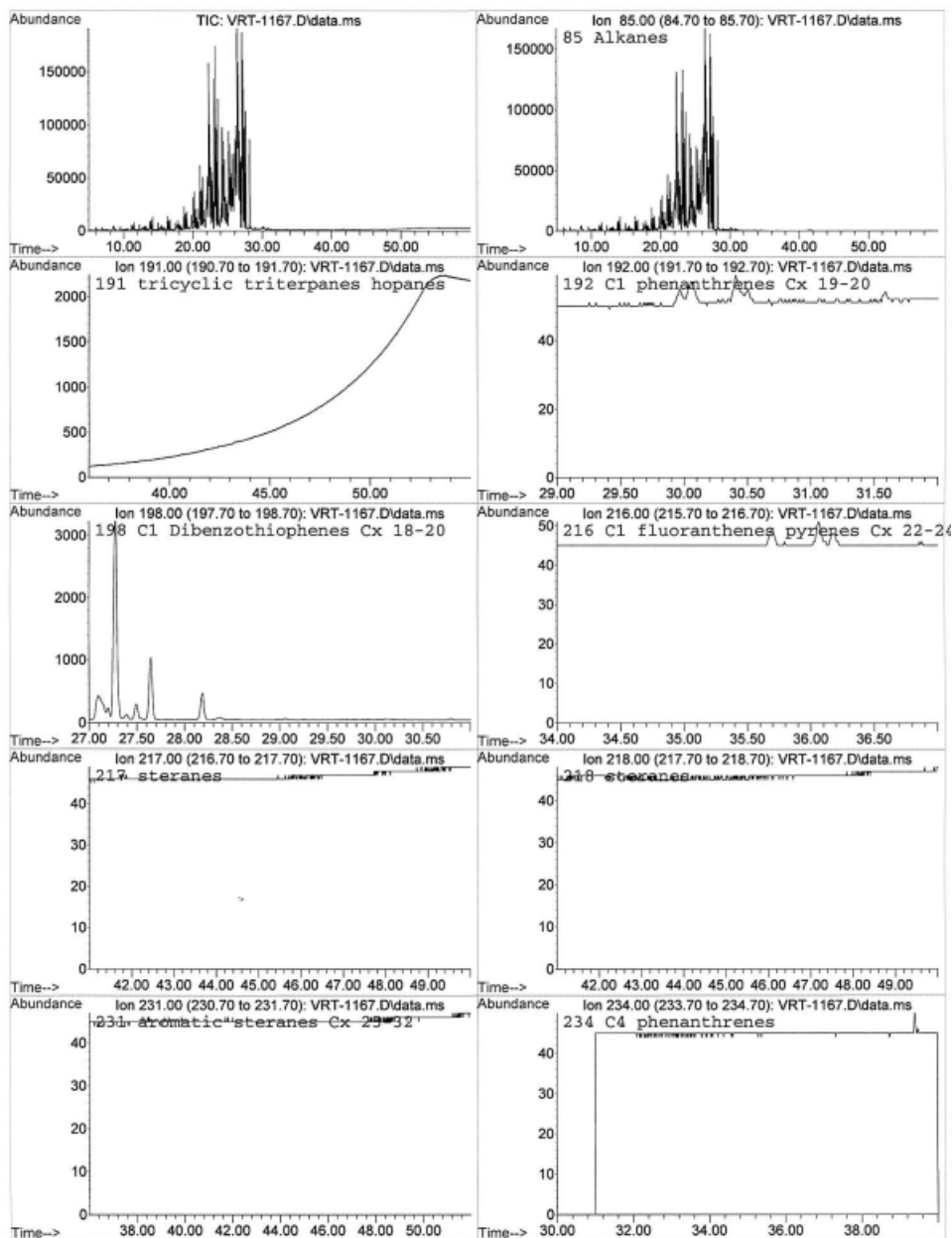
Kaasuöljyvalmisteet analysoitiin standardin mukaisella fossiiliset kaasuöljyt tunnistavalla SIM-metodilla. Kuvassa 1 näkyy täysin fossiilisen kaasuöljyvalmisteen (VRT-1090) ionikromatogrammi-ikkunat. Ionikromatogrammeissa näkyy piikkejä ioneilla  $m/z$  85 (n-alkaanit), 191 (hopaani, fossiilisen öljyn biomarkkeri), 192 (fenantreeni, PAH-yhdiste), 198 (dibentsotiofeeni, PAH-yhdiste) ja 216 (fluoranteeni, PAH-yhdiste).



Kuva 1. Fossiilisen kaasuöljyvalmisteen (VRT-1090) ionikromatogrammi-ikkunat.

Täysin uusiutuva kaasuöljyä sisältävä valmisteen (VRT-1167) ionikromatogrammit näkyvät kuvassa 2. Niistä nähdään, että kyseinen kaasuöljyvalmiste antaa negatiivisen tuloksen kaikilla ioneilla paitsi ioneilla  $m/z$  85 ja 198. Ioni  $m/z$  85 kertoo näytteen sisältävän n-alkaaneja, joten positiivinen tulos tällä ionilla

