

Juha Aalto

Nestemäisen polttoaineen hiilen bio- osuusmäärittäysmenetelmän validointi bensiinimatriisille nestetuikelaskurilla

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioalan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

31.3.2017

Kiitän Nesteen Tutkimusanalytiikan ja Keskuslaboratorion henkilökuntaa erinomaisesta vastaanotosta työyhteisöön, perehdytyksestä sekä hyvästä yhteistyöstä. Laboratorioesimies Minna Pietilälle esitän erikseen vielä kiitoksen tämän opinnäytetyöaiheen mahdollistamisesta, tutkija Toni Laurilalle käytännön työn ohjauksesta ja neuvoista opinnäytetyön kirjoitusasuun liittyen sekä laboratorioesimies Mari Pesoselle hyvistä neuvoista ja kannustuksesta opinnäytetyön tekoon. Yliopettaja Jukka Niirasta kiitän opastuksesta tämän opinnäytetyön kirjoittamisessa.

Nesteen ja Metropolian ulkopuoliset kiitokset kuuluvat palveluesimies Jarmo Raatikaiselle ja tuotantoesimies Mika Moisiolle, joiden ansiota on, että olin oikeutettu opintovapaaseen, sekä esimiehilleni Tero Ahtiaiselle ja Markku Mäkiselle sekä jakeluryhmävastaava Teemu Riekkiselle opintovapaani järjestämisestä. Ilman heitä en olisi voinut ottaa tätä tehtävää vastaan.

Kotiinpäin lähetän kiitokseni vaimolle kärsivällisyydestä ja tuesta sekä vanhemmilleni lastenhoidon järjestymisestä tarvittaessa.

Kiitos.

Tekijä Otsikko	Juha Aalto Nestemäisen polttoaineen hiilen bio-osuusmäärittämenetelmän validointi bensiininäytematriisille nestetuikelaskurilla
Sivumäärä Aika	42 sivua + 4 liitettä 31.3.2017
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma
Ohjaajat	Tutkija TkT Toni Laurila Yliopettaja FL Jukka Niiranen
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Nesteellä nestetuikelaskurilla tehtävien bio-osuusmittausten suorituskyvyn selvittämiseksi. Tämä työ oli osa laajempaa kokonaisuutta, jossa määritettiin menetelmän suorituskkyä ja mittausepävarmuutta polttoainenäytteille. Tämä opinnäytetyö keskittyy menetelmän validointiin bensiininäytematriisille.</p> <p>Työssä käytettiin itse valmistettuja validointinäytteitä, joiden bio-osuudet tunnettiin. Lisäksi lähetettiin itsevalmistettuja näytteitä kiihdytinmassaspektrometri-mittauksiin vertailuaineiston saamiseksi.</p> <p>Mittauksissa saavutettiin tietoa menetelmän poikkeamasta, mittausepävarmuudesta, määrittärajista, lineaarisuudesta ja herkyydestä. Lisäksi saatiin ajatuksia menetelmän kehittämisestä edelleen mittausepävarmuuden pienentämiseksi ja mittausajan lyhentämiseksi.</p> <p>Menetelmä on tarkoitus ottaa käyttöön tuotantonäytteiden bio-osuuden selvittämiseksi lähitulevaisuudessa.</p>	
Avainsanat	Uusiutuvat polttoaineet, biopolttoaine, bensiini, LSC, nestetuikelaskuri, bio-osuus, validointi, MUKit, mittausepävarmuus.

Author Title Number of Pages Date	Juha Aalto A Method Validation for Gasoline Sample Matrix: Determination of Biogenic Content in Liquid Fuel Samples by Liquid Scintillation Counter 42 pages + 4 appendices 31 March 2017
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	D.Sc. Toni Laurila, Researcher Ph.L. Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>This project was carried out for Neste to get more accurate information on the measurement uncertainty and performance of an analytical method, which determines the biogenic content of fuel with Liquid Scintillation Counter. This project was part of a larger context, the purpose of which was to determine the measurement uncertainty and performance in fuel matrix in general. This thesis concentrates on measuring the gasoline biogenic content.</p> <p>The validation samples were self-made and therefore their biogenic content was known. Self-prepared samples were also sent to be measured with Accelerator Mass Spectrometry to obtain certified reference material for validation purposes.</p> <p>This project acquired information on the method bias, measurement uncertainty, limits of quantification and detection, as well as linearity and sensitivity. Additionally, ideas for developing the method further to shorten the measurement time and to achieve a narrower measurement uncertainty were also created.</p> <p>This method is to be adopted into regular analytical use in the near future.</p>	
Keywords	Renewable Fuels, Biofuel, Gasoline, LSC, Liquid Scintillation Counter, Biogenic Content, Validation, MUKit, Measurement Uncertainty.

Sisällys

Lyhenteet

1	Esipuhe	1
2	Johdanto	2
3	Bio-osuusmenetelmä nestetuikelaskurilla DIN-51637	4
3.1	Nestetuikelaskuri TriCarb 3180TR/SL	6
3.2	Näytteen käsittely	7
3.3	Näytteen mittaaminen	7
3.4	Mittaustulosten käsittely	8
4	Validoinnin teoriaa	8
4.1	Lineaarisuus	8
4.1.1	Residuaalitarkastelu	9
4.1.2	Herkkyys	10
4.2	Toteamisraja ja määritysraja	10
4.3	Selektiivisyys ja spesifisyys	11
4.4	Tarkkuus	11
4.4.1	Täsmällisyys (eli toistettavuus ja uusittavuus)	12
4.4.2	Oikeellisuus (vertailumateriaali ja takaisinsaantokokeet)	12
4.5	Mittausepävarmuus	14
4.5.1	Luottamusvälit	16
4.5.2	Pienten ja suurten pitoisuuksien välinen jakopiste	17
5	Laitteet, välineet, reagenssit ja työturvallisuus	17
6	Työn suoritus	20
6.1	Standardinäytteiden valmistus	20
6.2	Vertailumateriaali	21
6.3	Validointinäytteiden mittaukset	22
6.4	Kontrollinäytteiden mittaukset	23
6.5	Vertailumateriaalien mittaukset	24

7	Validoinnin tulokset	24
7.1	Lineaarisuus	24
7.1.1	Residuaalitarkastelu	24
7.1.2	Herkkyys	29
7.2	Toteamisraja ja määritysraja	30
7.3	Selektiivisyys ja spesifisyys	30
7.4	Tarkkuus	31
7.4.1	Täsmällisyys (eli toistettavuus ja uusittavuus)	31
7.4.2	Oikeellisuus	32
7.5	Mittausepävarmuus	33
7.5.1	Luottamusväli	33
7.5.2	Pienten ja suurten pitoisuuksien välinen jakopiste	35
8	Yhteenveto	37
9	Ehdotuksia jatkotoimenpiteiksi	38
	Lähteet	40

Liitteet

Liite 1. Mittausten tulokset

Liite 2. Grubbsin testin tulokset

Liite 3. Kontrollinäytteiden mittaussarjat

Liite 4. MUKit-raportteja

Lyhenteet

AMS	Accelerator Mass Spectrometry eli kiihdytinmassaspektrometria. Radiohiiliajoitusmenetelmä, jolla varmennetaan tämän työn vertailumateriaaliksi valitut näytteet (CRM).
CPM	Counts Per Minute. Laskentatapahtumien (havaintojen) lukumäärä yhden minuutin aikana.
CRM	Certified Reference Material. Varmennettu vertailumateriaali. Näytteitä, joista on mitattu tulokset myös toisella, varmennetulla ja testatulla menetelmällä.
DPM	Disintegrations Per Minute. Hajoamistapahtumien lukumäärä yhden minuutin aikana.
LSC	Liquid Scintillation Counter. Nestetuikelaskuri, joka laskee hajoamisten lukumäärää ajan funktiona.
$m_{\text{bio}} - \%$	Biohiilipitoisuuden yksikkö massaprosentteina.

1 Esipuhe

Tässä työssä validoitiin Neste Oyj:n käyttämä bio-osuusanalyysimenetelmä bensiini-näytteille. Tulevaisuus tuo tullessaan tarpeita kasvavien biopitoisuuksien luotettavalle mittauskyvylle, sillä voimassa oleva lainsäädäntö nostaa vuoteen 2020 mennessä tieliikennepolttoaineen bio-osuuden 20 %:iin^[1].

Vielä huomautettakoon, että työn aihe ei ole bioetanoli, vaan kysymys on bensiinin hiilivetyketjujen sisältämän biohiilen osuudesta koko bensiininäytteessä (väärinkäsitys on erittäin yleinen). Bioetanoli lisätään bensiiniin myöhemmässä vaiheessa, ennen kuin se päätyy bensiinipumpulle ja kuluttajan auton tankkiin. Etanolin määrän mittaamiseen onkin olemassa toiset, siihen tarkoitukseen kätevämmät ja spesifisemmät menetelmät.



Kuva 1. Uusiutuvia raaka-aineita^[2].

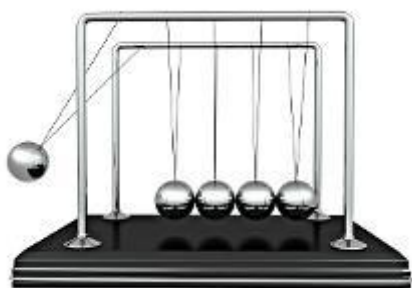


Kuva 2. Polttoaineen kuljetus^[3].

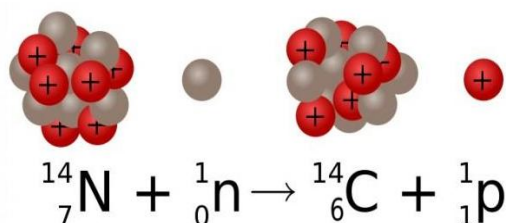
2 Johdanto

Biohiilivety eroavaa fossiilisesta hiilivedystä siinä, että fossiilinen hiilivetyketju on muodostunut fossiloituneesta orgaanisesta materiaalista miljoonia vuosia sitten, kun taas biohiilivety on modernia orgaanista hiilimateriaalia. Biohiili-nimitys on tarttunut moderniin hiilivetyketjuun siitä, että se on biologisesti tuotettua (aivan kuten miljoonia vuosia sitten muodostui myös fossiiliseksi nimitetty hiilivety). Fossiilinen hiili on kuitenkin ollut miljoonia vuosia maan uumenissa poissa ekosysteemin hiilen kiertokulusta. Vasta teollistumisen myötä ilmakehän hiilidioksidipitoisuus on alkanut kasvaa fossiilisten polttoaineiden massiivisen käytön myötä lisäten koko ajan ekosysteemissä kiertävän hiilen määrää. Polttoaineen sisältämä moderni hiili mielletään biohiileksi, sillä sen poltto ei lisää kierrossa olevan hiilen määrää. Se on peräisin nykyisestä ekosysteemistä, joten ilmakehän elolliselle organismille kerran menettämä hiili vain palaa takaisin ilmakehään biopolttoainetta poltettaessa. Tällöin polttoaine on hiilineutraali. [4, s.812.]

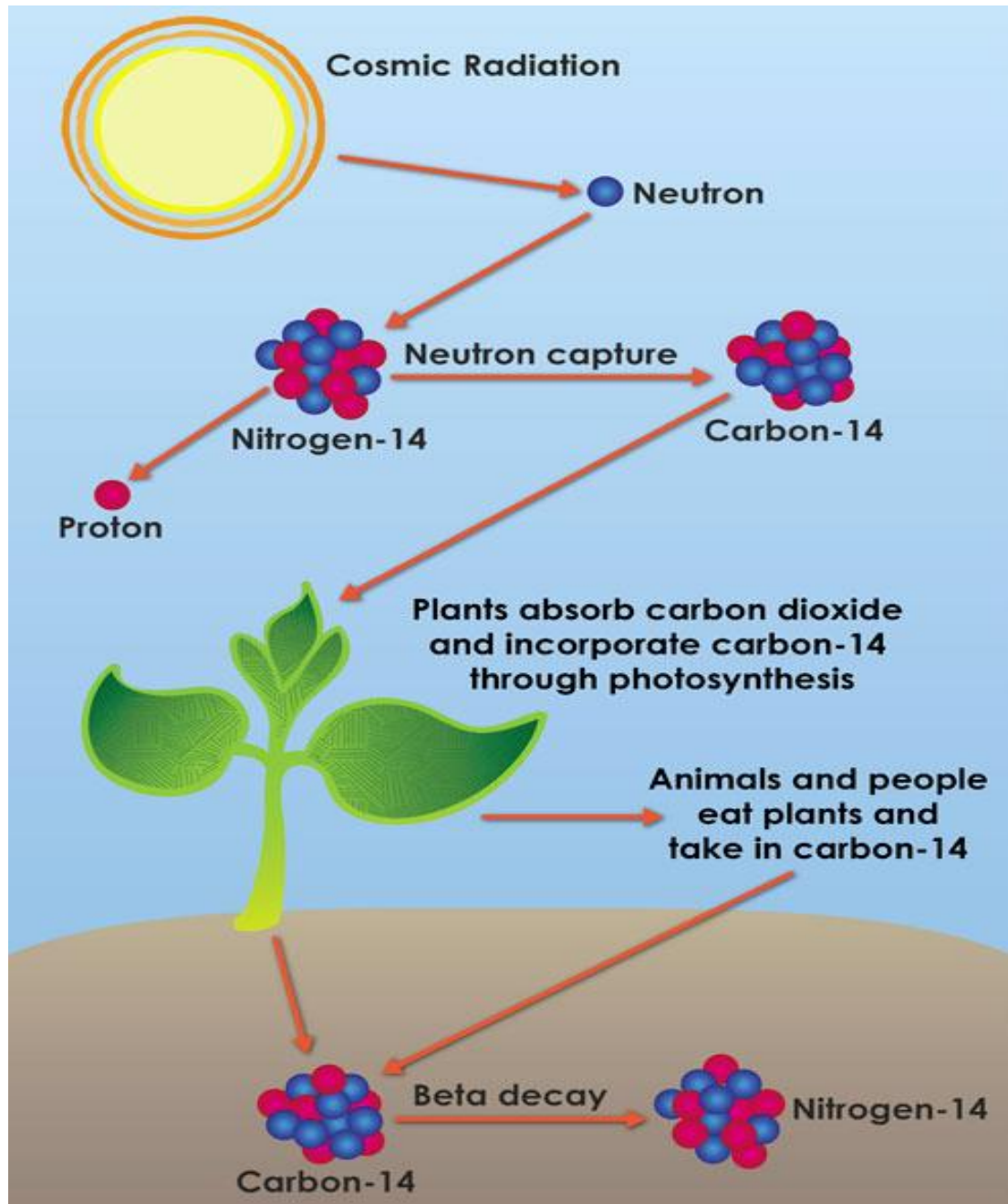
Erittäin pieni määrä hiiltä muodostuu ilmakehään kuitenkin myös toisella tapaa. Hiilen ^{14}C -isotooppi (radiohiili) muodostuu yläilmakehän typen ja kosmisen taustasäteilyn vuorovaikutuksesta. Taustasäteily koostuu muun muassa protoneista ja elektroneista, jotka liikkuvat erittäin suurella nopeudella. Niiden liike-energia muuttuu törmäyksessä suureksi määräksi energiaa, ja maan ilmakehän kohdatessaan ne kohtaavat erilaisia atomeja. Mikäli törmäyksessä atomista irtoaa neutroni, ja mikäli se puolestaan törmää typpiin, irrottaa neutronin tuoma kineettinen energia siitä jokin atomin alkuperäisistä alkeishiukkasista (*Kuvat 3 ja 4*). Jos tämä vielä sattuu olemaan protoni, muuttuu typpi atomi hiiliatomiksi, jolla on kuuden sijasta kahdeksan neutronia, minkä vuoksi muodostuneen radiohiilen massaluku on 14 (*Kuva 4*). [5, s. 176.]



Kuva 3. Esimerkki kineettisestä energiasta [6].



Kuva 4. Radiohiilen muodostuminen [7].



Kuva 5. Radiohiilen muodostuminen ja matka ajoitettavaan näytteeseen ^[8].

Maapallolla ilmakehän ^{14}C - ja ^{12}C -isotooppien välinen suhdeluku on noin 10^{-12} , ja tilanne on ollut suuruusluokaltaan samankaltainen käytännössä koko nykyisenlaisen, hapellisen (ja tyrellisen) ilmakehän olemassaolon ajan, ja siihen on vaikuttanut lähinnä auringon aktiivisuuden vaihtelut ^[9, s. 1880].

Radiohiilen puoliintumisaika on n. 5730 vuotta, joten 5730 vuotta sitten eläneessä puussa on alkuperäisestä radiohiilestä jäljellä puolet, kun epästabiili ^{14}C on palautunut hiljalleen takaisin typeksi (Kuva 5) ^[10, s. 1770]. Miljoonia vuosia sitten muodostuneessa

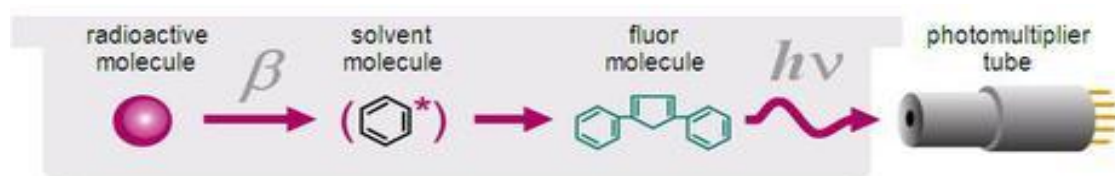
hiilimateriaalissa ei ole käytännössä radiohiiltä jäljellä, joten mittaustulos häviää taustakohinaan, ja hiiltä sisältävän materiaalin ikä voidaankin luotettavasti määrittää noin 50000 vuoteen asti^[11, s. 209].

Tällä tavalla voidaan kuitenkin todeta, onko polttonesteen sisältämässä hiilessä hajoamistapahtumia vai ei. Kun ^{14}C -isotooppien hajoamista ei havaita, on polttoaine varmasti 100 % fossiilista. Mikäli jonkin verran hajoamistapahtumia mitataan, on polttoaineessa biohiiltä joukossa. Hajoamistapahtumien määrää aikayksikköä kohti verrattaessa näytteen massaun voidaan laskea näytteen iän sijaan sen sisältämän biohiilen osuus.^[12, s. 183.]

3 Bio-osuusmenetelmä nestetuikelaskurilla DIN-51637

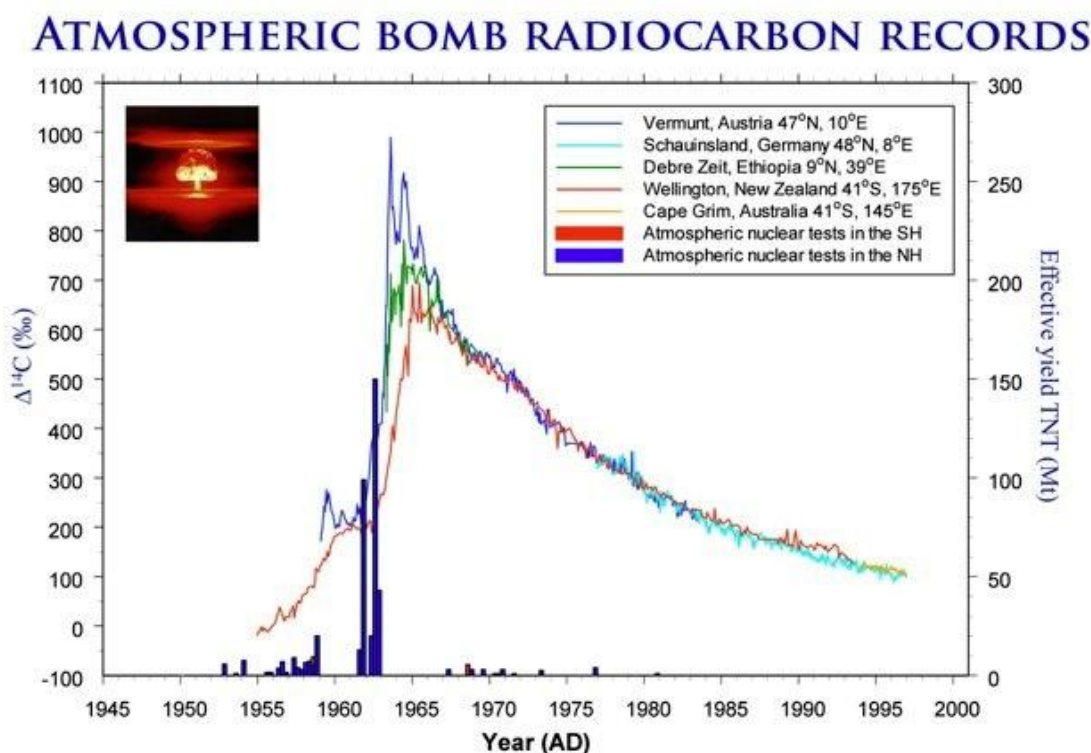
Nestetuikelaskuri mittaa valotuikahduksia (ts. fotoneja), joita tuikeainemolekyylit lähettävät. Tuikeainemolekyylien atomeja puolestaan virittää näytteen sisältämien radioaktiivisten atomien hajotessa syntyvä beta-säteily, jolloin säteilevää ainetta voidaan mitata kvantitatiivisesti virityksen purkautuessa.^[13.]

^{14}C -atomi on epästabiili ja se hajoaa elektroniemission seurauksena (β^- -hajoaminen) takaisin stabiiliksi typeksi (^{14}N), jolla on alkuperäiset seitsemän protonia ja seitsemän neutronia. β^- -hajoamista voidaan mitata fluoresoivan reagenssin välityksellä valomonistinputkilla, koska radiohiiliatomien hajotessa emittoituvat elektronit törmäävät ja virittävät fluoresoivien molekyylien atomien elektronikuoret korkeammalle energiatasolle, jotka puolestaan purkautuessaan lähettävät fotoneja. Valomonistinputkiin osuessaan ne irrottavat putkien seinämistä elektroneja, jotka taas irrottavat niitä valomonistinputken useilta aktiivisilta pinnoilta (dynodit) monin verroin lisää. Lopulta elektronivyöry akkumuloituu mitattavaksi sähkövirtapulssiksi (Kuva 6). Mitä enemmän ^{14}C -hiilen hajoamistapahtumia näytteessä on, sitä useammin laite mittaa näytteestä valopulssin. Laite ilmoittaa mittaustuloksen radiohiilen hajoamisten lukumääränä aikayksikköä kohti.



Kuva 6. Nestetuikelaskurin toimintaperiaate^[14].

Hajoamistapahtumat muutetaan bio-osuudeksi laskemalla näytteen hajoamistapahtumien määrä yhdessä grammassa ja vertaamalla sitä ilmakehän sisältämän radiohiilen määrää mittaavien tutkimuslaitosten ilmoittamaan vuotuiseen hiilen aktiivisuuteen. Vuoden 1950 luku oli 13,56 dpm/g ^[15, s.316], mutta sitten se moninkertaistui, ja on nyt laskenut hitaasti 1960-luvun huippuvuosien jälkeen (*Kuva 7*). Tämä huippu johtuu toisen maailmansodan jälkeen tehtyjen ydinkokeiden vaikutuksesta. Tuo kyseinen luku moninkertaistui luonnolliselta tasoltaan ja on ydinkokeiden rajoittamisen ja Suess-vaikutuksen (Hans Suess havaitsi fossiilisen hiilen määrän kasvun ilmakehässä laimentavan radiohiilen osuutta) ^[16, s. 826] seurauksena palautumassa takaisin aikaisemmalle tasolle ^[17, s. 18; 18]. Tässä työssä käytettiin arvoa 13,76 dpm/g.



Kuva 7. Ilmakehän radiohiilen määrä vuosina 1945–1997 ^[19, s. 1274; 20].

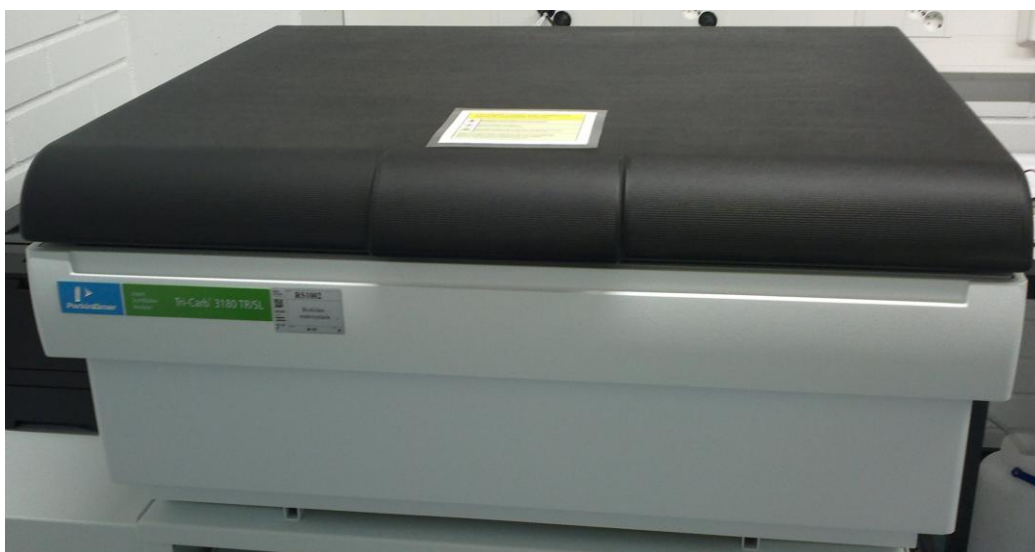
Vaihtoehtoinen tapa mitata polttoaineen sisältämää bio-osuutta on polttaa se ja tehdä jäänteestä radiohiiliajoitus kiihdytinmassaspektrometrilla (AMS) ^[21]. Tämä on tutkittu ja testattu menetelmä, mutta huomattavasti kalliimpi.

3.1 Nestetuikelaskuri TriCarb 3180TR/SL

Mittaukset tehtiin PerkinElmerin TriCarb 3180TR/SL nestetuikelaskurilla (*Kuva 8*). Laite mittaa beta-säteilyä, ja kykenee havaitsemaan erittäin matalaa radioaktiivisuutta. Tämän mahdollistaa laitteen kolme teknistä ominaisuutta:

- Laskentakammiota ympäröi n. 100 kg lyijysuojus, joka vaimentaa tehokkaasti taustasäteilyä.
- Laitteessa on kaksi valomonistinputkea, ja vain yhtä aikaa molempiin valomonistinputkiin tulevat valopulssit tulkitaan näytteestä tulevaksi signaaliksi (koinvidenssi-ilmaisutapa).
- Näytettä ympäröi kammion sisällä vielä vismutti-germaniumoksidi-vaippa (BGO), jolla on pidempi fluoresenssin elinikä kuin näytteen nestetuikekoktailin molekyyleillä, minkä avulla laite pystyy erottamaan taustasäteilyn aiheuttaman valopulssin (joka viritti BGO:n) ja todellisen näytteen beta-hajoamisen aiheuttaman signaalin välillä.

E^2/B -arvolla (hyvyystekijä) mitataan laitteen laskentatehon (E) ja taustan (B) suhdetta. Tällä laitteella se on valmistajan ilmoituksen mukaan minimissään 880 tritiumille ja 6000 radiohiilelle. Tässä yhteydessä mainittakoon sen verran, että mitä suurempi hyvyystekijä, sitä pienempi on laitteen taustakohina ja siten parempi laitteen erotuskyky. [22 s. 1-4.]



Kuva 8. TriCarb 3180 TR/SL nestetuikelaskuri.

Tausta koostuu ympäristön valonlähteistä ja kosmisesta taustasäteilystä sekä toisaalta valomonistinputkien tuottamasta kohinasta. Täten kun laitteen tekniset ominaisuudet suodattavat tehokkaasti ulkopuolisen taustasäteilyn, jää laitteen oma valomonistinputkien tuottama kohina käytännössä jäljelle, ja tämä eliminoidaan mittaamalla ensin sokeanäyte, joka vähennetään varsinaisen näytteen tuloksesta.

3.2 Näytteen käsittely

Polttoainenäytteeseen lisätään nestetuikecocktailia, jonka molekyylejä näytteen sisältämän radiohiilen lähettämä β -säteily virittää ^[13]. Muuta näytteenkäsittelyä ei tarvita.

Näytepulloja käsitellään suojakäsinein pullon sisäpuolisen kontaminaation välttämiseksi, sillä polttoainenäytteeseen voi liueta paljaista käsistä peräisin olevia beta-aktiivisia isotooppeja, jotka vääristävät tulosta etenkin pienillä pitoisuuksilla. On varottava kirjoittamasta mitään näytepullon ulkoseiniin tai likaamasta niitä, jotta nestetuikecocktailin lähettämät signaalit eivät vaimentuisi enempää kuin mitä näytepullo itsessään vaimentaa. Näytepullo pidetään mahdollisimman paljon suljettuna, jotta polttoainenäytettä ei haihtuisi.

3.3 Näytteen mittaaminen

Kutakin näytepulloa mitataan muutaman tunnin ajan, ja mitä vähäisempi on mitattava radiohiilen määrä, sitä pidempi mittausaika tarvitaan. Tässä työssä käytettiin viiden tunnin mittausaikaa kaikilla näytteillä mahdollisimman tarkan mittaustuloksen saavuttamiseksi. Laite antaa tuloksen sekä dpm- että cpm-yksiköissä, ja tässä työssä tulokset lasketaan dpm-yksiköiden perusteella. Näiden välinen ero on siinä, että cpm ilmaisee laskentatapahtumien (tuikahdusten) lukumäärää minuutissa ja dpm hajoamistapahtumien lukumäärää minuutissa.

3.4 Mittaustulosten käsittely

Varsinaisille näytteille saadut dpm-arvot muutetaan bio-osuuspitoisuuksiksi (m- %) oheisella kaavalla (Kaava 1). Mikäli näytteille halutaan erikseen bio-osuus tilavuusprosentteina, on näytteiden tiheydet mitattava, mikäli ne eivät ole tiedossa.

$$\text{Biohiili (m - \%)} = \frac{\frac{dpm,näyte}{m,näyte (g)} - \frac{dpm,sokea}{m,sokea (g)}}{\frac{83,87}{100} \cdot 13,76 (dpm/g)} \quad (1)$$

Tuloksen laskemiseen tarvitaan siis laitteen antama tulos näytteelle ja sokeanäytteelle (dpm) sekä näytteen ja sokeanäytteen massat (g). Vakioina tarvitaan ilmakehän hiilen spesifistä aktiivisuusarvoa 13,76 dpm/g ja uusiutuvalle polttoainekomponentille määritettyä molekyylin hiilipitoisuutta, jonka arvo tässä työssä oli 83,87 %.

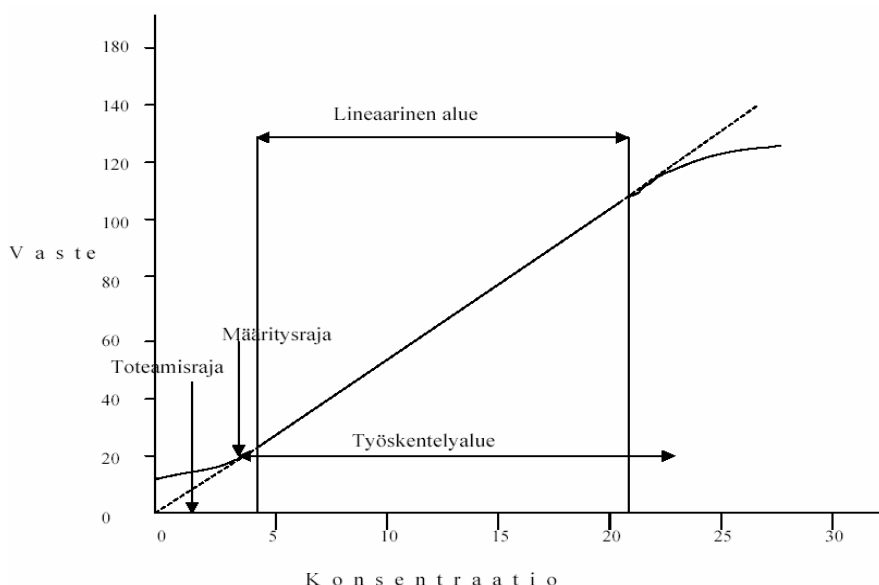
4 Validoinnin teoriaa

Analyysimenetelmiä validoidaan, jotta tiedetään miten menetelmä soveltuu aiottuun käyttötarkoitukseen [23, s. 25]. Tämä tehdään testaamalla menetelmän eri ominaisuuksia, ja kun vähintään menetelmän määritysrajat, tarkkuus ja mittausepävarmuus tiedetään, voidaan tulosten oikeellisuutta arvioida luotettavasti. Lisäksi voidaan tarkastella menetelmän lineaarista käyttäytymistä, herkkyyttä, spesifisyyttä ja selektiivisyyttä, jolloin saadaan tietoa esimerkiksi näytteen käsittelyyn liittyvistä asioista. Jos menetelmä osoittautuu herkäksi, voi olla tarpeellista laimentaa näytteitä riittävästi, jotta pitoisuuksien väliset pienetkin erot tulevat tarkemmin havaituiksi.

4.1 Lineaarisuus

Hyvässä analyttisessä menetelmässä analyytin ja analyysilaitteen signaalin välinen korrelaatio on vahva. Täten kun analyytin pitoisuus kasvaa, analyysilaitteen signaali kasvaa samassa suhteessa, jolloin analyytin määrästä voidaan tehdä paikkansa pitäviä päätelmiä (Kuva 9). Tällaisessa tilanteessa analyytin ja signaalin välinen kuvaaja käyttäytyy lineaarisesti, ja tietty signaalin vahvuus vastaa aina tiettyä analyytin pitoisuutta näytteessä. Alueella, missä korrelaatio heikkenee, heikkenevät myös menetelmän lineaarisuus ja analyysimenetelmän kvantitatiivisen määrittämisen

mahdollisuudet. Analyysimenetelmän lineaarisuutta tutkimalla voidaan saada tietoa menetelmän kvantitatiivisesta määrittämisalueesta sekä herkkyydestä. [23, s. 27-37.]



Kuva 9. Analyysimenetelmän lineaarisuus [23, s. 29].

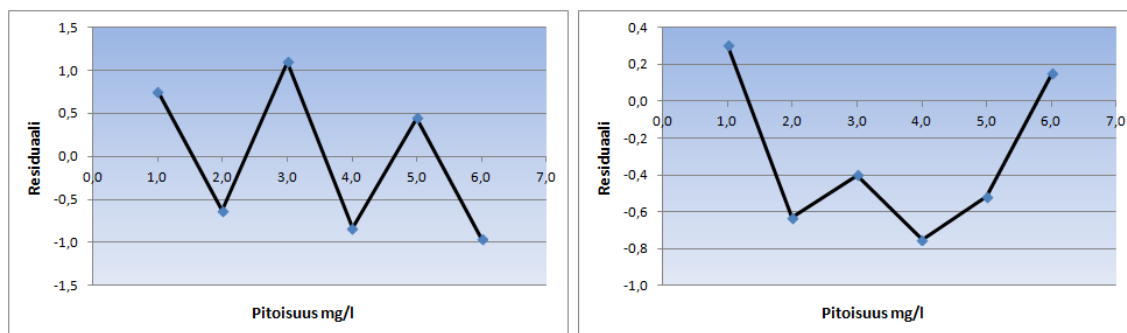
Koska bio-osuusmenetelmä nestetuikelaskurilla perustuu näytteen sisäisiin, vääjäämättömiin fysikaalisiin tapahtumiin ja jossa tuloksen suuruus on suoraan verrannollinen näiden tapahtumien lukumäärään, on menetelmä lineaarinen teoriassa kaikilla pitoisuuksilla. Menetelmässä voi kuitenkin olla näytteen ulkopuolisia tekijöitä, kuten erilaiset vaimennukset eri pitoisuuksilla, jotka aiheuttavat epälineaarisuutta. Lisäksi laitteen mittauskäytöllä on teoriassa yläraja, jota suurempia määriä hajoamistapahtumia aikayksikköä kohti se ei kykene enää luotettavasti laskemaan. Tätä pistettä lähestyttäessä suora alkaa käyristyä. Nämä asiat havaitaan lineaarisuustarkastelussa toteamalla laitteen toimintakyky kaikilla pitoisuuksilla. Tässä työssä käytännössä todetaan fotonien havaitsemismekanismin toiminta myös maksimaalisilla pitoisuuksilla. Tässä työssä käytettiin lineaarisuuden tarkasteluun punnitsemalla valmistettuja, bio-osuuspitoisuudeltaan erilaisia validointinäytteitä.

4.1.1 Residuaalitarkastelu

Kun lasketaan mittaustulosten perusteella tehdyn pienimmän neliösumman menetelmällä saadun kuvaajan pisteiden (v_i) ja mitattujen tulosten (y_i) välinen ero, saadaan tulokseksi jäännös eli residuaali (ϵ) (Kaava 2). Residuaaleja tarkastelemalla saadaan tietoa mittausalueen lineaarisuudesta, sillä epälineaarisella alueella

residuaalit ovat säännöllisesti jakautuneet joko positiiviselle tai negatiiviselle puolelle. Aidosti lineaarisen regressiosuoran tapauksessa residuaalit sijoittuvat sattumanvaraisesti regressiosuoran kummallekin puolelle (*Kuva 10*). [24, s. 27-8.]

$$\varepsilon = y_i - v_i \quad (2)$$



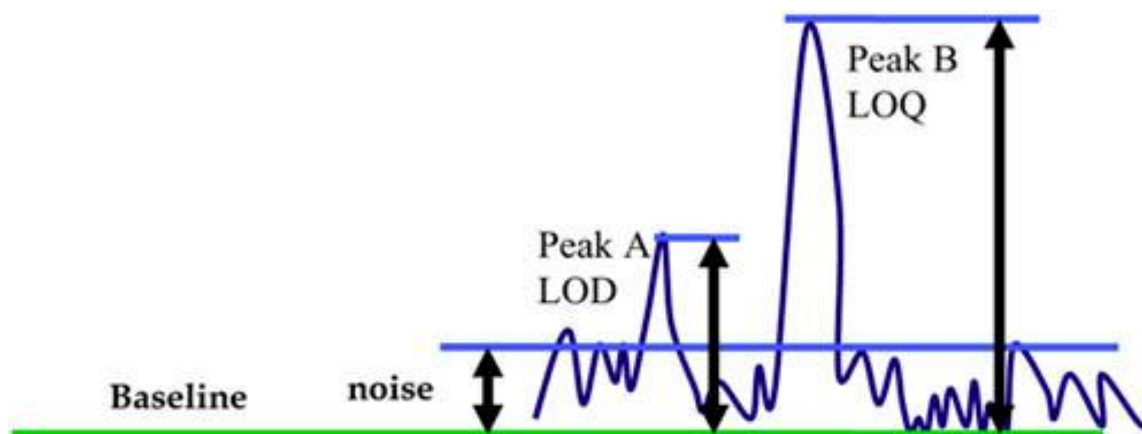
Kuva 10. Esimerkki lineaarisesta (vas.) ja epälineaarisesta (oik.) residuaalikuvaajasta.

4.1.2 Herkkyys

Korkean herkkyyden menetelmissä pieni analyytin pitoisuuden muutos saa aikaan suuren muutoksen analyysilaitteen signaalissa. Tätä voidaan tutkia kalibrointisuoran kulmakertoimen avulla. Tässä suoran kulmakertoimen jyrkkyys on suoraan verrannollinen analyysimenetelmän herkkyyden kanssa. [25.]

4.2 Toteamisraja ja määritysraja

LOD (Limit of Detection eli havainto- tai toteamisraja) ja LOQ (Limit of Quantification eli määritysraja) lasketaan signaalin ja taustakohinan välisen suhteen perusteella (*Kuva 11*). Sokeanäytteistä, jotka eivät sisällä mitattavaa yhdistettä, tehdään mittaukset. Toteamisraja on kolmen sokeanäytteestä määritetyn keskihajonnan verran suurempi kuin sokeanäytteiden keskiarvo, ja yleensä käytetty määritysraja on kymmenen keskihajonnan verran suurempi. Tätä pienemmän määritysrajan luotettavuutta voidaan myös erikseen testata esimerkiksi saantokokein, mutta yleensä tulosten luotettavuus on kuitenkin jo sen verran kyseenalainen, että kvantitatiivisia päätelmiä niistä ei voida tehdä. Havaintorajan ja määritysrajan välille osuvia tuloksia voidaan lähtökohtaisesti käyttää ainoastaan analyytin olemassaolon havaitsemiseen. [23, s. 29–30; 24, s. 32-6.]



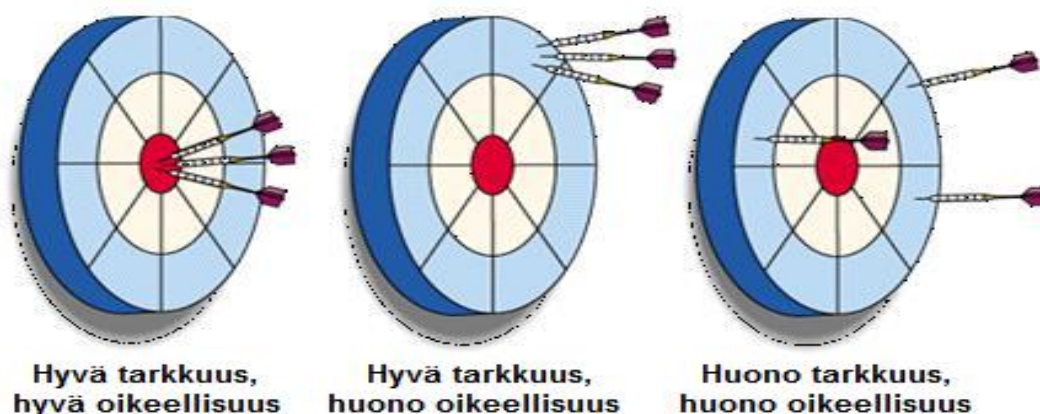
Kuva 11. Esimerkki signaalin ja kohinan välisestä suhteesta^[26]. Tässä määrittärajana on vain noin viisinkertainen kohinan tasoon nähden.

4.3 Selektiivisyys ja spesifisyys

Yleensä on tarpeen testata näytteen sisältämien muiden komponenttien aiheuttama mahdollinen vaikutus lopputulokseen. Selektiivinen menetelmä saattaa antaa signaalin myös muille kuin mitattavalle analyytille, mutta menetelmä kykenee kuitenkin erottamaan nämä toisistaan (esimerkiksi kromatografiset menetelmät). Spesifinen menetelmä soveltuu puolestaan yhdelle tietylle analyytille, eikä havaitse muita aineita. Mahdolliset häiriötekijät testataan ja havaittaessa minimoidaan tai eliminoidaan.^[23, s. 27-8; 24, s. 37-43.]

4.4 Tarkkuus

Kaikissa analyyseissä on virhettä, eikä yksikään tulos ole koskaan täysin oikea. Validoinneissa määritetäänkin analyysimenetelmille oikeellisuus (bias eli poikkeama eli systemaattinen virhe) ja täsmällisyys (toistettavuus ja uusittavuus), jotka ilmenevät toisistaan erilaisina virheinä (*Kuva 12*).^[23, s. 35-7; 24, s. 44-6.]



Kuva 12. Erilaisia mittausvirheitä ^[27].

4.4.1 Täsmällisyys (eli toistettavuus ja uusittavuus)

Silloin, kun analyysitulokset jakautuvat sattumanvaraisesti eri suuntiin puhutaan satunnaisvirheestä. Runsaasti erinomaisen havainnollisuutensa johdosta käytetyssä tikkatauluesimerkissä osumat sijoittuvat tasaisesti joka puolelle tikkataulua, ja mitä epätäsmällisempi menetelmä, sitä laajemmalle alueelle osumat sijoittuvat.

Toistettavuus ja uusittavuus ovat täsmällisyyden eri аспектеja. Toistettavalla tavalla täsmällinen analyysi on sellainen, jossa sama tekijä saa samanlaisen tuloksen samoin reagenssein samoissa olosuhteissa. Ajallisesti lähekkäiset rinnakkaismääritysten tulokset ovat yksi tällainen esimerkki. Toistettavuutta määritettäessä tehdään rinnakkaisia määrityksiä eri pitoisuusalueilta ja erityyppisistä näytteistä. Tulosten sisäinen vaihtelu on toistettavassa tapauksessa samantyyppisten näytteiden kesken pienempi kuin erityyppisten näytteiden välillä.

Kun sama näyte saa samalla menetelmällä eri laboratorioissa samanlaiset tulokset, on menetelmällä hyvä uusittavuus. Kun halutaan standardisoida analyysimenetelmä, tutkitaan sen uusittavuutta laboratorioiden välisin vertailukokein. Laboratorion sisäistä uusittavuutta testataan, kun tehdään useita määrityksiä pidemmällä aikavälillä samasta näytteestä laboratorion sisällä. ^[23, s. 35–37; 24, s. 47–60.]

4.4.2 Oikeellisuus (vertailumateriaali ja takaisinsaantokokeet)

Analyysimenetelmässä ilmenevä poikkeama eli bias ilmenee tikkatauluesimerkissä siten, että tulokset ovat sijoittuneina johonkin tiettyyn kohtaan, mutta mitä etäämmällä

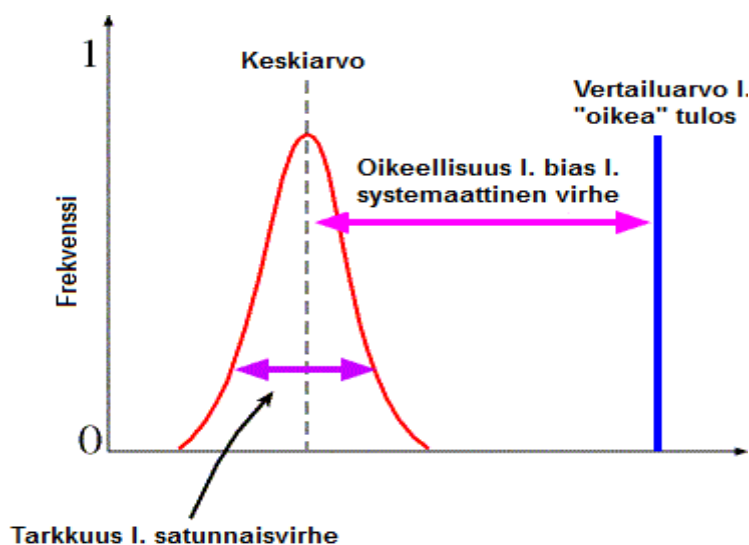
taulun keskustasta tulosjoukko on, sitä suurempi bias. Tällöin menetelmä voi olla hyvinkin toistettava, mutta oikeellisuudessa on selkeä poikkeama. Oikeellisuutta voidaan tutkia eri tavoin, joista tässä mainittakoon kaksi esimerkkiä.

Varmennettu vertailumateriaali (CRM eli Certified Reference Material) on peräisin toisesta, jo validoidulla menetelmällä tehdystä analyysistä. Näillä näytteillä tehdään vähintään kymmenen analyysiä validoitavalla menetelmällä, jolloin saadaan näkyviin mahdollinen bias (Kuva 13), kun verrataan omaa tulosta (X) varmennettuun tulokseen (μ) (Kaava 3).

$$\text{Bias} = X - \mu \quad (3)$$

Jakamalla tämä vielä varmennetulla tuloksella ja kertomalla sadalla saadaan laskettua suhteellinen bias prosentteina (Kaava 4).

$$\% \text{Bias} = \frac{X - \mu}{\mu} \cdot 100 \quad (4)$$



Kuva 13. Vertailuarvon ja näytteen mittaustulosten välinen poikkeama ^[28].