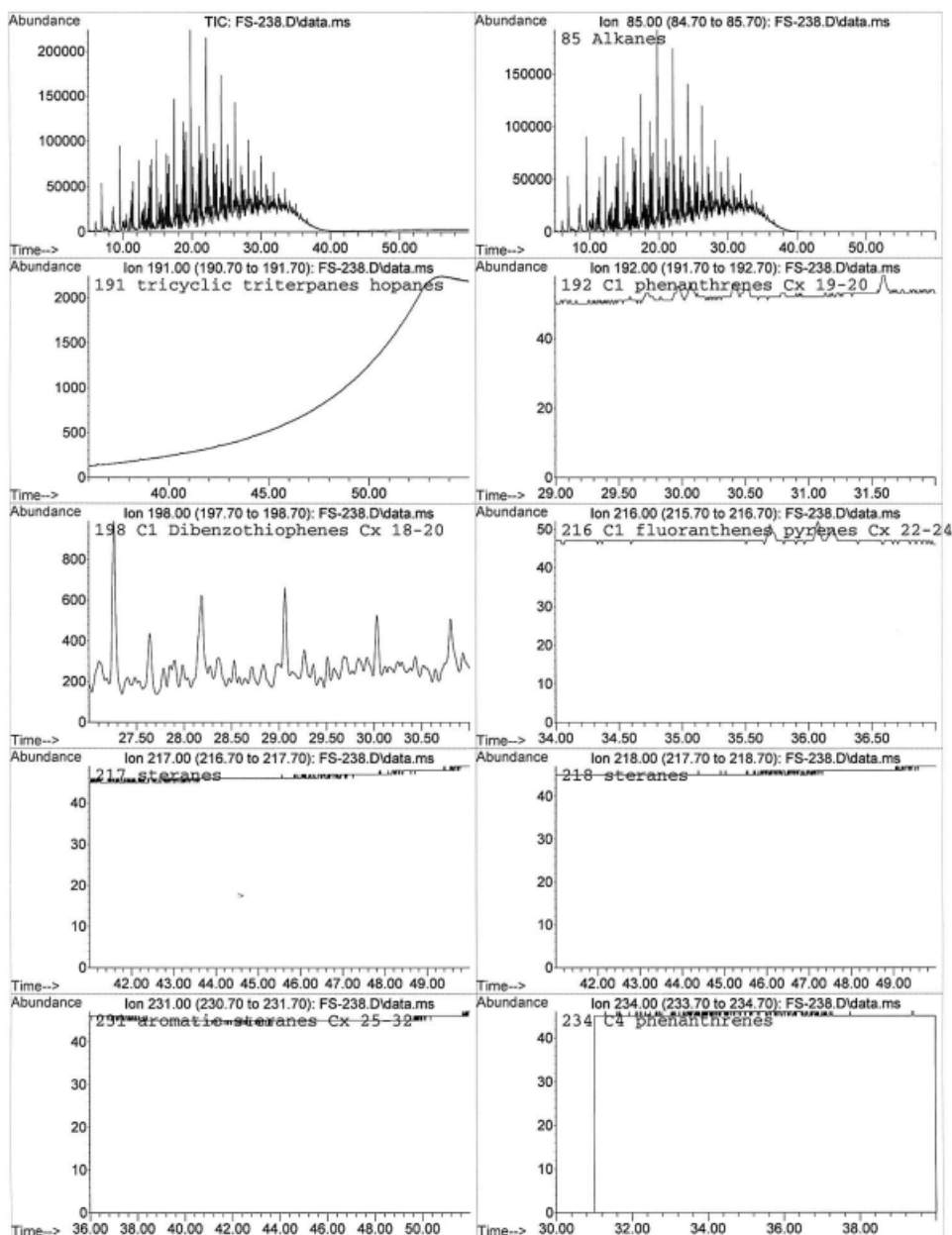
voidaan hyväksyä. Piikit ionin m/z 198 ionikromatogrammissa 27–28,25 minuutin kohdalla ei tarkoita näytteen sisältävän dibentsotiofeeniä (PAH-yhdistettä), sillä tiofeenit eluutuvat 29–30 minuutin kohdalla. Kyseinen ioni on todennäköisesti peräisin metyylialkaanista 3MC17, jonka retentioaika on 27,6 minuuttia, ja joka muodostaa ionin m/z 198 ionisoituessaan. Ionikromatogrammin piikkiprofiili ei myöskään vastaa fossiilisen kaasuöljyn ioni-ikkunan piikkiprofiilia.



Kuva 2. Uusiutuvan kaasuöljyvalmisteen (VRT-1169) ionikromatogrammi-ikkunat.



Täysin synteettisen GTL-polttoaineen ionikromatogrammit näkyvät kuvassa 3. Myös synteettinen GTL-öljy antaa negatiivisen tuloksen kaikilla ioneilla, paitsi ioneilla  $m/z$  85 ja 198, minkä voidaan olettaa johtuvan samasta syystä, kuin uusiutuvan kaasuöljyn tapauksessa.



Kuva 3. Synteettisen GTL-polttoaineen ionikromatogrammi-ikkunat.

Näiden tulosten perusteella voidaan osoittaa, että uusiutuvat ja synteettiset kaasuöljyvalmisteet antavat standardin mukaisella SIM-metodilla negatiivisen

tuloksen kaikilla ioneilla, paitsi ioneilla  $m/z$  85 ja 198. Siis, jos öljynäyte antaa standardin mukaisella SIM-metodilla negatiivisen tuloksen kaikilla ioneilla paitsi ioneilla  $m/z$  85 ja 198, öljynäyte ei sisällä fossiilista kaasuöljyä, vaan mahdollisesti täysin uusiutuvaa tai synteettistä kaasuöljyä. Tämä voidaan jatkossa vahvistaa tässä työssä luodulla uudella SIM-metodilla.