Mikäli varmennettua vertailumateriaalia on käytettävissä koko määrittämisalueelta, ja mikäli tulokseksi saadaan samansuuruinen suhteellinen bias myös muilla pitoisuuksilla, on saatu bias todellinen eikä satunnaisvirheestä johtuva.

Takaisinsaantokokeissa periaate on, että pitoisuudeltaan tunnettuun näytteeseen lisätään tunnettu määrä analyyyttiä (laboratorioslangissa spiikkaus) ja katsotaan, kuinka

suuri osa lisäyksestä näkyy tuloksessa. Tärkeää on, että analyttilisäys on näytteessä mukana koko näytteenkäsittely- ja analyysiprosessin ajan. Käytännössä tämä menee niin, että kun tunnettu määrä analyyttiä (standardiliuosta) on lisätty näytteeseen, mitataan näytteen pitoisuus (S). Tuloksesta vähennetään näytteen aiempi (lisäyksetön) mittaustulos (U), ja tämä jaetaan lisätyn analyytin konsentraatiolla (C). Takaisinsaantoprosentti saadaan kertomalla saatu tulos sadalla (Kaava 5). Takaisinsaantokokeen tulos kertoo samalla myös analyysimenetelmän suhteellisen poikkeaman suuruuden, mikäli saantokokeita on tehty riittävästi (vähintään 10) koko määrittämisalueelta. Mikäli varmennettua vertailumateriaalia ei ole saatavilla, voidaan menetelmän bias määrittää takaisinsaantokokein. [23, s. 35-6; 24, s. 61–70.]

$$\%R = \frac{S - U}{C \cdot 100} \quad (5)$$

4.5 Mittausepävarmuus

Kun analyysin tulos ilmoitetaan muodossa $15,3 \pm 0,4$ mg/l, tarkoittaa tuo $\pm 0,4$ mg/l sitä, että 95 % todennäköisyydellä tulos osuu 14,9 mg/l ja 15,7 mg/l väliin (eli 95 mittaustulosta sadasta osuu keskimäärin tuolle alueelle). Tällöin puhutaan niin sanotusta laajennetusta mittausepävarmuudesta ($k=2$). Kun halutaan käyttää 99 % tai 99,9 % todennäköisyyttä, laajennetaan virherajoja vastaavasti siten, että vastaava prosentuaalinen määrä tuloksia osuisi alueelle [24, s. 55].



Kuva 14. Mittausvirheitä luottamuväleineen [24, s. 44].

Analyysimenetelmän mittausepävarmuuden arvioinnissa otetaan huomioon pääasiassa kaksi osatekijää: laboratorion sisäinen uusittavuus ($u(R_w)$, kaava 9) ja standardipoikkeama ($u(bias)$, Kaava 10). Näitä varten puolestaan pitää ensin laskea

poikkeama (*bias*, kaava 6), kontrollinäytteiden (*ctrl*) keskihajonta (s_{bias} , kaava 7) ja varmennetun vertailumateriaalin pitoisuuden epävarmuus ($u(C_{ref})$, kaava 8).

Poikkeama voidaan laskea valvontakortin kontrollinäytteen keskiarvon (\bar{x}_{ctrl}) ja kontrollinäytteen varmennetun pitoisuuden (C_{ref}) erotuksena. Tämä onnistuu myös rutiininäytteiden avulla [29, s. 25]. Tällöin lasketaan rinnakkaismittausten keskihajonnalle uusittavuus (S_R) jakamalla keskihajonta kertoimella 1,128 (kun $n=2$).

$$bias = C_{ref} - \bar{x}_{ctrl} \quad (6)$$

Kontrollinäytteiden keskihajonta saadaan laskemalla:

$$s_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (7)$$

Tämä taas on käytännössä sama asia kuin kaavan 9 laboratorion sisäinen uusittavuus (S_{RW}). Myös varmennetun vertailumateriaalin oma epävarmuus ($u(C_{ref})$, kaava 8) on otettava huomioon. Se lasketaan varmennetun vertailumateriaalin analyysitodistuksen luottamusvälin (σ_{ref}) pohjalta (mikäli on käytetty 95 % luottamustasoa):

$$u(C_{ref}) = \pm \sigma_{ref} / 1,96 \quad (8)$$

Näistä laskutoimituksista päästään vihdoinkin standardiepävarmuuksien määrittämiseen (Kaavat 9 ja 10), joiden varassa lepää menetelmän yhdistetty mittausepävarmuus (Kaava 11). Jotta vielä saadaan tuo 95 % luottamustaso ($k=2$), muutetaan tämä laajennetuksi mittausepävarmuudeksi kertomalla tulos kahdella (Kaava 12), jota siis kattavuuskerroin 2 ($k=2$) tarkoittaa.

$$u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_R^2} \quad (9)$$

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + (\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}})^2 + u(C_{ref})^2} \quad (10)$$

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + (u(bias))^2} \quad (11)$$

$$U = 2 \cdot u_c \quad (12)$$

On olemassa lukuisia ohjelmistoja, jotka määrittävät mittausepävarmuuden syötettyjen tulosten perusteella. Suomessa tunnetuin ja käytetyin lienee Mukit^[32, s. 18] (Measurement Uncertainty Kit), joka perustuu yllä mainittuihin kaavoihin. Se on vapaasti kaikkien halukkaiden ladattavissa SYKE:n verkkosivuilta^[33]. Tätä ohjelmaa käytettiin myös tämän opinnäytetyön tulosten mittausepävarmuuden määrittämisessä.

4.5.1 Luottamusvälit

Yksittäisten tulosten luottamusvälit voidaan arvioida sitä paremmin, mitä enemmän mittaustuloksia on käytettävissä. Se on tuloskohtainen ja sen määrittäminen perustuu sekin tilastotieteellisiin menetelmiin. Tuloksille halutaan yleensä määrittää 95 % tilastollinen merkitsevyys, joka on riittävä useimpiin arkipäiväisiin analyysitarpeisiin.

Luottamusvälin laajuuteen vaikuttaa se, kuinka paljon saman näytteen mittaustulokset vaihtelevat kyseisellä pitoisuusalueella. Menetelmälle saattaa olla ominaista, että vaihtelua on enemmän mittausalueen ääripäissä kuin keskellä, jolloin keskialueen tulosten luottamusrajatkin ovat ääripäiden rajoja kapeammat^[25]. Siksi analyysimenetelmää validoitaessa kannattaa poimia muutamia esimerkkinäytteitä (kontrollinäytteet) koko mittausalueelta ja mitata kutakin niistä riittävästi (vähintään 30 kertaa). Näin saadaan näytteille laskettua keskihajonta, jolloin nähdään mittaustulosten vaihtelun suuruus eri pitoisuusalueilla.^[24, s. 68.]

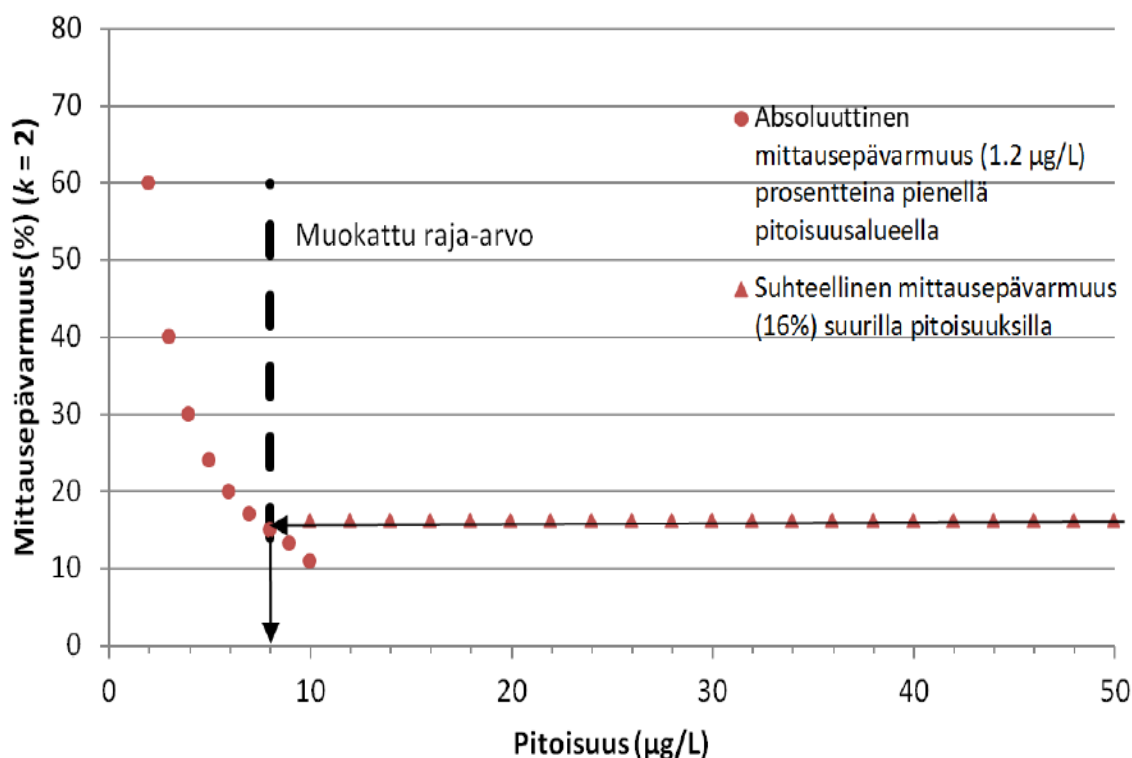
Luottamusvälin laajuus perustuu siihen, että mikäli tulokset ovat jakaantuneet normaalijakauman mukaisesti, sisältyy 95 % tuloksista luottamusrajojen sisään silloin, kun tulosten keskiarvosta liikutaan kahden keskihajonnan ($k=2$) verran kumpaankin suuntaan. Tämä siis tarkoittaa, että jos samasta näytteestä tehtäisiin sata mittausta, tulisi luottamusrajat vetää niin, että keskimäärin 95 mittaustulosta jäisi niiden sisäpuolelle. Koska tavallisessa elämässä samasta näytteestä ei tehdä sataa mittausta ennen kuin tulos julkaistaan esimerkiksi asiakkaalle, tulee tuloksen luottamusrajojen perustua muihin seikkoihin.

Nestetuikelaskurilla tehtävässä biohiilen pitoisuuden mittauksessa tulokseen vaikuttaa varsinaisen näytteen mittaustulosten vaihtelun lisäksi myös sokeanäytteen mittaustulosten vaihtelu (*Kuva 28*). Tästä syystä tuloksille tulee suhteellisen laaja luottamusväli, joka on hyvä kattavasti ja luotettavasti määrittää.

4.5.2 Pienten ja suurten pitoisuuksien välinen jakopiste

Riittävän suurilla pitoisuuksilla mittausepävarmuus voidaan ilmoittaa suhteellisenä, ja se pysyy siksi vakaana (käytännössä samana) suurella pitoisuusalueella. Mutta kun pitoisuudet pienenevät riittävästi, alkaa olla tarkoituksenmukaisempaa ilmoittaa mittausepävarmuus absoluuttisena, koska suhteellisenä laskettu mittausepävarmuus kääntyy jyrkkään nousuun ^[29, s. 23].

Absoluuttisen ja suhteellisen mittausepävarmuuden kuvaajat leikkaavat lopulta (kunhan absoluuttiset mittausepävarmuudet esitetään suhteellisinä), ja tämä leikkauspiste on samalla suurten ja pienten pitoisuuksien jakopiste (Kuva 15). Tästä tiedosta on se hyöty, että validoinnin jatkotoimenpiteitä mietittäessä voidaan ryhtyä tutkimaan pienille ja suurille pitoisuuksille erikseen tehtäviä mittaussarjoja, joiden avulla voidaan optimoida kyseisille pitoisuusalueille parhaimman erotuskyvyn menetelmät.



Kuva 15. Esimerkki isojen ja pienten pitoisuuksien välisestä jakopisteestä ^[29, s. 33].

5 Laitteet, välineet, reagenssit ja työturvallisuus

Tässä luvussa luetellaan vielä työssä käytetyt laitteet, välineet ja reagenssit sekä työturvallisuusasiat (Taulukot 1, 2, 3 ja 4).

Välineet ovat suurimmaksi osaksi Perkin Elmerin valmistamia ja toimittamia. Reagenssit ovat Perkin Elmerin, ja validointinäytteiden valmistusaineet ovat Nesteen omaa tuotantoa.

Taulukko 1. Laitteen tiedot ja näytteen mittauksen ulkoiset olosuhteet.

LAITE		
NESTETUIKELASKURI	Malli	TriCarb 3180TR/SL
	Valmistaja	Perkin Elmer
NÄYTTEENSYÖTTÖ		
NÄYTETELINE	Malli	Varisette Cassette, 20 ml näytepulloille
	Valmistaja	Perkin Elmer
	Tilavuus	20 ml
	Materiaali	muovi
	Väri	Valkoinen, matta
	Valmistaja	Perkin Elmer

Taulukko 2. Reagenssit.

REAGENSsit		
FOSSIILINEN BENSIINI	Valmistaja	Neste Oyj
UUSIUTUVA BENSIINI	Valmistaja	Neste Oyj
NESTETUIKECOCKTAIL	Kauppanimi	Ultima Gold™ F
	Valmistaja	Perkin Elmer

Taulukko 3. Välineet.

VÄLINEET	
ANALYYSIVAAKA	Mettler Toledo (<i>Kuva 18</i>)
MUOVISIA KERTA-KÄYTTÖPIPETTEJÄ	

Taulukko 4. Työturvallisuus

BENSIINI (sekä fossiilinen että uusiutuva) ^[30]
<p><u>Piktogrammit:</u></p> 
<p><u>Vaaralausekkeet:</u></p> <p>H224 Erittäin helposti syttyvä neste ja höyry. H304 Voi olla tappavaa nieltynä ja joutuessaan hengitysteihin. H315 Ärsyttää ihoa. H336 Saattaa aiheuttaa uneliaisuutta ja huimausta. H340 Saattaa aiheuttaa perimävaurioita. H350 Saattaa aiheuttaa syöpää. H361 Epäillään heikentävän hedelmällisyyttä tai vaurioittavan sikiötä. H411 Myrkyllistä vesieliöille, pitkäaikaisia haittavaikutuksia.</p>
<p><u>Turvalausekkeet:</u></p> <p>P210 Suojaa lämmöltä, kuumilta pinnoilta, kipinöiltä, avotulelta ja muilta sytytyslähteiltä. Tupakointi kielletty. P273 Vältettävä päästämistä ympäristöön. P301+P310 JOS KEMIKAALIA ON NIELTY: Ota välittömästi yhteys MYRKYTYSTIETOKESKUKSEEN/ lääkäriin. P331 El saa oksennuttaa. P403+P233 Varastoi paikassa, jossa on hyvä ilmanvaihto. Säilytä tiiviisti suljettuna. P261 Vältä höyryn hengittämistä.</p>
NESTETUIKECOCKTAIL ^[31]
<p><u>Piktogrammit:</u></p> 
<p><u>Vaaralausekkeet:</u></p> <p>H315 Ärsyttää ihoa. H318 Vaurioittaa vakavasti silmiä. H304 Voi olla tappavaa nieltynä ja joutuessaan hengitysteihin. H410 Erittäin myrkyllistä vesieliöille, pitkäaikaisia haittavaikutuksia.</p>
<p><u>Turvalausekkeet:</u></p> <p>P280 Käytä suojakäsineitä/suojavaatetusta/silmiensuojainta/kasvosuojainta. P301+P310 JOS KEMIKAALIA ON NIELTY: Ota välittömästi yhteys MYRKYTYSTIETOKESKUKSEEN/lääkäriin. P305+P351+P338 JOS KEMIKAALIA JOUTUU SILMIIN: Huuhdo huolellisesti vedellä usean minuutin ajan. Poista piilolinssit, jos sen voi tehdä helposti. Jatka huuhtomista. P362 Riisu ja pese saastunut vaatetus ennen uudelleenkäyttöä. P332+P313 Jos ilmenee ihoärsytystä: Hakeudu lääkäriin. P302+P352 JOS KEMIKAALIA JOUTUU IHOLLE: Pese runsaalla vedellä.</p>

Työskentelyn aikana varotaan suoraa ihokontaktia reagenssien kanssa ja roiskeita silmille. Työskentelyn aikana käytetään suojavaatteita, suojakäsineitä ja suojalaseja. Kaikki näytteenkäsittelyt tehdään vetokaapissa. Jätteet kerätään talteen.

6 Työn suoritus

Validointinäytteet valmistettiin sekoittamalla fossiilista bensiiniä ja täysin uusiutuvista raaka-aineista valmistettua uusiutuvaa bensiiniä keskenään eri suhteissa. Lisäksi valmistettujen näytteiden joukosta poimittiin kaksi kontrollinäytettä, jotka kumpikin mitattiin 30 kertaa.

6.1 Standardinäytteiden valmistus

Mitattaviksi valittiin pitoisuudet 0, 2, 5, 10, 15, 25, 60 ja 100 m_{bio}- %, 6 kpl kutakin pitoisuutta (*Taulukko 5*). Näytteet valmistettiin vetokaapissa, jossa oli vaaka (*Kuva 16*). Avattu näytepullo taarattiin korkin kanssa, ja näytepulloon punnittiin kertakäyttöpipetillä uusiutuvaa bensiiniä noin bioprosenttisuutensa verran ja se täytettiin fossiilisella bensiinillä noin kahdeksaan grammaan asti. Näytepullo pidettiin mahdollisimman paljon suljettuna punnituksen aikana haihtumisen estämiseksi. Tarkat punnitustulokset kirjattiin ylös (*LIITE 1*).



Kuva 16. Standardinäytteiden valmistusta Keskuslaboratoriossa.

Jokaiseen näytteeseen lisättiin 10,0 ml nestetuikecocktailia ennen korkin lopullista sulkemista. Taulukon 5 viimeisellä rivillä (S02B-S100B) ovat muiden pitoisuussarjojen sokeanäytteet.

Taulukko 5. Validointinäytteiden valmistussuunnitelma.

Näytekoodit	Uusiutuva, g	Fossiilinen, g	Näyte, g	m _{bio} - %
S001-S006	0,00	8,00	8,00	0,0
S021-S026	0,16	7,84	8,00	2,0
S051-S056	0,40	7,60	8,00	5,0
S101-S106	0,80	7,20	8,00	10,0
S151-S156	1,20	6,80	8,00	15,0
S251-S256	2,00	6,00	8,00	25,0
S601-S606	4,80	3,20	8,00	60,0
S1001-S1006	8,00	0,00	8,00	100,0
S02B-S100B	0,00	8,00	8,00	0,0

6.2 Vertailumateriaali

Erikseen valmistettiin ensin taarattuihin ruskeisiin 60 ml ja 100 ml lasipulloihin näytteet (Taulukko 6), joista sitten otettiin pipetillä noin 8 g nestetuikelaskurin taarattuihin näytepulloihin näytettä nestetuikelaskurilla tehtävää mittausta varten. Ruskeat lasipullot lähetettiin referenssianalyysiin kiihdytinmassaspektrometrilla mitattaviksi. Tarkat punnitustulokset kirjattiin ylös (LIITE 1). Näytekoodien erilaisuus (CRM vs. R) johtuu siitä, että vertailunäytteitä päätettiin myöhemmin tehdä vielä lisää (R-sarja).

Taulukko 6. Varmennetun vertailumateriaalin valmistussuunnitelma.

	Ruskea lasipullo			Muovipullo	
Näytekoodit	Uusiutuva, g	Fossiilinen, g	Näyte, g	Näyte, g	m _{bio} - %
CRM1	9,00	36,00	45,00	8,00	20,0
CRM2	13,50	31,50	45,00	8,00	30,0
CRM3	18,00	27,00	45,00	8,00	40,0
CRM4	27,00	18,00	45,00	8,00	60,0
R1	42,00	0,00	42,00	8,00	100,0
R2	42,00	0,00	42,00	8,00	100,0
R3	2,10	39,90	42,00	8,00	5,0
R4	42,00	0,00	42,00	8,00	100,0
R5	0,84	41,16	42,00	8,00	2,0
R6	4,20	37,80	42,00	8,00	10,0
R7	42,00	0,00	42,00	8,00	100,0
R8	0,84	41,16	42,00	8,00	2,0
R9	42,00	0,00	42,00	8,00	100,0
R10	4,20	37,80	42,00	8,00	10,0
R11	2,10	39,90	42,00	8,00	5,0

6.3 Validointinäytteiden mittaukset

Laitteelle tallennettiin mittausohjelma bensiiniprotokollaksi, johon myöhemmin lisättiin vielä näytetelineiden ja näytteiden tiedot.

Näytteet asetettiin näytetelineisiin siten, että telineen ensimmäiseen lokeroon laitettiin sokeanäyte, ja seuraaviin kuusi varsinaista näytettä. Näytetelineet aseteltiin paikoilleen laitteen kannen alle, ja mittausohjelman jonoon liitettiin kulloinkin ajettavien telineiden

tunnukset ja näytekoodit (*Taulukko 7*). Kukin näyteteline ajettiin kahteen kertaan, jolloin kaikille näytteille tuli yksi rinnakkainen mittaustulos.

Taulukko 7. Validointinäytteet näytetelineittäin.

PROTOCOL 5	S001	S002	S003	S004	S005	S006						
PROTOCOL 9	S05B	S051	S052	S053	S054	S055	S056					
PROTOCOL 14	S10B	S101	S102	S103	S104	S105	S106					
PROTOCOL 17	S15B	S151	S152	S153	S154	S155	S156					
PROTOCOL 12	S25B	S251	S252	S253	S254	S255	S256					
PROTOCOL 28	S100B	S1001	S1002	S1003	S1004	S1005	S1006					
PROTOCOL 7	S02B	S021	S022	S023	S024	S025	S026					
PROTOCOL 10	S60B	S601	S602	S603	S604	S605	S606					

6.4 Kontrollinäytteiden mittaukset

Kontrollinäytteiksi valittiin näytteet S053 ja S152, joita kumpaakin mitattiin 30 kertaa. Tässä tapauksessa sokeanäyte S05B mitattiin yhden kerran yhdessä näytetelineessään ja kontrollinäyte yhteensä 30 kertaa toisessa. Tämä siksi, koska nuo 30 toistoa piti ohjelmoida näytetelineen toistoina eikä näytteen toistoina, koska samaan aikaan samalla laitteella ajettiin myös laadunvalvontanäytteitä, ja 30 mittauksen odotusaika, reilut 6 vuorokautta, olisi ollut liian pitkä jonotusaika laadunvalvontanäytteille.

6.5 Vertailumateriaalien mittaukset

Vertailunäytteet B-CRM4 ja RB-R11 mitattiin validointinäytteiden tapaan (*Taulukko 8*): näytetelineen ensimmäiseen lokeroon laitettiin sokeanäyte ja varsinaiset näytteet seuraaviin. CRM-sarjasta tehtiin yhteensä kolme mittausta ja R-sarjasta neljä mittausta.

Taulukko 8. Vertailumateriaalit näytetelineissään.

PROTOCOL 10	B	CRM1	CRM2	CRM3	CRM4							
PROTOCOL 5	RB	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11

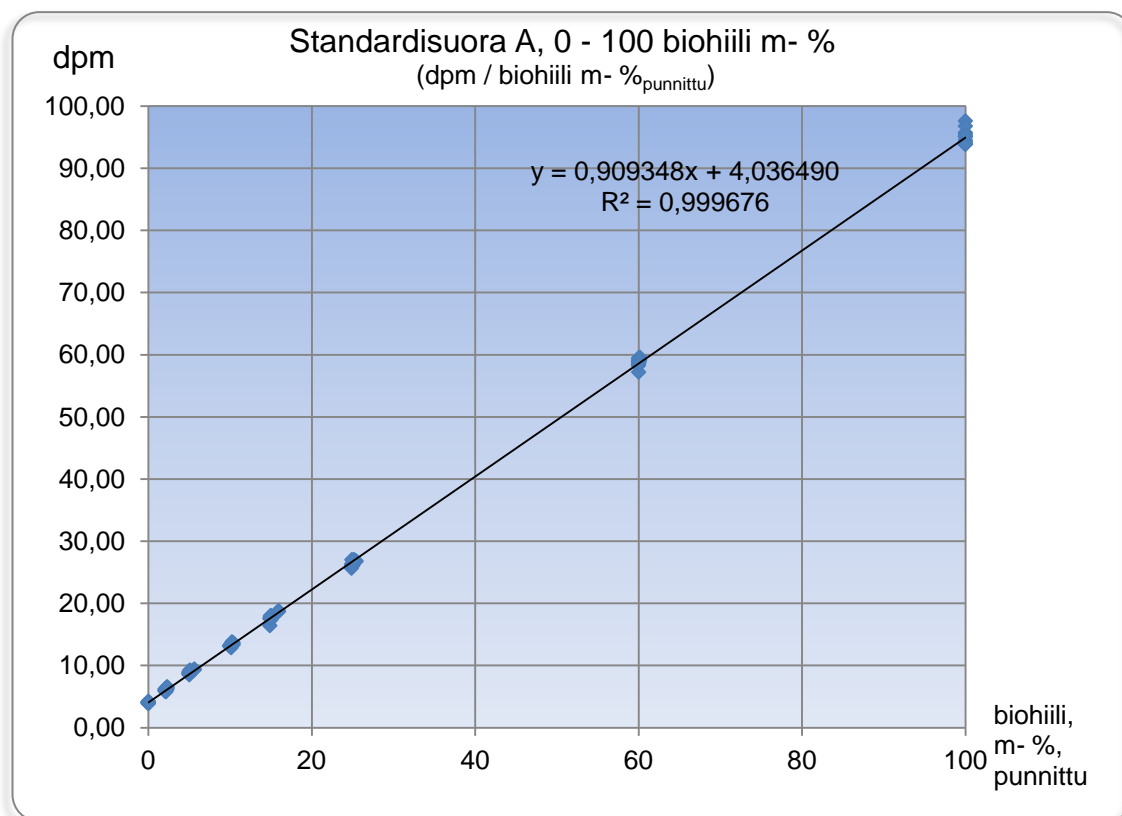
7 Validoinnin tulokset

7.1 Lineaarisuus

Menetelmälle oli määritelty tulosten laskentakaava hiilen aktiivisuusvakioon perustuen, ja sen avulla nestetuikelaskurin antama tulos (dpm) muunnetaan hiilen bio-osuudeksi. Kaavan toimivuutta testattiin tarkastelemalla sen lineaarista käyttäytymistä eri pitoisuuksilla. Tätä tarkoitusta varten tehtiin residuaalitarkastelu, Lineaarisuutta tutkimalla saatiin myös tietoa menetelmän herkkyydestä sekä toteamis- ja määrittäysrajoista.

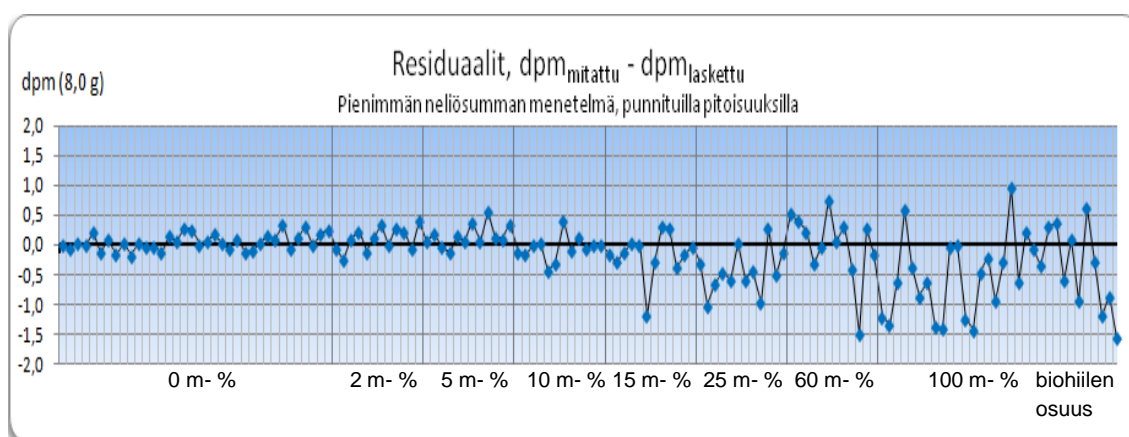
7.1.1 Residuaalitarkastelu

Jokaiselle pitoisuusalueelle tehtiin kuusi näytettä punnitsemalla 100 % uusiutuvaa bensiiniä ja 100 % fossiilista bensiiniä, ja niitä sekoitettiin pitoisuusalueiden mukaisissa suhteissa (*Kuva 17*). Kustakin näistä on otettu yksi rinnakkaismääritys, joten yhteensä kaksitoista mittaustulosta on tarkastelussa mukana itsenäisinä pisteinä.



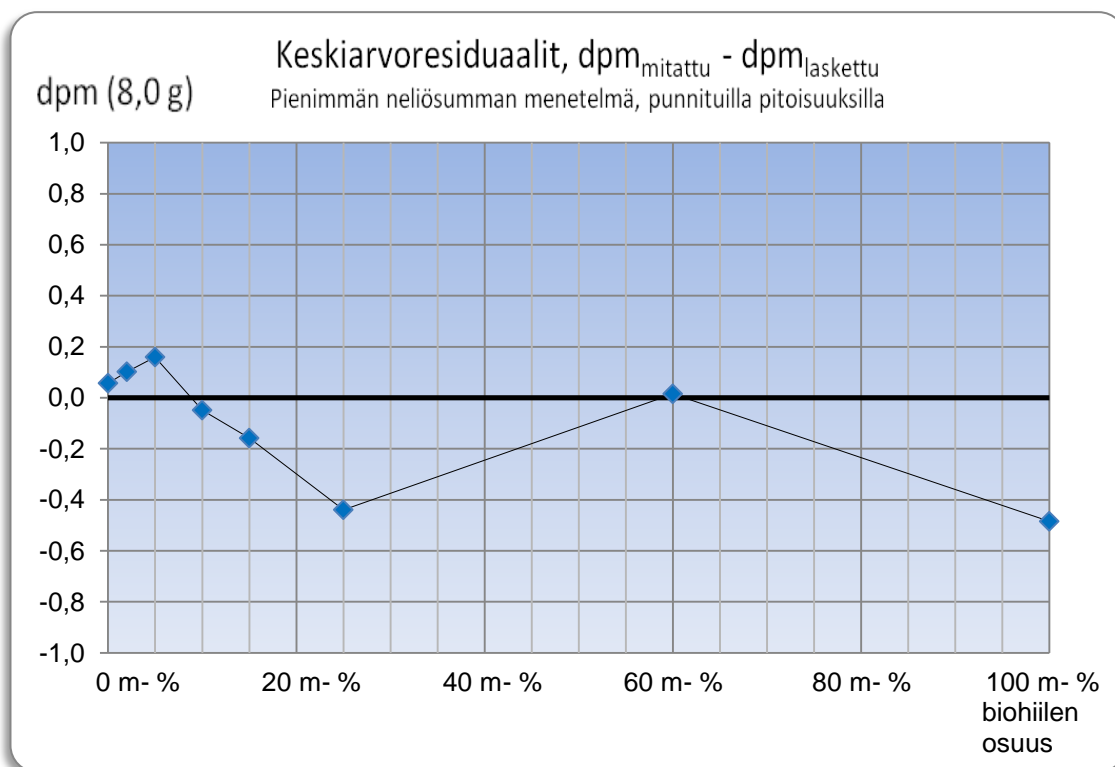
Kuva 17. Standardisuoja A. Pitoisuudet tehty punnitsemalla.

Residuaalit (Kuva 18) laskettiin kuvan 17 pisteiden pystysuuntaisina etäisyyksinä sovitesuoralta. Residuaalikuvaajan pisteet sijoittuvat sattumanvaraisesti kummallekin puolelle keskiviivaa, joten kuvan 17 suora on varsin lineaarinen.



Kuva 18. Residuaalikuvaaja. Pitoisuudet tehty punnitsemalla.

Myös punnitusperusteisti laskettujen näytteiden keskiarvopitoisuuksien perusteella tehty residuaalikuvaaja (Kuva 19) osoittaa menetelmän olevan lineaarinen.

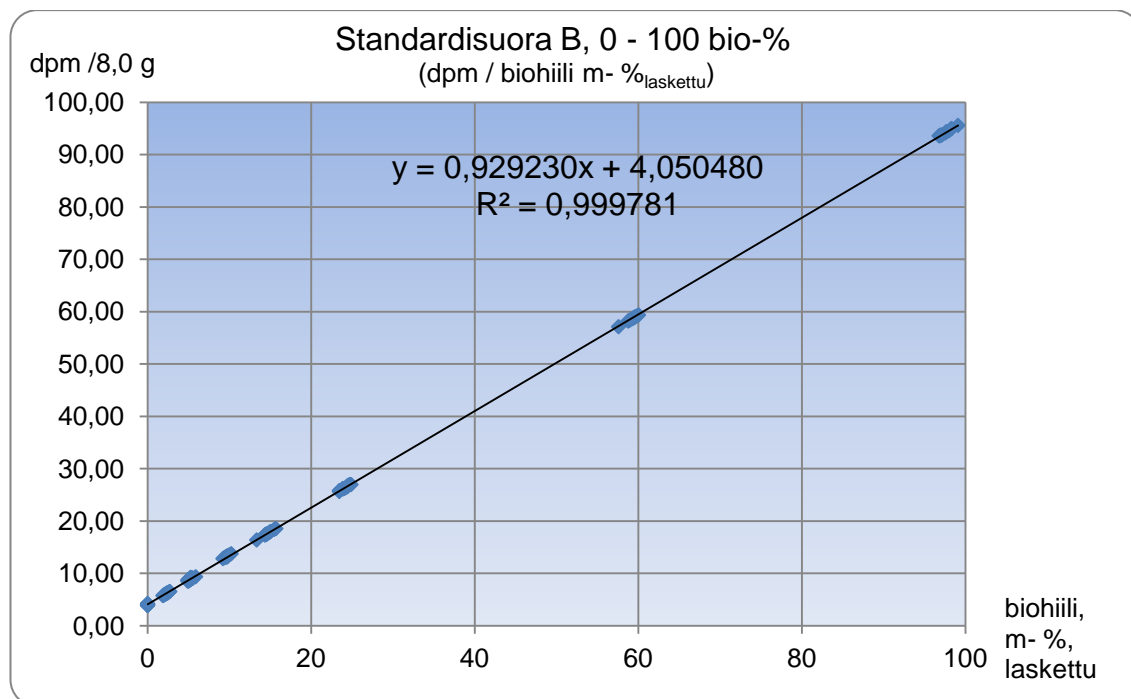


Kuva 19. Keskiarvoresiduaalit. Pitoisuudet tehty punnitsemalla.

Punnitusperusteisesti laskettujen standardinäytteiden tulosten lineaarinen käyttäytyminen vahvistaa, että mitattavan näytteen bio-osuus voidaan luotettavasti laskea suoraan nestetuikelaskurin antaman vasteen perusteella, eikä esimerkiksi potenssi- tai logaritmifunktioiden käyttöön ole tarvetta.

Kun tutkittiin nestetuikelaskurin antaman vasteen (dpm) ja laskukaavan välistä suhdetta (Kuva 20), havaittiin pientä vaihtelua standardipisteiden välillä. Koska x-akselin arvo perustuu y-akselin arvolle tehtävään laskutoimitukseen, olisi odotettavissa suoran käyttäytyvän absoluuttisen lineaarisesti ($r^2 = 1,000$), jolloin myös kaikkien residuaalien arvo olisi 0,000.

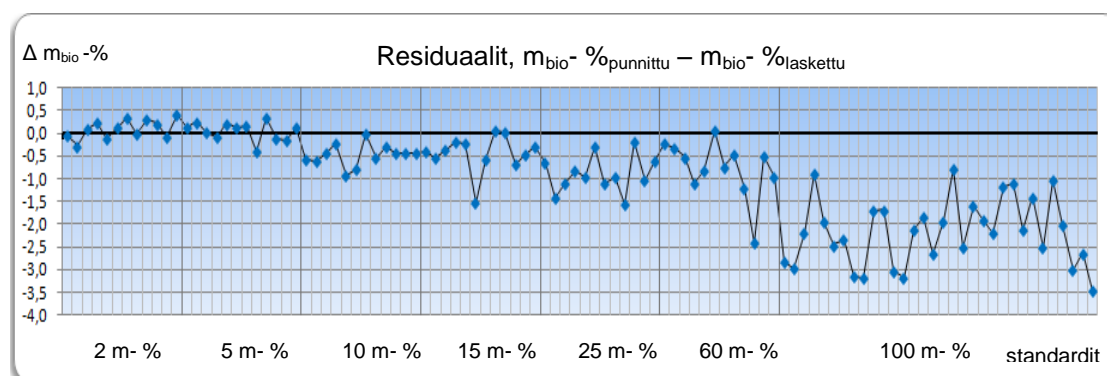
Syy on se, että tuloksesta vähennettävä sokeanäytteen tulos ei ole vakio, vaan aina hieman erilainen suoran eri pisteissä, joka aiheuttaa sen, että mittauspisteet eivät sijoitu täysin samalle linjalle.



Kuva 20. Standardisuoja B. Vasteesta laskettujen standardipisteiden ja vasteen mukaan.

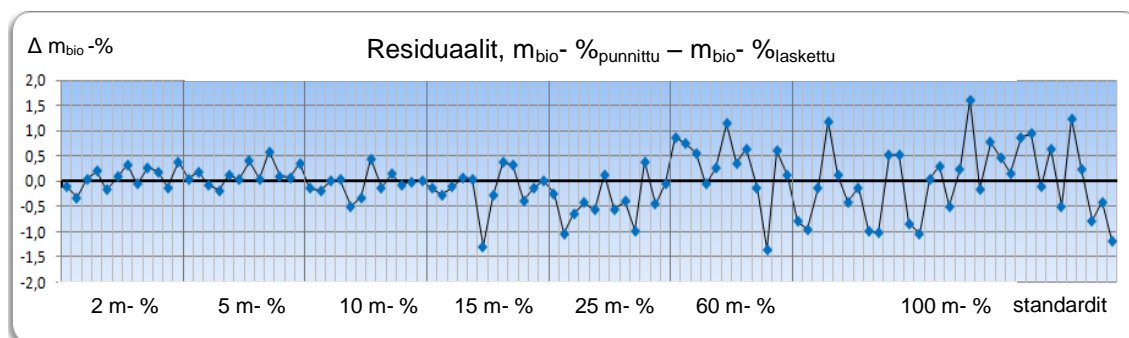
Vaaka-akselin suuntaisia residuaaleja tutkittiin näytteiden punnittujen pitoisuuksien sekä niille mitatuista vasteista (dpm) laskettujen pitoisuuksien erotuksina (Kuva 21). Tällöin esimerkiksi 60 m- % uusiutuvaa biobensiiniä sisältävän näytteen punnitsemalla saadusta pitoisuudesta vähennetään sille mitatun dpm-arvon perusteella laskettu pitoisuus.

Kuvassa 21 tulee hyvin näkyviin menetelmän bias, joka on eliminoitu seuraavassa kuvaajassa (Kuva 22), ja joka ilmenee kuvaajan kasvavana vajoamisena. Mitä lähempänä 100 % on tulos, sitä suuremmaksi kasvaa poikkeama.



Kuva 21. Residuaalikuvaaja. Punnittujen ja laskettujen standardipisteiden erotus.

Standardinäytteiden laskettujen pitoisuuksien mukaan sovitettua kalibrointisuoraa (Kuva 20) voidaan myös pitää lineaarisena koko menetelmän määrittysalueella, sillä kaikkien pisteiden rinnakkaismääritykset osuvat suoran molemmille puolille suunnilleen yhtä usein (Kuva 22).

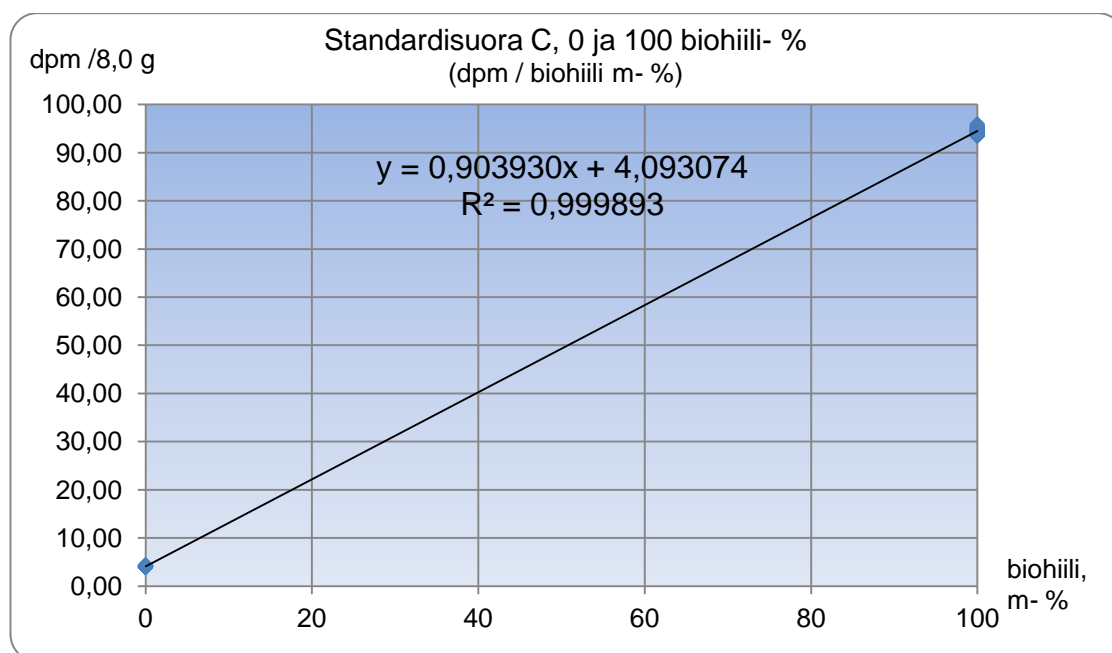


Kuva 22. Residuaalikuvaaja. Punnittujen standardipisteiden ja ääripäiden mukaan lasketun standardisuoran väliset erotukset.

Jos menetelmän lineaarisuutta tarkasteltaisiin pelkästään rinnakkaismittausten keskiarvojen kautta, voisi sen ehkä tulkita osoittavan viitteitä suoran kaareutumisesta alueella 10 – 25 $m_{\text{bio}} - \%$ (Kuva 19). Mutta kun tehdään yksityiskohtaisempi residuaalikuvaaja useammilla pisteillä (Kuva 18), näyttää se paremmin sattumanvaraisesti jakautuneelta. Näin visuaalisesti tarkasteltuna menetelmän voidaan todeta käyttäytyvän lineaarisesti.

Menetelmän bias ohitetaan määrittämällä pisteiden 0 ja 100 % biohiilipitoisuuksien välille kuvaaja pienimmän neliösumman menetelmällä (Kuva 23). Toinen syy käyttää äärimmäisiä pisteitä on se, että ainoastaan näiden pisteiden biohiilipitoisuudesta voidaan aluksi olla täysin varmoja. Ja koska suora on todettu lineaariseksi jo punnitsemalla tehtyjen näytteiden avulla, voidaan näiden kahden pisteen rinnakkaismittausten tulosten perusteella laskettua kuvaajaa pitää myös varmuudella lineaarisena, ja näiden pisteiden välisiä dpm-arvojen perusteella laskettuja pitoisuuksia todellisuutta vastaavina.

Kun verrataan kaikkien pisteiden kautta määritettyä kahta standardisuoraa (Kuvat 17 ja 20) pelkästään pisteiden 0 ja 100 $m_{\text{bio}} - \%$ mukaan määritettyyn standardisuoraan (Kuva 23), huomataan, että eroa on vähän tai todella vähän.



Kuva 23. Standardisuora C. Ääripäiden ja ääripäiden vasteen mukaan.

Ja jotta oltaisiin varmoja, vahvistaa Studentin t-testi (Taulukko 9) visuaalisen havainnon, että Standardisuorat A, B ja C ovat keskenään samanlaisia.

Taulukko 9. Studentin t-testin tulokset. Standardisuora A: punnittu m_{bio} - % vs mitattu dpm-arvo. Standardisuora B: dpm-arvosta laskettu m_{bio} - % vs dpm-arvo. Standardisuora C: ääripäiden pisteiden m_{bio} - % vs mitattu dpm-arvo.

	Testisuure, t	Kriittinen arvo, t_{crit}	Tulos
A – B	2,234	2,365	$t < t_{crit}$, H_0 jää voimaan (A = B)
A – C	1,339	2,365	$t < t_{crit}$, H_0 jää voimaan (A = C)
B – C	2,042	2,365	$t < t_{crit}$, H_0 jää voimaan (B = C)

Residuaalitarkastelun tulos on, että menetelmä on lineaarinen pitoisuusalueella 2 – 100 m_{bio} - %, ja laitteen mittaussyky kattaa koko pitoisuusalueen.

7.1.2 Herkkyys

Menetelmän herkkyyttä ei katsottu alun perin tarpeelliseksi erikseen tutkia, mutta tämän työn tuloksena se joka tapauksessa voidaan ilmoittaa laskukaavan muodostamana kulmakertoimena (Taulukko 10), joka on 0,92324 dpm/ m_{bio} - %.

Taulukko 10. Kulmakertoimen määrittäminen laskukaavalla.

Dpm	Bio-osuus, m- % _{laskettu}	Tulos	
4,09	0,000	0,923241 dpm/m _{bio} - %	Kulmakerroin
96,42	100,003	4,093074 dpm	Leikkauspiste

7.2 Toteamisraja ja määrittämissraja

Jotta olisi voitu vertailla nestetuikelaskurilla saatuja tuloksia keskenään, piti näytteitä ensin yhdenmukaistaa. Ja jotta sokeanäytteiden dpm-arvot olisivat olleet keskenään varmasti vertailukelpoisia, piti näytteiden painojen olla samat. Täten jokaisen sokeanäytteen tulos (dpm) skaalattiin ensin 8,0 grammaan, jonka jälkeen dpm-arvoille voitiin laskea keskiarvo ja keskihajonta.

Toteamisraja saatiin lisäämällä keskiarvoon kolme keskihajontaa, ja määrittämissraja saatiin lisäämällä keskiarvoon kymmenen keskihajontaa [23, s. 29-30; 24, s. 32-6.] (Taulukko 11). Täten 8,0 g painoisen näytteen voidaan sanoa sisältävän biohiiltä, jos tulokseksi saadaan 4,50 dpm tai enemmän. Kvantitatiivisesti määritettäviä ovat 5,46 dpm ja sitä suuremmat tulokset (8,0 g painoisilla näytteillä).

Taulukko 11. Toteamis- ja määrittämissrajat.

	Dpm / 8,0 g	m _{bio} - %	
Toteamisraja	4,50	0,5	$LOD = \bar{x} + 3s$
Määrittämissraja	5,46	1,5	$LOQ = \bar{x} + 10s$

Lineaarisuustarkastelun yhteydessä tehtyjen standardisuorien avulla voidaan nähdä, että menetelmä jatkuu lineaarisena 100 m_{bio}- %:iin asti, joten ylempiä toteamis- ja määrittämissrajoja ei katsota tarpeelliseksi erikseen määrittellä.

7.3 Selektiivisyys ja spesifisyys

Nestetuikelaskurilla jokaiselle analyytillle täytyy määrittellä erikseen menetelmä. Laite kyllä mittaisi kaikenlaisia valon tuikahduksia mistä tahansa matriisista, mutta laite tarvitsee tulosten laskemista varten ohjelmoinnin, jotta matriisin vaikutus tulisi

huomioitua oikein. Menetelmällä ei siis kyetä erottamaan biohiilen lähdettä, eli diesel- ja bensiininäytteet tarvitsevat kummatkin omat erilliset menetelmät, jotka huomioivat niiden erilaiset tiheydet ja hiiliatomien määrät. Täten menetelmä on sekä epäselektiivinen että epäspesifinen.

7.4 Tarkkuus

Menetelmällä tehtyjen mittausten tulokset syötettiin MUKit-ohjelmaan ja määrittystavaksi valittiin varmennettu vertailumateriaali-rutiininäytteet ja kontrollinäytteet. Tulosten mukaan menetelmällä saatu tulos voi vaihdella suurilla pitoisuuksilla ($> 25,4 \text{ m}_{\text{bio}}\%$) erittäin helposti 3-4 prosenttia (yhden keskihajonnan verran eli $68,3\%$ luottamustasolla) ja pienillä pitoisuuksilla ($< 25,4 \text{ m}_{\text{bio}}\%$) $0,5 - 1,1$ prosenttiyksikköä. Laajennettu mittausepävarmuus, jossa tulokset osuvat varmasti 95% todennäköisyydellä epävarmuuden sisään, on 7% (suhteellinen mittausepävarmuus) isoilla ja $2 \text{ m}_{\text{bio}}\%$ (absoluuttinen mittausepävarmuus) pienillä pitoisuuksilla.

Menetelmä on näillä luvuilla jonkin verran epätarkka, sillä jos tulos on $100 \text{ m}_{\text{bio}}\%$, voisi se 95% todennäköisyydellä olla yhtä hyvin $93 \text{ m}_{\text{bio}}\%$, ja tämä on aika suuri toleranssi. Samoin pienillä pitoisuuksilla esimerkiksi $2 \text{ m}_{\text{bio}}\%$ voisi olla 95% todennäköisyydellä täysin fossiilista bensiiniä ($0 \text{ m}_{\text{bio}}\%$). Jos menetelmän bias saataisiin parannettua huomattavan pieneksi (nyt $u(\text{bias}) = 3,2\%$), jäisi mittausepävarmuudeksi noin 4% suurilla pitoisuuksilla (*Luku 9*).

7.4.1 Täsmällisyys (eli toistettavuus ja uusittavuus)

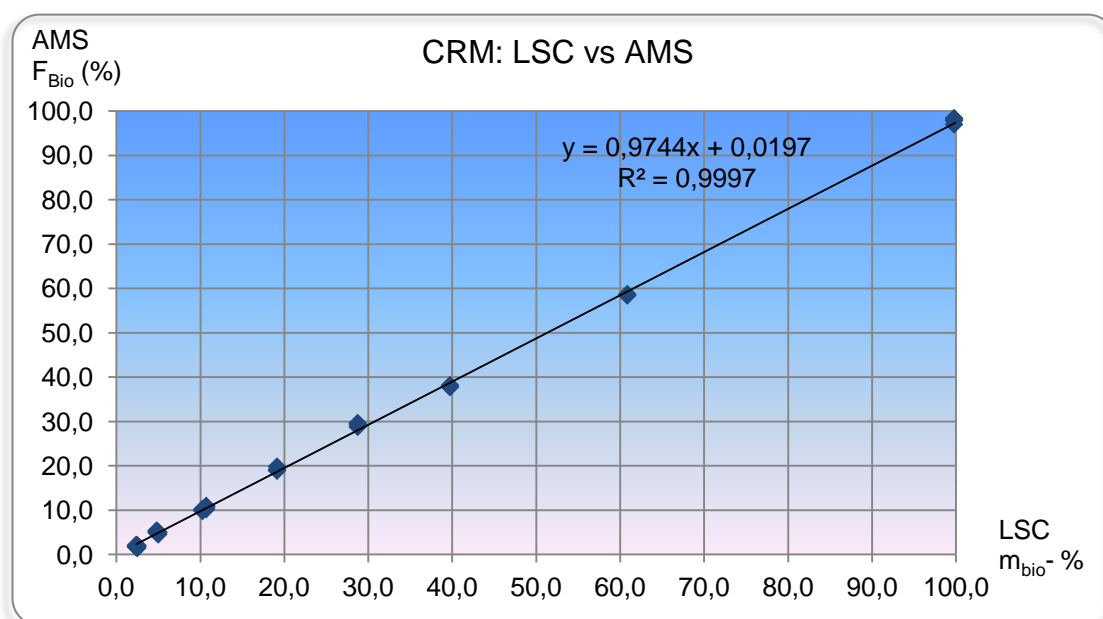
Pelkkää täsmällisyyttä arvioitaessa menetelmä näyttää paremmalta, sillä MUKit-ohjelma laskee tulosten sisäiseksi vaihteluksi suurillakin pitoisuuksilla vain $1,1\%$ ja pienillä pitoisuuksilla $0,4 \text{ m}_{\text{bio}}\%$ (laboratorion sisäinen uusittavuus).

Menetelmän tarkkuus on siis hyvä ottaen huomioon sokeanäytteen vaihtelun lisävaikutuksen tulokseen.

7.4.2 Oikeellisuus

Menetelmän bias aiheuttaa suurimman osan tämän menetelmän mittausepävarmuudesta, ja se on tässä tapauksessa peräisin menetelmän tulosten laskukaavasta. Siinä nimittäin 100:ksi m_{bio} - % tiedetty tulos antaa tämän työn mittauksissa bio-osuudeksi keskimäärin vain 97,8 m- %, ja se korjautuu 100 %:ksi, jos ilmakehän hiilen aktiivisuuskvakioksi laitetaan 13,47 dpm/g 13,76 dpm/g:n sijaan. Joka vuosi ilmakehän radioaktiivisuutta tutkivat yliopistot julkaisevat mittaustensa perusteella uuden aktiivisuuskvaktion ^[18], ja tämä vaikuttaa jonkin verran tuloksiin, sillä biohiilen muodostumisvuonna ilmakehän radiohiilen pitoisuus on ollut hivenen erilainen kuin mittaushetkellä, jolloin käytettävää vakiota olisi päivitettävä näytteen ikää vastaavaksi. Koska odotettavissa oleva aktiivisuuskvaktion muutos on kuitenkin pienempi, kuin mitä tämän työn tulosten korjaaminen vaatisi, on myös laskukaavan pyöristysvaikutus mahdollinen syy tai osasy poikkeaman suuruuteen. Mittauksia olisi tehtävä lisää, ennen kuin voidaan varmuudella osoittaa poikkeaman lähteeksi mitään yksittäistä tai yksittäisiä tekijöitä.

Bias on MUKit-ohjelman laskemana 3,15 %. ja vertailumateriaalin nestetuikelaskurilla (LSC) mitatuista ja kiihdytinmassaspektrometrin (AMS) tuloksista tehdyn kuvaajan (Kuva 24) mukaan 2,54 %. MUKit ottaa huomioon myös vertailunäytteiden AMS-tulosten sisäisen mittausepävarmuuden, joten sen antaman tuloksen voi olettaa kuvaavan paremmin todellisuutta.



Kuva 24. Vertailumateriaalin tulosten korrelaatio. LSC-tulokset ja AMS-tulokset.

7.5 Mittausepävarmuus

Menetelmän mittausepävarmuusarvion määrittämiseen käytettiin MUKit-ohjelmaa (Measurement Uncertainty Kit). Mittausepävarmuus määritettiin varmennetulla vertailumateriaalilla sekä rutiini- ja kontrollinäytteillä, jotka tosin eivät olleet varmennetun vertailumateriaalin joukossa. Vertailumateriaali mitattiin kiihdytinmassaspektrometrilla (AMS), ja mittaustuloksista tehtiin analyysiraportti. Kiihdytinmassaspektrometrin tuloksia verrattiin omiin, nestetuikelaskurilla mitattuihin tuloksiin syöttämällä molempien menetelmien tulokset MUKit-ohjelmaan. Mittausepävarmuudet määritettiin absoluuttisina pitoisuuksille 1,0 - 25,3 m_{bio} - % ja suhteellisinä pitoisuuksille 25,4 – 100,0 m_{bio} - % (Taulukko 12). Vertailumateriaalin mittausepävarmuudeksi valittiin 1,25 % (absoluuttinen), joka on AMS-analyysille todetun mittausepävarmuusskaalan keskiarvo vakaila ja nestemäisillä näytteillä mitatuille tuloksille. Menetelmän käyttöönoton alkuvaiheessa on toistaiseksi järkevää arvioida virhe ennemmin hieman suuremmaksi, kunnes tuloksia on käytettävissä nykyistä enemmän (Luku 9).

Taulukko 12. Mittausepävarmuusarviointin tulokset MUKitista.

Pitoisuusalue, m_{bio} - %	$u(R_w)$ (Kaava 9)	$u(\text{bias})$ (Kaava 10)	Yhdistetty epävarmuus, U_c (Kaava 11)	Laajennettu epävarmuus, U (Kaava 12)
1,0 - 25,4	0,36 m_{bio} - %	0,73 m_{bio} - %	0,81 m_{bio} - %	2,0 m_{bio} - %
25,5 – 100,0	1,07 %	3,15 %	3,33 %	7,0 %

Laajennettu epävarmuus on laskettu kertomalla yhdistetty epävarmuus kahdella ($k=2$), ja lopuksi se on vielä pyöristetty ylöspäin kokonaisluvuksi.

7.5.1 Luottamusväli

Yksittäisten tulosten virherajoina voidaan menetelmän käyttöönoton alkuvaiheessa käyttää MUKitin laskemaa laajennettua epävarmuutta, jolloin mittaustulokset mahtuvat varmasti niiden sisään. Tosin pyöristys ylöspäin on syytä tehdä maltillisemmin pyöristämällä ylöspäin yhteen desimaaliin, koska sekin on riittävä pyöristys. Yhdistetty epävarmuus pitoisuusalueella 1 - 25,3 m_{bio} - % on

$$0,81 m_{bio} - \% \cdot 2 = 1,62 m_{bio} - \% \approx 1,7 m_{bio} - \%$$

ja pitoisuusalueelle 25,4 - 100 m_{bio} - %

$$3,33 \% \cdot 2 = 6,67 \% \approx 6,7 \%$$

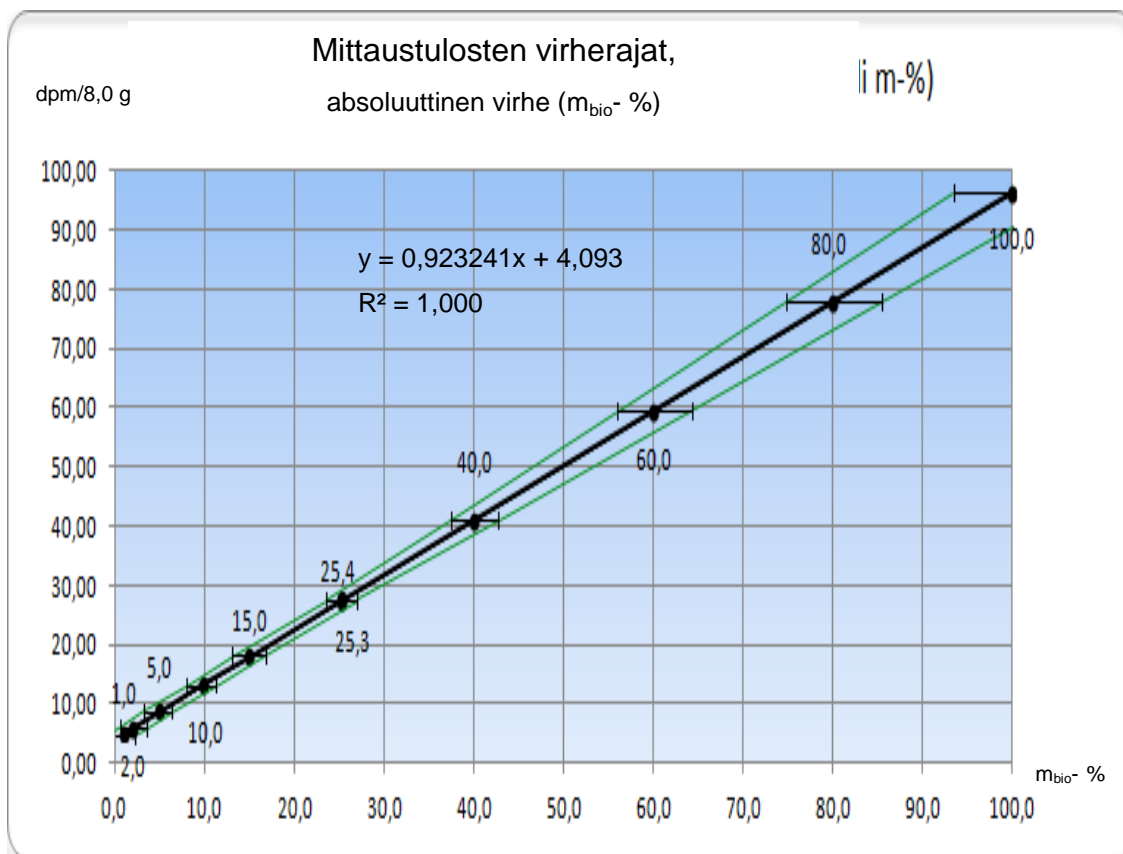
Tällöin jokaisen yksittäisen tuloksen luottamusväliksi tulisi $\pm 1,7 m_{bio}$ - % pitoisuusalueella 1,0 - 25,3 m_{bio} - % ja $\pm 6,7$ % pitoisuusalueella 25,4 – 100,0 m_{bio} - %. Tässä on vielä hyvä huomata, että pienillä pitoisuuksilla virheet ovat absoluuttisia ($m m_{bio}$ - %) ja isoilla pitoisuuksilla suhteellisia (%). Näillä tiedoilla laskettiin virherajat koko määrittäsalueen eri pitoisuuksille (*Taulukko 13*).

Taulukon tiedoista saatiin määritettyä menetelmän standardisuoralle (musta suora) minimi- ja maksimikuvaajat (vihreät suorat), joiden väliin jäävälle alueelle tulos 95 % todennäköisyydellä osuu (*Kuva 25*).

Taulukko 13. Suhteelliset ja absoluuttiset virherajat eri pitoisuuksilla.

<i>Bio-osuus (m- %)</i>	Bio-osuus, min-max (m- %)	Suhteellinen virheraja (\pm %)	Absoluuttinen virheraja ($\pm m_{bio}$- %)
100,0	93,3 – 106,7	6, 7	6,7
80,0	74,7 – 85,3	6, 7	5,3
60,0	56,0 – 64,0	6, 7	4,0
40,0	37,3 – 42,7	6, 7	2,7
25,4	23,7 – 27,1	6, 7	1,7
15,0	13,3 – 16,7	11,3	1,7
10,0	8,3 – 11,7	17,0	1,7
5,0	3,3 – 6,7	34,0	1,7
2,0	0,3 – 3,7	85,0	1,7
1,0	-0,7 – 2,7	270,0	1,7

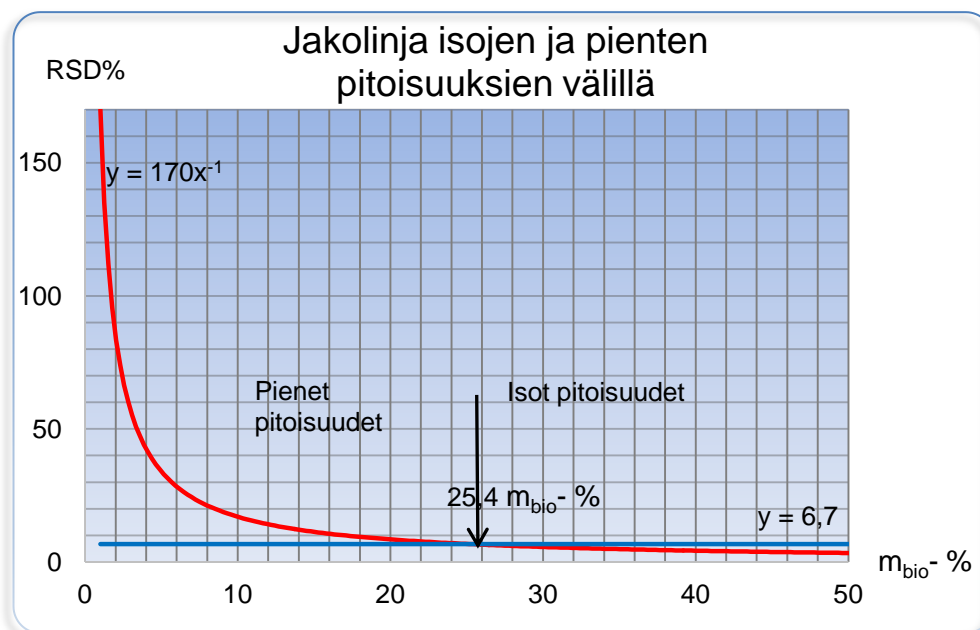
Standardipisteille on lopuksi vielä piirretty virhepalkit havainnollistamaan virheen suuruutta kyseisellä pitoisuudella.



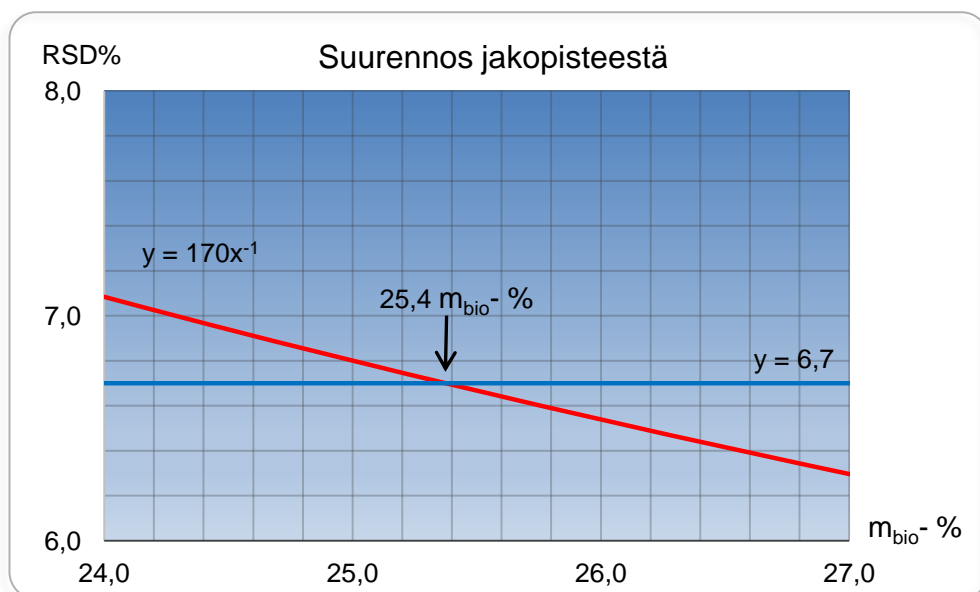
Kuva 25. Tämän työn mittaustulosten virherajat.

7.5.2 Pienten ja suurten pitoisuuksien välinen jakopiste

Jakopiste määritettiin MUKit-ohjelman avulla laskemalla toisaalta pienimmistä pitoisuuksista lähtien kohti suurempia, ja toisaalta suurimmista pitoisuuksista lähtien kohti pienempiä pitoisuuksia laajennetut epävarmuudet (Kuva 26). Pienille pitoisuuksille se laskettiin absoluuttisena epävarmuutena ja suurille pitoisuuksille suhteellisena. Suurten ja pienten pitoisuuksien kohtaaminen tapahtui pitoisuudessa 25,4 $m_{\text{bio}} - \%$ (Kuva 27). Kummassakin kuvaajassa pystyakseli kuvaa suhteellista mittausepävarmuutta ($\text{RSD } \% = \text{relative standard deviation}$) ja vaaka-akseli biohiilen osuutta näytteessä prosenttiyksiköinä ($m_{\text{bio}} - \%$).



Kuva 26. Isojen ja pienten pitoisuuksien välisen jakolinjan määrittäminen.



Kuva 27. Jakopisteen suurennos.

Kun menetelmän epävarmuutta saadaan tulevaisuudessa pienemmäksi, muuttuu todennäköisesti myös jakopisteen sijainti: mikäli pienten pitoisuuksien epävarmuus pienenee enemmän kuin suurten pitoisuuksien epävarmuus, siirtyy jakopiste pienempiä pitoisuuksia kohti, ja jos vain isojen pitoisuuksien epävarmuus merkittävästi pienenee, siirtyy jakopiste kohti suurempia pitoisuuksia.

8 Yhteenveto

Työn tulokset on vielä koottu yhteen taulukkoon (*Taulukko 14*).

Menetelmän mittausepävarmuudeksi ($k=2$) tuli $1,7\ m_{bio}\%$ ja $6,7\%$. Ne tarkentuvat ja todennäköisesti pienenevät sitä mukaa, kun lisää tuloksia saadaan.

Määritysrajat $1,5 - 100,0\ m_{bio}\%$ ovat menetelmän käyttötarkoitukseen soveltuvat, sillä nimenomaan alhaisia bio-osuuksia on tärkeää saada mitatuksi.

Toteamisraja on $0,5\ m_{bio}\%$. Määrityksellisesti harmaalla alueella ($0,5 - 1,5\ m_{bio}\%$) pystytään siis sanomaan, että näytteessä on bio-osuutta mukana, mutta kvantitatiivisia johtopäätelmiä ei voida vielä tehdä. Määritysraja on $1,5\ m_{bio}\%$.

Taulukko 14. Työn tulokset.

TYÖN TULOKSET		
<i>Aihealue</i>	<i>Tulos</i>	<i>Menetelmä</i>
Lineaarisuus	Lineaarinen	Residuaalitarkastelut
Herkkyys	$0,92324\ dpm/m_{bio}\%$	Kulmakerroin
Toteamisraja	$0,5\ m_{bio}\%$	Signaali/kohina (3/1)
Määritysraja	$1,5\ m_{bio}\%$	Signaali/kohina (10/1)
Selektiivisyys	Epäselektiivinen	päätelmä
Spesifisyys	Epäspesifinen	päätelmä
Mittausepävarmuus (pienet)	$1,7\ m_{bio}\%$	MUkit
Mittausepävarmuus (isot)	$6,7\%$	MUkit
Jakolinja isot vs. pienet	$25,4\ m_{bio}\%$	MUkit, Excel

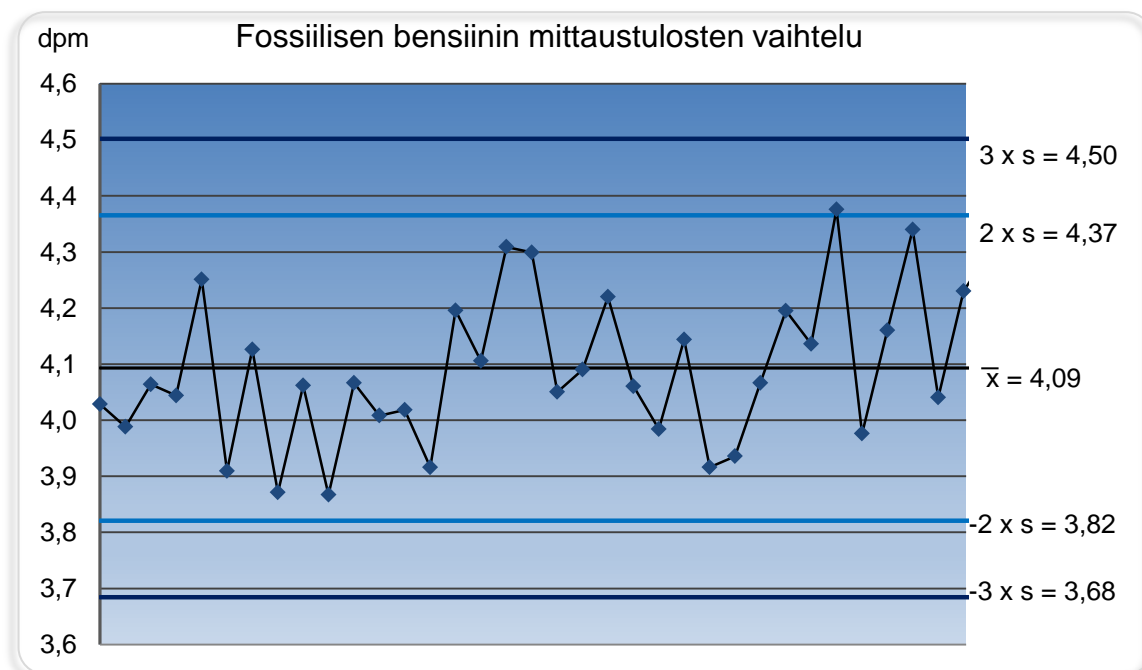
Muut tulokset luonnehtivat enemmän menetelmää itseään kuin sillä saatuja tuloksia: menetelmä käyttäytyy lineaarisesti, se on riittävän herkkä käyttötarkoitukseensa nähden, ja se on sekä epäselektiivinen että epäspesifinen. Nämä muut tulokset tuskin muuttuvat tästä miksiäkään tulosten karttuessa ja menetelmän kehittyessä edelleen.

9 Ehdotuksia jatkotoimenpiteiksi

Lisää tuloksia tarvitaan aina, jotta niiden tilastollinen todistusvoima olisi suurempi. Kontrollinäytteitä tarvitaan myös suuremmille pitoisuuksille. Tämän työn alussa validointinäytteitä tehtäessä olisi pitänyt ennakoida kontrollinäytteiden tarve, ja valmistaa ne jo standardinäytteitä valmistettaessa ensin ruskeisiin lasipulloihin ennen nestetuikelaskurin näytepulloihin punnitsemista. Näin kontrollinäytteistä olisi voitu tehdä myös mittaukset kiihdytinmassaspektrometrillä, jolloin mittausepävarmuusarvioinnissa olisi ollut käytössä yksinkertaisempi määrittystapa.

Nyt tilanne on kuitenkin se, että kiihdytinmassaspektrometrillä mitattujen varmennettujen vertailumateriaalien joukossa on näytteitä, joista riittävän usein mittaamalla saadaan uudet, varmennetut kontrollinäytteet. Näistä voisi olla hyvä valita toistomittauksiin esimerkiksi 5, 10, 80 ja 100 m_{bio}- % pitoisuudet tarkemman mittausepävarmuusarvion saavuttamiseksi.

Työn kuluessa alkoi myös hahmottua sokeanäytteiden käyttäytyminen (*Kuva 28*): mittausten vaihteluväli oli 3,84–4,36 dpm ja keskihajonta 0,13 dpm. Keskiarvo oli 4,09 dpm. Lisäksi havaittiin, että sokeanäytteiden mittaustulokset ovat normaalisti jakautuneita, joten ne ovat jakautuneet keskimäärin lähemmäs keskiarvoa kuin vaihteluvälin ääripäitä. Tämä vaihteluväli voisi olla riittävän pieni, jotta voitaisiin ajatella sokeanäytteen mittaamisesta luopumista ja sen korvaamista kerran tai kaksi viikossa mitattavalla laadunvalvontanäytteellä, jolle tehdään valvontakortti, ja jonka pitkän ajan keskiarvo siis toimisi sokeanäytteenä. Tämä vähentäisi näytteiden kokonaismittausaikaa merkittävästi.



Kuva 28. Fossiilisen bensiinin mittaustulosten vaihtelu.

Tämä muuttaisi jonkin verran määritettyä mittausepävarmuusarviota, joka pitäisi laskea uudelleen. Toki tällöin myös kaikki tulokset pitäisi laskea uudelleen, mutta näitä validointimittauksia ei tarvitse erikseen mitata uudestaan.

Toinen mittausepävarmuutta pienentävä toimenpide olisi bio-osuuslaskukaavaan sisältyvän poikkeaman korjaaminen. Tämä onnistuisi helposti sisällyttämällä $100,0 \text{ m}_{\text{bio}}\%$ näytteen toistuvasti määritettävien kontrollinäytteiden joukkoon, koska tällöin saadaan jatkuvaa varmennettua vertailumateriaalia poikkeaman suuruudesta. Tällä hetkellä $100,0 \text{ m}_{\text{bio}}\%$ on tehty 32 mittaustulosta, joten alustava korjaus pystyttäisiin tekemään jo nyt. Mutta 50 mittauksen liukuva keskiarvo olisi tilastollisesti ihanteellinen taso.

Lyhyesti sanottuna, voisi olla järkevää siirtyä toimintatapaan, jossa arkisin mittaukseen laitetaan tuotantonäytteitä, ja viikonlopuksi mittaukseen laitetaan kontrollinäytteet (0, 5, 10, 60 tai 80 ja $100 \text{ m}_{\text{bio}}\%$ kukin kaksi kertaa mitattuina). Tämä säästäisi paljon työaikaa tuotantonäytteiden mittauksille, mutta samalla ylläpidettäisiin menetelmän tilastollista todistusvoimaa.

Lähteet

- 1 Laki biopolttoaineiden edistämisestä liikenteessä. 13.4.2007/446, 5 § Biopolttoaineiden kulutuksen toimittaminen.
- 2 Neste Oyj:n verkkosivut. Wastes and residues as raw materials. <<https://www.neste.com/en/companies/products/renewable-fuels/renewable-raw-materials/wastes-and-residues>>. Luettu helmikuu 2017.
- 3 Neste Oyj:n verkkosivut. Fossil fuels. <<https://www.neste.com/fi/en/companies/products/fossil-fuels>>. Luettu helmikuu 2017.
- 4 DeCicco J.M. Joulukuu 2013. Dordrecht: Climatic Change. 4:801-814.
- 5 Anderson E.C, Libby W.F, Weinhouse S, Reid A.F, Kirshenbaum A.D, Grosse A.V. Toukokuu 1947. Radiocarbon From Cosmic Radiation. New York, NY: Science. 105:576-7.
- 6 Nimimerkki "Monica r". Elokuu 2014. How does conservation of momentum explain how Newton's cradle works? <<https://socratic.org/questions/how-does-conservation-of-momentum-explain-how-newton-s-cradle-works>>. Socratic, verkko-opiskelusivut. Luettu tammikuu 2017.
- 7 Siegel E. Kesäkuu 2012. The Cosmic Story of Carbon-14. <<http://scienceblogs.com/startswithabang/2012/06/04/the-cosmic-story-of-carbon-14>>. Portland, OR: It starts with a bang, tiedeiheinen verkkoblogi. Luettu helmikuu 2017.
- 8 Annenberg learner Teacher resources and professional development across the curriculum. 2016. Unit 12: Kinetics and Nuclear Chemistry—Rates of Reaction. Visuals. <<https://www.learner.org/courses/chemistry/visuals/visuals.html?dis=U&num=Ym5WdEIURS9NeW89>>. Opetusmateriaalia kouluille tarjoavat verkkosivut. Los Angeles, CA: The Annenberg Foundation. Luettu lokakuu 2016.
- 9 Roth R, Joos F. Elokuu 2013. A reconstruction of radiocarbon production and total solar irradiance. Göttingen: Climate of the Past. 4:1879-1909.
- 10 Reddy C.M, Pearson A, Xu L, McNichol A.P, Benner B.A, Wise S.A, Klouda G.A, Currie L.A, Eglinton, T.I. Huhtikuu 2002. Radiocarbon as a tool to apportion the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in environmental samples. Berkeley, CA: Environmental science & technology. 8:1774-82.
- 11 Muscheler R, Adolphi F, Svensson A. Toukokuu 2014. Challenges in ^{14}C dating towards the limit of the method inferred from anchoring a floating tree ring radiocarbon chronology to ice core records around the Laschamp geomagnetic field minimum. Amsterdam: Earth and Planetary Science Letters. 394:209–215.
- 12 Krištof R, Logar J.K. Heinäkuu 2013. Direct LSC method for measurements of biofuels in fuel. Amsterdam: Talanta. 111:183-8.

- 13 DIN 51637:2015-04. Huhtikuu 2015. Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Gehaltes an Biostämmigen Kohlenwasserstoffen in Dieselkraftstoffen und Mitteldestillaten mittels Flüssigszintillationsmessung. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- 14 Liquid scintillation counting. Laitteen valmistajan verkkosivut.
<https://www.perkinelmer.com.cn/Resources/TechnicalResources/ApplicationSupportKnowledgebase/radiometric/liquid_scint.xhtml>. Kiina: Perkin Elmer Inc. Luettu joulukuu 2016.
- 15 Dijs I.J, van der Windt E, Kaihola L, van der Borg K. Tammikuu 2006. Quantitative determination by ^{14}C analysis of the biological component in fuels. Cambridge: Radiocarbon. 3:315-23.
- 16 Tans P.P, de Jong A.F.M, Mook W.G. Elokuu 1979. Natural atmospheric ^{14}C variation and the Suess effect. Heidelberg: Nature. 280:826-8.
- 17 Palstra S.W.L, Meijer H.A.J. Tammikuu 2014. Biogenic carbon fraction of biogas and natural gas fuel mixtures determined with ^{14}C . Cambridge: Radiocarbon. 1:7-28.
- 18 Groningenin yliopisto, Isotooppitutkimuskeskus. Reference radiocarbon values for 100% biogenic carbon, based on radiocarbon values of atmospheric CO_2 . Kampuksen verkkosivut, <<http://www.rug.nl/research/isotope-research/klanten/14cbio-values-standards>>. Luettu lokakuu 2016.
- 19 Hua Q, Barbetti M. Tammikuu 2004. Review of Tropospheric Bomb ^{14}C Data for Carbon Cycle Modeling and Age Calibration Purposes. Cambridge: Radiocarbon. 3:1273–98.
- 20 Andrews A.H. Bomb radiocarbon dating.
<http://www.astrofish.me/Sea_N_Space/Bomb.html>. Honolulu: Tri Allen Hia Andrews in verkkosivut. Luettu joulukuu 2016.
- 21 ASTM D6866-16. 2016. Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. ASTM International.
- 22 TriCarb 3180TR/SL Low Activity Liquid Scintillation Analyzer. Nestetuikelaskurin valmistajan esite (007089D_05).
<https://www.perkinelmer.com.cn/CMSResources/Images/46-73888SPC_TriCarb3180TRSLLSA.pdf>. Waltham, MA: Perkin Elmer Inc. Luettu joulukuu 2016.
- 23 Ehder T (toim). 2005. Kemian metrologian opas. Julkaisu J6/2005. Metrologian neuvottelukunta. <<http://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>>. Helsinki: MIKES. Luettu joulukuu 2016.
- 24 Koriseva E, Niiranen J, Ruismäki M. Joulukuu 2014. Analyysimenetelmän validointi käytännössä. Analyysimenetelmän validointi –kurssin pdf-oppimateriaali Metropolian laboratorioalan opiskelijoille.

- 25 SFS-ISO 8466-1. Kesäkuu 1996. Veden laatu. Analyttisten menetelmien kalibrointi ja arviointi sekä suoritusarvojen määrittäminen. Osa 1: Lineaarisen kalibrointifunktion tilastollinen arviointi. Suomen standardoimisliitto SFS.
- 26 Essential Medicines and Health Products Information Portal –verkkosivut. <<http://apps.who.int/medicinedocs/en/d/Js14055e/24.html>>. Maailman terveysjärjestö WHO. Luettu tammikuu 2017.
- 27 Pearson Higher education –verkko-opiskelumateriaalit. <http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/165/169061/CH01_1.5_Main.html>. Pearson. Luettu tammikuu 2017.
- 28 McShane J.J. Tammikuu 2011. How ASCLD/LAB International Conflicts with ISO 17025 and Honest Uncertainty Measurement Reporting. The Truth about Forensic Science - verkkojulkaisu, <<http://www.thetruthaboutforensicscience.com/how-ascldlab-international-conflicts-with-iso-17025-and-honest-uncertainty-measurement-reporting>>. Harrisburg, PA: The McShane Firm, LLC - Law Offices. Luettu tammikuu 2017.
- 29 Näykki T. Toukokuu 2015. Mittausepävarmuuden arviointi oppaan Nordtest TR 537 mukaisesti. Analyysimenetelmän validointi –kurssin oppimateriaalina Metropolian laboratorioalan opiskelijoille. Helsinki: Suomen ympäristökeskus SYKE.
- 30 Käyttöturvallisuustiedote. Moottoribensiini 95 E10, 98 E5, rikitön, kesälaatu, talvilaatu; Neste Futura 95 E10, 98 E5 (BE95 E10, BE98 E5), BE95E5. ID13866. Toukokuu 2016. Espoo: Neste Oyj.
- 31 Käyttöturvallisuustiedote. Ultima Gold. 6013329, 6013321, 6013323, 6013326, 6013327. Elokuu 2015. Groningen: PerkinElmer Health Sciences B.V.
- 32 Hakkarainen J. Joulukuu 2014. Mittausepävarmuuksien määrittäminen MUKit-ohjelmalla ja ohjelman käyttöönotto. Opinnäytetyö. Tampereen Ammattikorkeakoulu, Laboratorioalan koulutusohjelma.
- 33 Suomen ympäristökeskus SYKE. MUKit -mittausepävarmuusohjelma <http://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUKit_mittausepavarmuusohjelma>. Helsinki. Suomen ympäristökeskus SYKE. Luettu lokakuu 2016.

LIITE 1: Mittausten tulokset

STANDARDINÄYTTEET								
NäyteID	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- % _{bio}	±
S001	0,00000	7,92333	7,92333	3,99	7,92333	3,99	0,0	
S002	0,00000	8,01203	8,01203	4,07	8,01203	4,07	0,0	
S003 II	0,00000	7,92295	7,92295	4,21	7,92295	4,21	0,0	
S004	0,00000	8,12407	8,12407	3,97	8,12407	3,97	0,0	
S005	0,00000	7,97663	7,97663	3,86	7,97663	3,86	0,0	
S006	0,00000	8,02667	8,02667	3,88	8,02667	3,88	0,0	
S001	0,00000	7,92333	7,92333	3,95	7,92333	3,95	0,0	
S002	0,00000	8,01203	8,01203	4,05	8,01203	4,05	0,0	
S004	0,00000	8,12407	8,12407	4,19	8,12407	4,19	0,0	
S005	0,00000	7,97663	7,97663	4,05	7,97663	4,05	0,0	
S006	0,00000	8,02667	8,02667	4,08	8,02667	4,08	0,0	
NäyteID	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- % _{bio}	±
S02B	0,00000	8,00337	8,00337	4,01	8,01191	4,01	0,0	
S021	0,18100	7,84770	8,02870	6,06	8,01191	4,01	2,2	± 1,7
S022	0,17235	7,83955	8,01190	5,75	8,01191	4,01	1,9	± 1,7
S023	0,16304	7,84887	8,01191	5,98	8,01191	4,01	2,1	± 1,7
S024	0,17675	7,84447	8,02122	6,29	8,01191	4,01	2,5	± 1,7
S025	0,16672	7,86237	8,02909	5,84	8,01191	4,01	2,0	± 1,7
S026	0,18551	7,84585	8,03136	6,29	8,01191	4,01	2,4	± 1,7
S02B	0,00000	8,00337	8,00337	4,02	8,01191	4,02	0,0	
S021	0,18100	7,84770	8,02870	6,45	8,01191	4,02	2,6	± 1,7
S022	0,17235	7,83955	8,01190	6,00	8,01191	4,02	2,1	± 1,7
S023	0,16304	7,84887	8,01191	6,19	8,01191	4,02	2,3	± 1,7
S024	0,17675	7,84447	8,02122	6,27	8,01191	4,02	2,4	± 1,7
S025	0,16672	7,86237	8,02909	5,88	8,01191	4,02	2,0	± 1,7
S026	0,18551	7,84585	8,03136	6,56	8,01191	4,02	2,7	± 1,7
NäyteID	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- % _{bio}	±
S05B	0,00000	8,00836	8,00836	3,92	8,02380	3,92	0,0	
S051	0,41238	7,61607	8,02845	8,81	8,02380	3,92	5,3	± 1,7
S052	0,45324	7,60147	8,05471	9,41	8,02380	3,92	5,9	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	8,64	8,02380	3,92	5,1	± 1,7
S054	0,40191	7,60925	8,01116	8,48	8,02380	3,92	4,9	± 1,7
S055	0,42601	7,60733	8,03334	9,05	8,02380	3,92	5,5	± 1,7
S056	0,39677	7,61646	8,01323	8,61	8,02380	3,92	5,1	± 1,7
S05B	0,00000	8,00836	8,00836	4,20	8,02380	4,20	0,0	
S051	0,41238	7,61607	8,02845	9,13	8,02380	4,20	5,3	± 1,7
S052	0,45324	7,60147	8,05471	9,28	8,02380	4,38	5,3	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,23	8,02380	4,20	5,4	± 1,7
S054	0,40191	7,60925	8,01116	8,74	8,02380	4,20	4,9	± 1,7

S055	0,42601	7,60733	8,03334	9,00	8,02380	4,20	5,2	± 1,7
S056	0,39677	7,61646	8,01323	8,91	8,02380	4,20	5,1	± 1,7
NäyteID	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- %_{bio}	±
S10B	0,00000	8,00169	8,00169	4,31	8,03047	4,31	0,0	
S101	0,82129	7,19924	8,02053	13,26	8,03047	4,31	9,7	± 1,7
S102	0,80345	7,22458	8,02803	13,03	8,03047	4,31	9,4	± 1,7
S103	0,80676	7,22371	8,03047	13,23	8,03047	4,31	9,6	± 1,7
S104 II	0,79981	7,22356	8,02337	13,17	8,12407	4,19	9,8	± 1,7
S105	0,81348	7,20795	8,02143	12,85	8,03047	4,31	9,2	± 1,7
S106	0,83970	7,23855	8,07825	13,32	8,03047	4,31	9,6	± 1,7
S10B	0,00000	8,00169	8,00169	4,30	8,03047	4,30	0,0	
S101	0,82129	7,19924	8,02053	13,78	8,03047	4,30	10,2	± 1,7
S102	0,80345	7,22458	8,02803	13,08	8,03047	4,30	9,5	± 1,7
S103	0,80676	7,22371	8,03047	13,36	8,03047	4,30	9,8	± 1,7
S104 II	0,79981	7,22356	8,02337	13,08	8,12407	4,30	9,5	± 1,7
S105	0,81348	7,20795	8,02143	13,29	8,03047	4,30	9,7	± 1,7
S106	0,83970	7,23855	8,07825	13,64	8,03047	4,30	10,0	± 1,7
NäyteID	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- %_{bio}	±
S15B	0,00000	8,01889	8,01889	4,06	8,01594	4,06	0,0	
S151	1,20270	6,82244	8,02514	17,57	8,01594	4,06	14,6	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,44	8,01594	4,06	14,5	± 1,7
S153	1,19627	6,81967	8,01594	17,52	8,01594	4,06	14,6	± 1,7
S154	1,20274	6,80746	8,01020	17,75	8,01594	4,06	14,8	± 1,7
S155	1,29312	6,82138	8,11450	18,81	8,01594	4,06	15,7	± 1,7
S156	1,19144	6,81686	8,00830	16,39	8,01594	4,06	13,3	± 1,7
S15B	0,00000	8,01889	8,01889	4,10	8,01594	4,10	0,0	
S151	1,20270	6,82244	8,02514	17,44	8,01594	4,10	14,4	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	18,03	8,01594	4,10	15,1	± 1,7
S153	1,19627	6,81967	8,01594	17,92	8,01594	4,10	14,9	± 1,7
S154	1,20274	6,80746	8,01020	17,34	8,01594	4,10	14,3	± 1,7
S155	1,29312	6,82138	8,11450	18,64	8,01594	4,10	15,5	± 1,7
S156	1,19144	6,81686	8,00830	17,57	8,01594	4,10	14,6	± 1,7
NäyteID	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- %_{bio}	±
S25B	0,00000	8,01201	8,01201	3,99	8,06327	3,99	0,0	
S251	1,99940	6,00763	8,00703	26,47	8,06327	3,99	24,4	± 1,7
S252	1,98869	6,01020	7,99889	25,63	8,06327	3,99	23,5	± 1,7
S253 B	2,01804	6,04523	8,06327	26,35	7,97663	4,05	23,9	± 1,7
S254	1,99572	6,01584	8,01156	26,27	8,06327	3,99	24,1	± 1,7
S255	2,04499	6,00039	8,04538	26,71	8,06327	3,99	24,5	± 1,7
S256	2,01782	6,00004	8,01786	27,02	8,06327	3,99	24,9	± 1,7
S25B	0,00000	8,01201	8,01201	4,15	8,06327	4,15	0,0	
S251	1,99940	6,00763	8,00703	26,19	8,06327	4,15	23,9	± 1,7
S252	1,98869	6,01020	7,99889	26,21	8,06327	4,15	23,9	± 1,7
S253 B	2,01804	6,04523	8,06327	26,03	8,06327	4,15	23,5	± 1,7
S254	1,99572	6,01584	8,01156	27,00	8,06327	4,15	24,7	± 1,7
S255	2,04499	6,00039	8,04538	26,81	8,06327	4,15	24,4	± 1,7

S256	2,01782	6,00004	8,01786	26,87	8,06327	4,15	24,6	± 1,7
NäytelD	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- %_{bio}	±
S60B	0,00000	8,08978	8,08978	3,96	8,00697	3,96	0,0	
S601	4,83818	3,20585	8,04403	59,58	8,00697	3,96	59,9	± 4,0
S602	4,80994	3,20317	8,01311	59,12	8,00697	3,96	59,6	± 4,0
S603	4,80236	3,20461	8,00697	58,86	8,00697	3,96	59,4	± 4,0
S604	4,80614	3,20325	8,00939	58,36	8,00697	3,96	58,9	± 3,9
S605	4,81246	3,19984	8,01230	58,71	8,00697	3,96	59,2	± 4,0
S606	4,80463	3,20430	8,00893	59,42	8,00697	3,96	60,0	± 4,0
S60B	0,00000	8,08978	8,08978	3,98	8,00697	3,98	0,0	
S601	4,83818	3,20585	8,04403	59,11	8,00697	3,98	59,4	± 4,0
S602	4,80994	3,20317	8,01311	59,03	8,00697	3,98	59,5	± 4,0
S603	4,80236	3,20461	8,00697	58,24	8,00697	3,98	58,7	± 3,9
S604	4,80614	3,20325	8,00939	57,18	8,00697	3,98	57,6	± 3,9
S605	4,81246	3,19984	8,01230	59,02	8,00697	3,98	59,5	± 4,0
S606	4,80463	3,20430	8,00893	58,49	8,00697	3,98	59,0	± 4,0
NäytelD	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- %_{bio}	±
S100B	0,00000	8,08571	8,08571	4,11	8,27225	4,11	0,0	
S1001	8,01284	0,00000	8,01284	93,92	8,27225	4,11	97,3	± 6,5
S1002	8,02109	0,00000	8,02109	93,88	8,27225	4,11	97,1	± 6,5
S1003	8,27225	0,00000	8,27225	97,58	8,27225	4,11	97,9	± 6,6
S1004	8,01156	0,00000	8,01156	95,70	8,27225	4,11	99,2	± 6,6
S1005	8,03679	0,00000	8,03679	95,03	8,27225	4,11	98,2	± 6,6
S1006	8,00968	0,00000	8,00968	94,23	8,27225	4,11	97,6	± 6,5
S100B	0,00000	8,08571	8,08571	4,24	8,27225	4,24	0,0	
S1001	8,01284	0,00000	8,01284	94,52	8,27225	4,24	97,8	± 6,6
S1002	8,02109	0,00000	8,02109	93,85	8,27225	4,24	96,9	± 6,5
S1003	8,27225	0,00000	8,27225	96,75	8,27225	4,24	96,9	± 6,5
S1004	8,01156	0,00000	8,01156	95,09	8,27225	4,24	98,4	± 6,6
S1005	8,03679	0,00000	8,03679	95,40	8,27225	4,24	98,4	± 6,6
S1006	8,00968	0,00000	8,00968	93,84	8,27225	4,24	97,1	± 6,5
KONTROLLINÄYTTEET								
NäytelD	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- %_{bio}	±
S05B	0,00000	8,00836	8,00836	4,11	8,00836	4,11	0,0	
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,15	8,00836	4,11	5,4	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	8,70	8,00836	4,11	4,9	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	8,99	8,00836	4,11	5,3	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,14	8,00836	4,11	5,4	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	8,96	8,00836	4,11	5,2	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,15	8,00836	4,11	5,4	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,49	8,00836	4,11	5,8	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,07	8,00836	4,11	5,3	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	8,81	8,00836	4,11	5,1	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,30	8,00836	4,11	5,6	± 1,7
S05B	0,00000	8,00836	8,00836	4,11	8,00836	4,11	0,0	
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,17	8,00836	4,11	5,5	± 1,7

S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,45	8,00836	4,11	5,8	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	8,89	8,00836	4,11	5,2	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,27	8,00836	4,11	5,6	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,07	8,00836	4,11	5,3	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,13	8,00836	4,11	5,4	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	8,99	8,00836	4,11	5,3	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,40	8,00836	4,11	5,7	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	8,82	8,00836	4,11	5,1	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,34	8,00836	4,11	5,6	± 1,7
S05B	0,00000	8,00836	8,00836	4,11	8,00836	4,11	0,0	
S053	0,40684	7,61696	8,02380	8,87	8,00836	4,11	5,1	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,29	8,00836	4,11	5,6	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,13	8,00836	4,11	5,4	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,15	8,00836	4,11	5,4	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,20	8,00836	4,11	5,5	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,14	8,00836	4,11	5,4	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,02	8,00836	4,11	5,3	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,24	8,00836	4,11	5,5	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,21	8,00836	4,11	5,5	± 1,7
S053	0,40684	7,61696	8,02380	9,29	8,00836	4,11	5,6	± 1,7
NäyteID	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- % _{bio}	±
S15B	0,00000	8,01889	8,01889	4,23	8,01889	4,23	0,0	
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,39	8,01889	4,23	14,2	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,59	8,01889	4,23	14,4	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,74	8,01889	4,23	14,6	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,75	8,01889	4,23	14,6	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,75	8,01889	4,23	14,6	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,72	8,01889	4,23	14,6	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,19	8,01889	4,23	14,0	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,77	8,01889	4,23	14,6	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,38	8,01889	4,23	14,2	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,74	8,01889	4,23	14,6	± 1,7
S15B	0,00000	8,01889	8,01889	4,07	8,01889	4,07	0,0	
S152	1,20260	6,81085	8,01345	18,24	8,01889	4,07	15,3	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,98	8,01889	4,07	15,0	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,56	8,01889	4,07	14,6	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,97	8,01889	4,07	15,0	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,97	8,01889	4,07	15,0	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,61	8,01889	4,07	14,6	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,67	8,01889	4,07	14,7	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,06	8,01889	4,07	14,0	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,84	8,01889	4,07	14,9	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,73	8,01889	4,07	14,8	± 1,7
S15B	0,00000	8,01889	8,01889	4,07	8,01889	4,07	0,0	
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,58	8,01889	4,07	14,6	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,78	8,01889	4,07	14,8	± 1,7

S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,56	8,01889	4,07	14,6	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,59	8,01889	4,07	14,6	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,80	8,01889	4,07	14,8	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,89	8,01889	4,07	14,9	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,48	8,01889	4,07	14,5	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	18,16	8,01889	4,07	15,2	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,50	8,01889	4,07	14,5	± 1,7
S152	1,20260	6,81085	8,01345	17,50	8,01889	4,07	14,5	± 1,7
CRM								
NäyteID	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- %_{bio}	±
B	0,00000	8,08571	8,08571	4,14	8,08571	4,14	0,0	
CRM 1	1,60313	6,40971	8,01284	21,56	8,08571	4,14	18,9	± 1,7
CRM 2	2,40424	5,61685	8,02109	30,75	8,08571	4,14	28,8	± 1,9
CRM 3	3,30962	4,96263	8,27225	40,28	8,08571	4,14	37,8	± 2,5
CRM 4	4,80916	3,20240	8,01156	58,14	8,08571	4,14	58,4	± 3,9
B	0,00000	8,08571	8,08571	4,38	8,08571	4,38	0,0	
CRM 1	1,60313	6,40971	8,01284	22,07	8,08571	4,38	19,2	± 1,7
CRM 2	2,40424	5,61685	8,02109	31,53	8,08571	4,38	29,4	± 2,0
CRM 3	3,30962	4,96263	8,27225	40,94	8,08571	4,38	38,2	± 2,6
CRM 4	4,80916	3,20240	8,01156	58,38	8,08571	4,38	58,4	± 3,9
B	0,00000	8,08571	8,08571	3,98	8,08571	3,98	0,0	
CRM 1	1,60313	6,40971	8,01284	22,27	8,08571	3,98	19,8	± 1,7
CRM 2	2,40424	5,61685	8,02109	31,39	8,08571	3,98	29,6	± 2,0
CRM 3	3,30962	4,96263	8,27225	40,17	8,08571	3,98	37,8	± 2,5
CRM 4	4,80916	3,20240	8,01156	58,24	8,08571	3,98	58,7	± 3,9
NäyteID	Uusiutuva, g	Sokea, g	Total, g	dpm	Sokea, g	Sokea, dpm	m- %_{bio}	±
RB	0,00000	8,01876	8,01876	4,17	8,01876	4,17	0,0	
R1	8,00651	0,00000	8,00651	93,63	8,01876	4,17	96,8	± 6,5
R2	8,00247	0,00000	8,00247	94,55	8,01876	4,17	97,9	± 6,6
R3	0,41237	7,62754	8,03991	8,72	8,01876	4,17	4,9	± 1,7
R4	8,01374	0,00000	8,01374	94,93	8,01876	4,17	98,1	± 6,6
R5	0,15995	7,83753	7,99748	5,49	8,01876	4,17	1,4	± 1,7
R6	0,86467	7,35852	8,22319	13,94	8,01876	4,17	10,2	± 1,7
R7	7,99936	0,00000	7,99936	94,03	8,01876	4,17	97,3	± 6,5
R8	0,16527	7,85375	8,01902	5,92	8,01876	4,17	1,9	± 1,7
R9	8,00158	0,00000	8,00158	94,72	8,01876	4,17	98,1	± 6,6
R10	0,90064	7,13722	8,03786	14,16	8,01876	4,17	10,8	± 1,7
R11	0,40187	7,60829	8,01016	8,70	8,01876	4,17	4,9	± 1,7
RB	0,00000	8,01876	8,01876	4,35	8,01876	4,35	0,0	
R1	8,00651	0,00000	8,00651	96,02	8,01876	4,35	99,2	± 6,6
R2	8,00247	0,00000	8,00247	94,37	8,01876	4,35	97,5	± 6,5
R3	0,41237	7,62754	8,03991	9,26	8,01876	4,35	5,3	± 1,7
R4	8,01374	0,00000	8,01374	95,35	8,01876	4,35	98,4	± 6,6
R5	0,15995	7,83753	7,99748	5,95	8,01876	4,35	1,7	± 1,7
R6	0,86467	7,35852	8,22319	13,75	8,01876	4,35	9,8	± 1,7
R7	7,99936	0,00000	7,99936	94,90	8,01876	4,35	98,1	± 6,6

R8	0,16527	7,85375	8,01902	5,88	8,01876	4,35	1,7	$\pm 1,7$
R9	8,00158	0,00000	8,00158	94,65	8,01876	4,35	97,8	$\pm 6,6$
R10	0,90064	7,13722	8,03786	13,83	8,01876	4,35	10,2	$\pm 1,7$
R11	0,40187	7,60829	8,01016	8,53	8,01876	4,35	4,5	$\pm 1,7$
RB	0,00000	8,01876	8,01876	4,05	8,01876	4,05	0,0	
R1	8,00651	0,00000	8,00651	95,36	8,01876	4,05	98,8	$\pm 6,6$
R2	8,00247	0,00000	8,00247	95,37	8,01876	4,05	98,9	$\pm 6,6$
R3	0,41237	7,62754	8,03991	9,06	8,01876	4,05	5,4	$\pm 1,7$
R4	8,01374	0,00000	8,01374	94,55	8,01876	4,05	97,9	$\pm 6,6$
R5	0,15995	7,83753	7,99748	5,94	8,01876	4,05	2,1	$\pm 1,7$
R6	0,86467	7,35852	8,22319	13,84	8,01876	4,05	10,2	$\pm 1,7$
R7	7,99936	0,00000	7,99936	95,06	8,01876	4,05	98,6	$\pm 6,6$
R8	0,16527	7,85375	8,01902	6,03	8,01876	4,05	2,1	$\pm 1,7$
R9	8,00158	0,00000	8,00158	94,06	8,01876	4,05	97,5	$\pm 6,5$
R10	0,90064	7,13722	8,03786	14,22	8,01876	4,05	11,0	$\pm 1,7$
R11	0,40187	7,60829	8,01016	8,63	8,01876	4,05	5,0	$\pm 1,7$
RB	0,00000	8,01876	8,01876	4,24	8,01876	4,24	0,0	
R1	8,00651	0,00000	8,00651	95,68	8,01876	4,24	99,0	$\pm 6,6$
R2	8,00247	0,00000	8,00247	94,73	8,01876	4,24	98,0	$\pm 6,6$
R3	0,41237	7,62754	8,03991	8,97	8,01876	4,24	5,1	$\pm 1,7$
R4	8,01374	0,00000	8,01374	93,94	8,01876	4,24	97,0	$\pm 6,5$
R5	0,15995	7,83753	7,99748	6,07	8,01876	4,24	2,0	$\pm 1,7$
R6	0,86467	7,35852	8,22319	13,87	8,01876	4,24	10,0	$\pm 1,7$
R7	7,99936	0,00000	7,99936	94,11	8,01876	4,24	97,4	$\pm 6,5$
R8	0,16527	7,85375	8,01902	5,90	8,01876	4,24	1,8	$\pm 1,7$
RB	0,00000	8,01876	8,01876	4,31	8,01876	4,31	0,0	
R9	8,00158	0,00000	8,00158	93,44	8,01876	4,31	96,5	$\pm 6,5$
R10	0,90064	7,13722	8,03786	14,26	8,01876	4,31	10,7	$\pm 1,7$
R11	0,40187	7,60829	8,01016	8,99	8,01876	4,31	5,1	$\pm 1,7$

CRM-näytteiden valmistus					
Näyte	Uusiutuva, g	Fossiilinen, g	Yhteensä, g	Bio- %	Punnittu LSC:lle
B	0,00000	8,00772	8,00772	0,0	8,00772
CRM 1	9,00298	35,99622	44,99920	20,0	8,01055
CRM 2	13,49445	31,52605	45,02050	30,0	8,00473
CRM 3	18,00450	26,99700	45,00150	4,0	8,02472
CRM 4	27,02300	17,99450	45,01750	60,0	8,00599
RB	0,00000	8,01876	8,01876	0,0	8,01876
R1	42,28870	0,00000	42,28870	100,0	8,00651
R2	42,96230	0,00000	42,96230	100,0	8,00247
R3	2,15930	39,93980	42,09910	5,1	8,03991
R4	43,33450	0,00000	43,33450	100,0	8,01374
R5	0,84002	41,16638	42,00640	2,0	7,99748
R6	4,44460	37,82350	42,26810	10,5	8,22319
R7	41,58990	0,00000	41,58990	100,0	7,99936
R8	0,86590	41,15710	42,02300	2,1	8,01902
R9	41,93320	0,00000	41,93320	100,0	8,00158
R10	4,77060	37,80380	42,57440	11,2	8,03786
R11	2,10920	39,92930	42,03850	5,0	8,01016

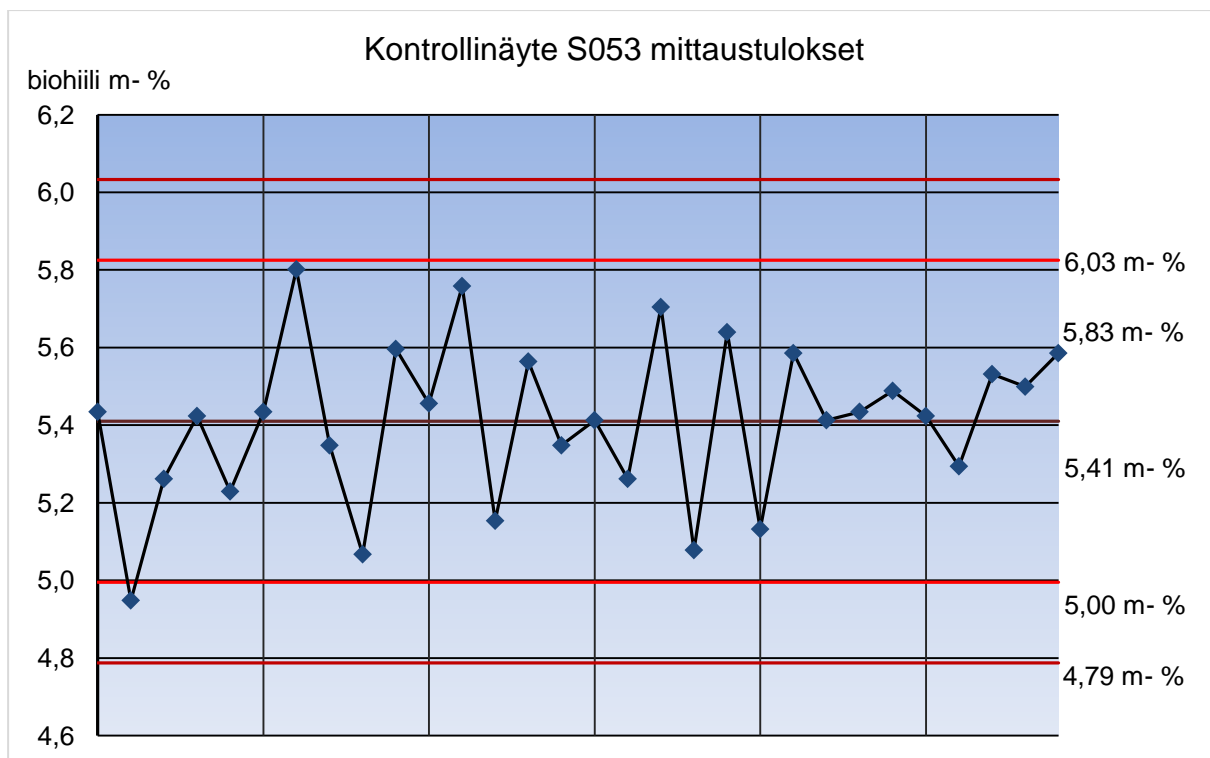
AMS-tulokset						
Lab. Koodi	Näyte		pMC (%)	+/-	F _{bio}	+/-
976	CRM 1	Bensiini 1	19,43	0,17	<u>19,1</u>	0,20
977	CRM 2	Bensiini 2	29,18	0,27	<u>28,7</u>	0,30
978	CRM 3	Bensiini 3	40,34	0,30	<u>39,7</u>	0,30
979	CRM 4	Bensiini 4	61,77	0,42	<u>60,9</u>	0,50
992	R1	Neste R1	102,15	0,72	<u>100,6</u>	0,70
993	R2	Neste R2	102,09	0,75	<u>100,6</u>	0,70
994	R3	Neste R3	4,88	0,10	<u>4,8</u>	0,10
995	R4	Neste R4	101,27	0,58	<u>99,8</u>	0,60
996	R5	Neste R5	2,54	0,09	<u>2,5</u>	0,10
997	R6	Neste R6	10,41	0,12	<u>10,3</u>	0,20
998	R7	Neste R7	102,45	0,57	<u>100,9</u>	0,60
999	R8	Neste R8	2,39	0,09	<u>2,4</u>	0,10
1000	R9	Neste R9	101,78	0,67	<u>100,3</u>	0,70
1001	R10	Neste R10	10,87	0,13	<u>10,7</u>	0,20
1002	R11	Neste R11	5,07	0,11	<u>5,0</u>	0,20

LIITE 2: Grubbsin testin tulokset.

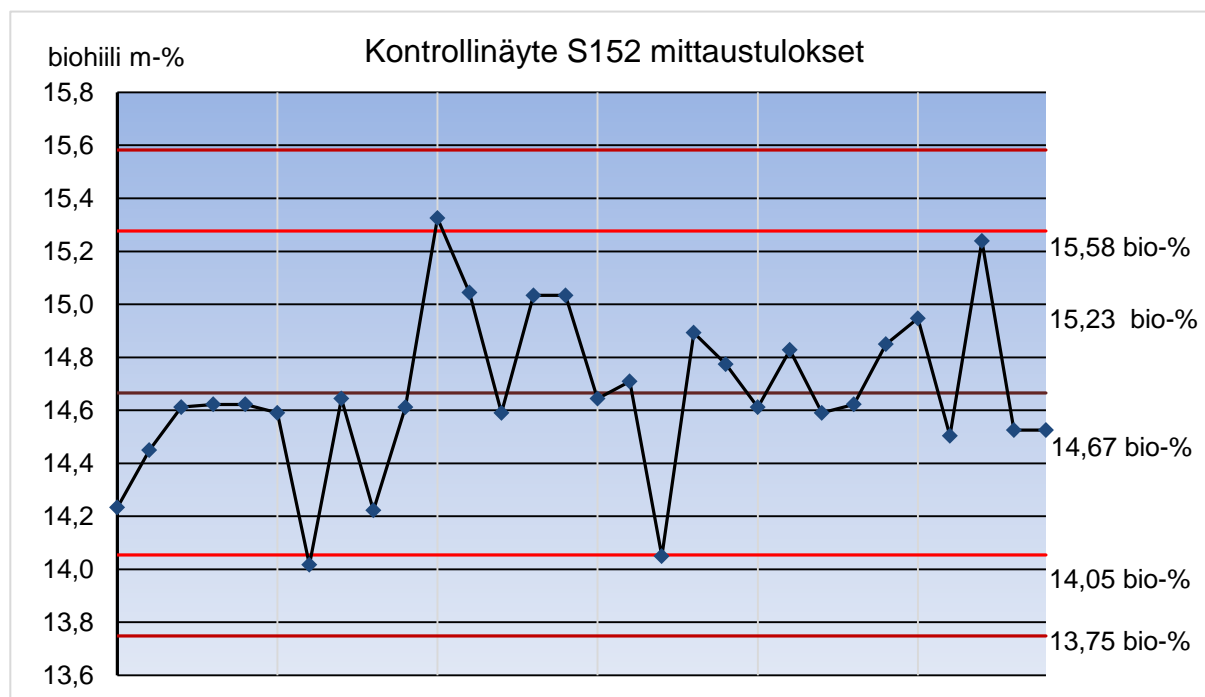
GRUBBSIN TESTI									
Harha-arvot iteroidaan yksi kerrallaan pois keskiarvoa ja keskihajontaa vääristämästä,									
G _{laskettu} = (poikkeava arvo - keskiarvo) / keskihajonta									
kunnes testisuure (G _{laskettu}) on pienempi kuin kriittinen arvo (kts. oheinen taulukko alla).									
Jäljelle jäävät arvot pääsevät Mukit-ohjelmaan.									
NAYTE	Bias	Bias, %	Bias, % itseisarvo 1. iterointi	Bias, % itseisarvo 2. iterointi	Bias, % itseisarvo 3. iterointi	Bias, % itseisarvo 4. iterointi	Bias, % itseisarvo 5. iterointi	Bias, % itseisarvo 6. iterointi	NAYTE
CRM1	0,227893	1,19 %	1,19 %	1,19 %	1,19 %	1,19 %	1,19 %	1,19 %	CRM1
CRM2	0,603372	2,10 %	2,10 %	2,10 %	2,10 %	2,10 %	2,10 %	2,10 %	CRM2
CRM3	-1,7419	-4,39 %	4,39 %	4,39 %	4,39 %	4,39 %	4,39 %	4,39 %	CRM3
CRM4	-2,32145	-3,81 %	3,81 %	3,81 %	3,81 %	3,81 %	3,81 %	3,81 %	CRM4
R1	-2,24905	-2,23 %	2,23 %	2,23 %	2,23 %	2,23 %	2,23 %	2,23 %	R1
R2	-2,3979	-2,38 %	2,38 %	2,38 %	2,38 %	2,38 %	2,38 %	2,38 %	R2
R3	0,487273	10,15 %	10,15 %	10,15 %	10,15 %	10,15 %	10,15 %	10,15 %	R3
R4	-1,53969	-1,54 %	1,54 %	1,54 %	1,54 %	1,54 %	1,54 %	1,54 %	R4
R5	-0,65	-26,00 %	26,00 %	26,00 %	26,00 %	2,970451			
R6	-0,13966	-1,36 %	1,36 %	1,36 %	1,36 %	> 2.700	1,36 %	1,36 %	R6
R7	-2,82101	-2,79 %	2,79 %	2,79 %	2,79 %	Hylätään	2,79 %	2,79 %	R7
R8	-0,40478	-16,87 %	16,87 %	16,87 %	16,87 %	16,87 %	16,87 %	2,791691	
R9	-2,39151	-2,38 %	2,38 %	2,38 %	2,38 %	2,38 %	> 2.660	2,38 %	R9
R10	0,041035	0,38 %	0,38 %	0,38 %	0,38 %	0,38 %	Hylätään	0,38 %	R10
R11	-0,10214	-2,04 %	2,04 %	2,04 %	2,04 %	2,04 %	2,04 %	2,04 %	R11
Näyte	0,2	10,53 %	10,53 %	10,53 %	10,53 %	10,53 %	10,53 %	10,53 %	
Näyte	0	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	
Näyte	1,2	133,33 %	133,33 %	133,33 %	4,924002				
Näyte	0,3	7,69 %	7,69 %	7,69 %	> 2.720	7,69 %	7,69 %	7,69 %	
Näyte	0,3	7,69 %	7,69 %	7,69 %	Hylätään	7,69 %	7,69 %	7,69 %	
Näyte	0,1	3,23 %	3,23 %	3,23 %	3,23 %	3,23 %	3,23 %	3,23 %	
Näyte	0,9	900,00 %	900,00 %	5,143438					
Näyte	0	0,00 %	0,00 %	> 2.730	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	
Näyte	0,3	8,82 %	8,82 %	Hylätään	8,82 %	8,82 %	8,82 %	8,82 %	
Näyte	-0,2	-6,06 %	6,06 %	6,06 %	6,06 %	6,06 %	6,06 %	6,06 %	
Näyte	0,8	12,12 %	12,12 %	12,12 %	12,12 %	12,12 %	12,12 %	12,12 %	2,177279
Näyte	-0,3	-7,50 %	7,50 %	7,50 %	7,50 %	7,50 %	7,50 %	7,50 %	< 2.640
Näyte	-1,5	-22,39 %	22,39 %	22,39 %	22,39 %	22,39 %	3,096942		Hyväksytään
Näyte	-0,3	-3,00 %	3,00 %	3,00 %	3,00 %	> 2.680	3,00 %	3,00 %	
Keskiarvot			41,45 % k-a	10,79 % k-a	6,25 % k-a	5,49 %	Hylätään	4,81 %	
Keskihajonnat			166,92 % k-h	24,89 % k-h	6,65 % k-h	5,46 % k-h	4,32 %	3,59 %	

Kuva 1. Excel-tilaukkolaskennalla tehty Grubbsin testi.

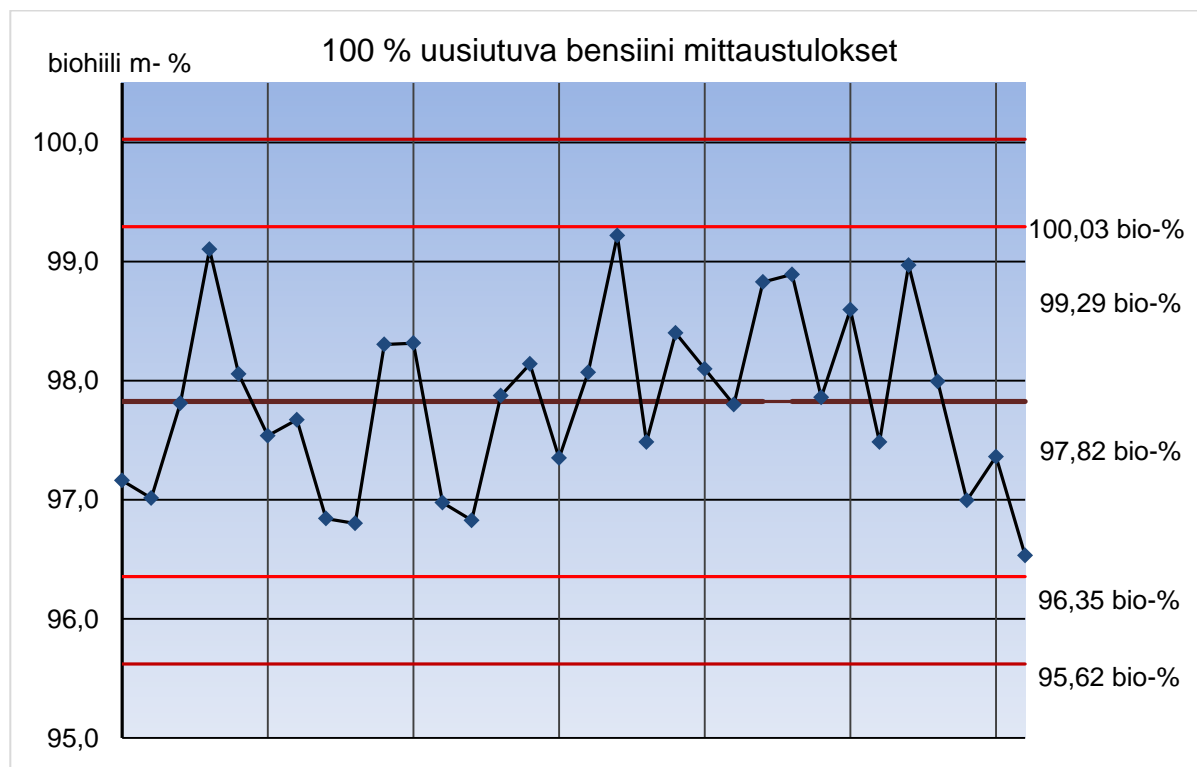
Työn mittausepävarmuuden määrittämisen kannalta olisi ollut mielenkiintoista saada myös alle 5 m- %_{bio} varmennettuja pitoisuuksia mukaan arviointiin. Valitettavasti tällaiset mittaustulokset eivät läpäisseet Grubbsin testiä liian suuren poikkeaman johdosta.

LIITE 3: Kontrollinäytteiden mittaussarjat.

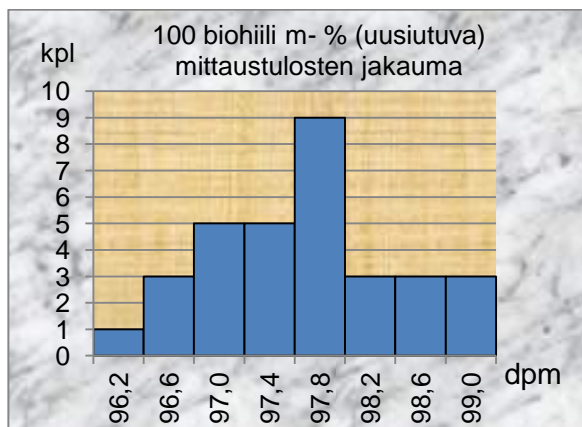
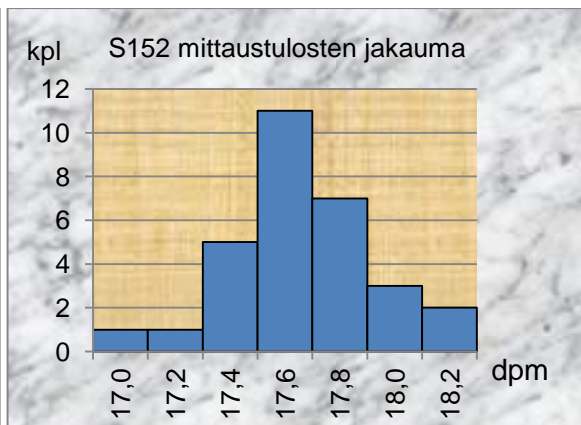
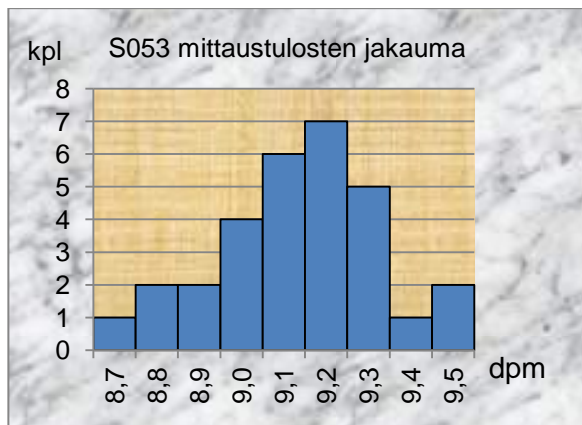
Kuva 1. Näytteen S053 (5 Biohiili m-%, punnitu 5,070 biohiili m-%) mittaustulosten vaihtelu. Keskiarvo = 5,41 biohiili m-%, keskihajonta = 0,2075 biohiili m-% ja $n = 30$.



Kuva 2. Näytteen S152 (15 Bio-%, punnitu 15,007 bio-%) mittaustulosten vaihtelu. Keskiarvo = 14,665 bio-%, keskihajonta = 0,3057 bio-% ja $n = 30$.



Kuva 3. Uusiutuvan bensiinin mittaustulosten vaihtelu. Keskiarvo = 97,823 bio-%, keskihajonta = 0,7043 bio-% ja $n = 32$.



Kuva 4. S053 mittaustulosten jakauma. Tulokset ovat normaalisti jakautuneita.

Kuva 5. S152 mittaustulosten jakauma. Tulokset ovat normaalisti jakautuneita.

Kuva 6. Uusiutuva biobensiini (100 m_{bio} - %) mittaustulosten jakauma. Tulokset ovat normaalisti jakautuneita.

LIITE 4: MUKit-raportteja.

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Biogenic Content	23.2.2017																																																																																																																																																																										
1	Specify Measurand	Analyte measured: Concentration range: 1 - 25,3 Bio-% Matrix: Gasoline Analysis method: LSC Additional information: Original Method (separate blanks)																																																																																																																																																																											
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Number of control samples: 30 Average concentration: 5,409967 Bio-% Standard deviation, S_{Rw} : 0,21 Bio-% B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 63 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 4,716038 - 24,718444 Bio-% Standard deviation estimate from range, S_r : 0,30 Bio-% $u(R_w) = \sqrt{{S_{Rw}}^2 + {S_r}^2} = 0,36 \text{ Bio-}\%$																																																																																																																																																																											
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 15 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>5 Bio-%</td><td>4,8 Bio-%</td><td>5 Bio-%</td><td>5 Bio-%</td><td>5 Bio-%</td><td>4,8 Bio-%</td><td>4,8 Bio-%</td><td>4,8 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>4,527 Bio-%</td><td>4,892 Bio-%</td><td>4,905 Bio-%</td><td>4,959 Bio-%</td><td>5,068 Bio-%</td><td>5,086 Bio-%</td><td>5,279 Bio-%</td><td>5,388 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$</td><td>-0,47 Bio-%</td><td>0,09 Bio-%</td><td>-0,09 Bio-%</td><td>-0,04 Bio-%</td><td>0,07 Bio-%</td><td>0,29 Bio-%</td><td>0,48 Bio-%</td><td>0,59 Bio-%</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th><th>15</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>10,3 Bio-%</td><td>10,3 Bio-%</td><td>10,3 Bio-%</td><td>10,3 Bio-%</td><td>19,1 Bio-%</td><td>19,1 Bio-%</td><td>19,1 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td><td>0,64 Bio-%</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>9,788 Bio-%</td><td>10,034 Bio-%</td><td>10,183 Bio-%</td><td>10,207 Bio-%</td><td>18,878 Bio-%</td><td>19,173 Bio-%</td><td>19,818 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td><td>0,21 Bio-%</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$</td><td>-0,51 Bio-%</td><td>-0,27 Bio-%</td><td>-0,12 Bio-%</td><td>-0,09 Bio-%</td><td>-0,22 Bio-%</td><td>0,07 Bio-%</td><td>0,72 Bio-%</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,64 \text{ Bio-}\%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0,35 \text{ Bio-}\%$ $u(bias) = \sqrt{{RMS_{bias}}^2 + {u(c_{ref})}^2} = 0,73 \text{ Bio-}\%$		i	1	2	3	4	5	6	7	8	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	5 Bio-%	4,8 Bio-%	5 Bio-%	5 Bio-%	5 Bio-%	4,8 Bio-%	4,8 Bio-%	4,8 Bio-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	Measured concentration, c_i	4,527 Bio-%	4,892 Bio-%	4,905 Bio-%	4,959 Bio-%	5,068 Bio-%	5,086 Bio-%	5,279 Bio-%	5,388 Bio-%	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$	-0,47 Bio-%	0,09 Bio-%	-0,09 Bio-%	-0,04 Bio-%	0,07 Bio-%	0,29 Bio-%	0,48 Bio-%	0,59 Bio-%	Period of measurements	-	-	-	-	-	-	-	-	Matrix									Additional information									i	9	10	11	12	13	14	15	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	10,3 Bio-%	10,3 Bio-%	10,3 Bio-%	10,3 Bio-%	19,1 Bio-%	19,1 Bio-%	19,1 Bio-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	Measured concentration, c_i	9,788 Bio-%	10,034 Bio-%	10,183 Bio-%	10,207 Bio-%	18,878 Bio-%	19,173 Bio-%	19,818 Bio-%	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$	-0,51 Bio-%	-0,27 Bio-%	-0,12 Bio-%	-0,09 Bio-%	-0,22 Bio-%	0,07 Bio-%	0,72 Bio-%	Period of measurements	-	-	-	-	-	-	-	Matrix								Additional information							
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																																																																																					
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	5 Bio-%	4,8 Bio-%	5 Bio-%	5 Bio-%	5 Bio-%	4,8 Bio-%	4,8 Bio-%	4,8 Bio-%																																																																																																																																																																					
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%																																																																																																																																																																					
Measured concentration, c_i	4,527 Bio-%	4,892 Bio-%	4,905 Bio-%	4,959 Bio-%	5,068 Bio-%	5,086 Bio-%	5,279 Bio-%	5,388 Bio-%																																																																																																																																																																					
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%																																																																																																																																																																					
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																					
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$	-0,47 Bio-%	0,09 Bio-%	-0,09 Bio-%	-0,04 Bio-%	0,07 Bio-%	0,29 Bio-%	0,48 Bio-%	0,59 Bio-%																																																																																																																																																																					
Period of measurements	-	-	-	-	-	-	-	-																																																																																																																																																																					
Matrix																																																																																																																																																																													
Additional information																																																																																																																																																																													
i	9	10	11	12	13	14	15																																																																																																																																																																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	10,3 Bio-%	10,3 Bio-%	10,3 Bio-%	10,3 Bio-%	19,1 Bio-%	19,1 Bio-%	19,1 Bio-%																																																																																																																																																																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%	0,64 Bio-%																																																																																																																																																																						
Measured concentration, c_i	9,788 Bio-%	10,034 Bio-%	10,183 Bio-%	10,207 Bio-%	18,878 Bio-%	19,173 Bio-%	19,818 Bio-%																																																																																																																																																																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%	0,21 Bio-%																																																																																																																																																																						
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$	-0,51 Bio-%	-0,27 Bio-%	-0,12 Bio-%	-0,09 Bio-%	-0,22 Bio-%	0,07 Bio-%	0,72 Bio-%																																																																																																																																																																						
Period of measurements	-	-	-	-	-	-	-																																																																																																																																																																						
Matrix																																																																																																																																																																													
Additional information																																																																																																																																																																													
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,36 \text{ Bio-}\%$ $u(bias) = 0,73 \text{ Bio-}\%$																																																																																																																																																																											
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{{u(Rw)}^2 + {u(bias)}^2} = 0,81 \text{ Bio-}\%$																																																																																																																																																																											
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 2 \text{ Bio-}\%$																																																																																																																																																																											

Raportti 1. MUKit -raportti pienille pitoisuuksille (1 – 25,3 m_{bio}- %).

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Biogenic Content	23.2.2017																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
1	Specify Measurand	Analyte measured: Concentration range: 25,4 - 100 Bio-% Matrix: Gasoline Analysis method: LSC Additional information: Original Method (separate blanks)																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Number of control samples: 32 Average concentration: 97,823265 Bio-% Standard deviation, s_{Rw} : 0,75 % B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 25 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 29,075053 - 98,898375 Bio-% Standard deviation estimate from range, s_r : 0,77 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 1,07 \%$																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 26 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th></tr><tr><td>Certified concetration, $c_{ref\ i}$</td><td>39,7 Bio-%</td><td>39,7 Bio-%</td><td>39,7 Bio-%</td><td>60,9 Bio-%</td><td>60,9 Bio-%</td><td>60,9 Bio-%</td><td>100,3 Bio-%</td><td>100,6 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>1,61 %</td><td>1,61 %</td><td>1,61 %</td><td>1,05 %</td><td>1,05 %</td><td>1,05 %</td><td>0,64 %</td><td>0,63 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>37,756 Bio-%</td><td>37,813 Bio-%</td><td>38,191 Bio-%</td><td>58,446 Bio-%</td><td>58,449 Bio-%</td><td>58,726 Bio-%</td><td>96,531 Bio-%</td><td>96,826 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-4,90 %</td><td>-4,75 %</td><td>-3,80 %</td><td>-4,03 %</td><td>-4,02 %</td><td>-3,57 %</td><td>-3,76 %</td><td>-3,75 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th><th>15</th><th>16</th></tr><tr><td>Certified concetration, $c_{ref\ i}$</td><td>99,8 Bio-%</td><td>100,9 Bio-%</td><td>100,9 Bio-%</td><td>100,3 Bio-%</td><td>100,6 Bio-%</td><td>100,3 Bio-%</td><td>99,8 Bio-%</td><td>100,6 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,64 %</td><td>0,63 %</td><td>0,63 %</td><td>0,64 %</td><td>0,63 %</td><td>0,64 %</td><td>0,64 %</td><td>0,63 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>96,994 Bio-%</td><td>97,35 Bio-%</td><td>97,361 Bio-%</td><td>97,484 Bio-%</td><td>97,484 Bio-%</td><td>97,798 Bio-%</td><td>97,859 Bio-%</td><td>97,873 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-2,81 %</td><td>-3,52 %</td><td>-3,51 %</td><td>-2,81 %</td><td>-3,10 %</td><td>-2,49 %</td><td>-1,94 %</td><td>-2,71 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>17</th><th>18</th><th>19</th><th>20</th><th>21</th><th>22</th><th>23</th><th>24</th></tr><tr><td>Certified concetration, $c_{ref\ i}$</td><td>100,6 Bio-%</td><td>100,3 Bio-%</td><td>100,9 Bio-%</td><td>99,8 Bio-%</td><td>99,8 Bio-%</td><td>100,9 Bio-%</td><td>100,6 Bio-%</td><td>100,6 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,63 %</td><td>0,64 %</td><td>0,63 %</td><td>0,64 %</td><td>0,64 %</td><td>0,63 %</td><td>0,63 %</td><td>0,63 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>97,992 Bio-%</td><td>98,069 Bio-%</td><td>98,098 Bio-%</td><td>98,14 Bio-%</td><td>98,4 Bio-%</td><td>98,595 Bio-%</td><td>98,828 Bio-%</td><td>98,891 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-2,59 %</td><td>-2,22 %</td><td>-2,78 %</td><td>-1,66 %</td><td>-1,40 %</td><td>-2,28 %</td><td>-1,76 %</td><td>-1,70 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>25</th><th>26</th></tr><tr><td>Certified concetration, $c_{ref\ i}$</td><td>100,6 Bio-%</td><td>100,6 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,63 %</td><td>0,63 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>98,969 Bio-%</td><td>99,218 Bio-%</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,75 %</td><td>0,75 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-1,62 %</td><td>-1,37 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td></tr></table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,79 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 3,05 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 3,15 \%$		i	1	2	3	4	5	6	7	8	Certified concetration, $c_{ref\ i}$	39,7 Bio-%	39,7 Bio-%	39,7 Bio-%	60,9 Bio-%	60,9 Bio-%	60,9 Bio-%	100,3 Bio-%	100,6 Bio-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	1,61 %	1,61 %	1,61 %	1,05 %	1,05 %	1,05 %	0,64 %	0,63 %	Measured concentration, c_i	37,756 Bio-%	37,813 Bio-%	38,191 Bio-%	58,446 Bio-%	58,449 Bio-%	58,726 Bio-%	96,531 Bio-%	96,826 Bio-%	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-4,90 %	-4,75 %	-3,80 %	-4,03 %	-4,02 %	-3,57 %	-3,76 %	-3,75 %	Period of measurements	-	-	-	-	-	-	-	-	Matrix									Additional information									i	9	10	11	12	13	14	15	16	Certified concetration, $c_{ref\ i}$	99,8 Bio-%	100,9 Bio-%	100,9 Bio-%	100,3 Bio-%	100,6 Bio-%	100,3 Bio-%	99,8 Bio-%	100,6 Bio-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,64 %	0,63 %	0,63 %	0,64 %	0,63 %	0,64 %	0,64 %	0,63 %	Measured concentration, c_i	96,994 Bio-%	97,35 Bio-%	97,361 Bio-%	97,484 Bio-%	97,484 Bio-%	97,798 Bio-%	97,859 Bio-%	97,873 Bio-%	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-2,81 %	-3,52 %	-3,51 %	-2,81 %	-3,10 %	-2,49 %	-1,94 %	-2,71 %	Period of measurements	-	-	-	-	-	-	-	-	Matrix									Additional information									i	17	18	19	20	21	22	23	24	Certified concetration, $c_{ref\ i}$	100,6 Bio-%	100,3 Bio-%	100,9 Bio-%	99,8 Bio-%	99,8 Bio-%	100,9 Bio-%	100,6 Bio-%	100,6 Bio-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,63 %	0,64 %	0,63 %	0,64 %	0,64 %	0,63 %	0,63 %	0,63 %	Measured concentration, c_i	97,992 Bio-%	98,069 Bio-%	98,098 Bio-%	98,14 Bio-%	98,4 Bio-%	98,595 Bio-%	98,828 Bio-%	98,891 Bio-%	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-2,59 %	-2,22 %	-2,78 %	-1,66 %	-1,40 %	-2,28 %	-1,76 %	-1,70 %	Period of measurements	-	-	-	-	-	-	-	-	Matrix									Additional information									i	25	26	Certified concetration, $c_{ref\ i}$	100,6 Bio-%	100,6 Bio-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,63 %	0,63 %	Measured concentration, c_i	98,969 Bio-%	99,218 Bio-%	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,75 %	0,75 %	Number of Measurements, n_i	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-1,62 %	-1,37 %	Period of measurements	-	-	Matrix			Additional information		
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Certified concetration, $c_{ref\ i}$	39,7 Bio-%	39,7 Bio-%	39,7 Bio-%	60,9 Bio-%	60,9 Bio-%	60,9 Bio-%	100,3 Bio-%	100,6 Bio-%																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	1,61 %	1,61 %	1,61 %	1,05 %	1,05 %	1,05 %	0,64 %	0,63 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Measured concentration, c_i	37,756 Bio-%	37,813 Bio-%	38,191 Bio-%	58,446 Bio-%	58,449 Bio-%	58,726 Bio-%	96,531 Bio-%	96,826 Bio-%																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-4,90 %	-4,75 %	-3,80 %	-4,03 %	-4,02 %	-3,57 %	-3,76 %	-3,75 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Period of measurements	-	-	-	-	-	-	-	-																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Additional information																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
i	9	10	11	12	13	14	15	16																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Certified concetration, $c_{ref\ i}$	99,8 Bio-%	100,9 Bio-%	100,9 Bio-%	100,3 Bio-%	100,6 Bio-%	100,3 Bio-%	99,8 Bio-%	100,6 Bio-%																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,64 %	0,63 %	0,63 %	0,64 %	0,63 %	0,64 %	0,64 %	0,63 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Measured concentration, c_i	96,994 Bio-%	97,35 Bio-%	97,361 Bio-%	97,484 Bio-%	97,484 Bio-%	97,798 Bio-%	97,859 Bio-%	97,873 Bio-%																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-2,81 %	-3,52 %	-3,51 %	-2,81 %	-3,10 %	-2,49 %	-1,94 %	-2,71 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Period of measurements	-	-	-	-	-	-	-	-																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Additional information																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
i	17	18	19	20	21	22	23	24																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Certified concetration, $c_{ref\ i}$	100,6 Bio-%	100,3 Bio-%	100,9 Bio-%	99,8 Bio-%	99,8 Bio-%	100,9 Bio-%	100,6 Bio-%	100,6 Bio-%																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,63 %	0,64 %	0,63 %	0,64 %	0,64 %	0,63 %	0,63 %	0,63 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Measured concentration, c_i	97,992 Bio-%	98,069 Bio-%	98,098 Bio-%	98,14 Bio-%	98,4 Bio-%	98,595 Bio-%	98,828 Bio-%	98,891 Bio-%																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-2,59 %	-2,22 %	-2,78 %	-1,66 %	-1,40 %	-2,28 %	-1,76 %	-1,70 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Period of measurements	-	-	-	-	-	-	-	-																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Additional information																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
i	25	26																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
Certified concetration, $c_{ref\ i}$	100,6 Bio-%	100,6 Bio-%																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,63 %	0,63 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
Measured concentration, c_i	98,969 Bio-%	99,218 Bio-%																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,75 %	0,75 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
Number of Measurements, n_i	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-1,62 %	-1,37 %																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
Period of measurements	-	-																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Additional information																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 1,07 \%$ $u(bias) = 3,15 \%$																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 3,33 \%$																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 7 \%$																																																																																																																																																																																																																																																																																																													

23.2.2017

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name Biogenic Content
Analyte measured
Matrix Gasoline
Analysis method LSC
Additional
information Original Method (separate blanks)

Estimated measurement uncertainties

Concentration range (Bio-%)	Reproducibility method	u (Rw)	Bias method	u (bias)	Combined uncertainty	Expanded uncertainty
1-25,3	Control sample and routine sample replicates	0,36 Bio-%	Certified reference material / Control Sample	0,73 Bio-%	0,81 Bio-%	2 Bio-%
25,4-100	Control sample and routine sample replicates	1,07 %	Certified reference material / Control Sample	3,15 %	3,33 %	7 %

Raportti 3. Tulokset MUKitista.