

Helena Knutas

# Rikkivetyanalysaattorin käyttöönotto ja validointi sekä menetelmän kehitys

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioalan tutkinto-ohjelma

Opinnäytetyö

8.11.2018

Tekijä Otsikko  Sivumäärä Aika	Helena Knutas Rikkivetyanalyysointimenetelmän käyttöönnotto ja validointi sekä menetelmän kehitys  36 sivua + 1 liite 26.11.2018
Tutkinto	Laboratorioanalytiikka (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioalan tutkinto-ohjelma
Ohjaajat	Tiimivetäjä Jouni Meriläinen Yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Opinnäytetyö suoritettiin Nesteen Porvoon Jalostamolla Tutkimus- ja kehitysyksikössä. Työn tarkoitus oli ottaa käyttöön ja validoida Seta Analytysin valmistama SA4000-3 rikkivetyanalyysointimenetelmä raakaöljynäytteille. Lisäksi oli tarkoitus kehittää aikaisemmin raskaammille näytteille käytössä ollut menetelmä paremmin raakaöljylle soveltuvaksi.</p> <p>Raakaöljyn haastavan käsiteltävyyden ja rikkivedyn haihtuvuuden takia työn alussa pyrittiin valmistamaan näyte, jolla laitteen mittausherkkyyttä voitaisiin tutkia. Päädyttiin valitsemaan näytteiksi tavallisia raakaöljynäytteitä, joiden näytteenotto suoritettiin itse, sekä CRUDE-GAS-näytteitä, joissa tavalliseen raakaöljyyn kuplitettiin rikkivetyä.</p> <p>Näytteitä analysoitiin vanhalla UOP163-titrausmenetelmällä sekä uudella ASTM D7621-menetelmällä rinnakkain, ja vertailtiin tuloksia. Tulokset eivät eronneet toisistaan 95 % luottamustasolla. Uudelle menetelmälle laskettiin myös määritysrajat sekä toistettavuus.</p> <p>Menetelmää muutettiin paremmin soveltuvaksi raakaöljylle näytteenkäsittelyn osalta vaihtamalla käytetty ohennusöljy ohuempaan ja lisäämällä suositusnäytteen käsittely- ja mittauslämpötilasta. Lisäksi näytteiden kestävyttä analysoitiin mittaamalla samasta laivastinotäytteenäytteestä pitkillä ajanjaksoilla, ja seuraamalla pitoisuuden muutosta. Todettiin pitoisuuden putoavan radikaalisti ensimmäisten tuntien aikana, ja suositeltiin näytettä ei mitattaisi säilytyksen jälkeen. Raakaöljyn näytteenottoon suositeltiin neulaa ja ruiskua.</p> <p>Laitteet ja ehdotetut muutokset menetelmään otettiin käyttöön laboratoriossa.</p>	
Avainsanat	Rikkivety, rikkivetyanalyysointimenetelmä, rikkivetytitraus, raakaöljy, ASTM D7621, UOP163

Author Title	Helena Knutas The Introduction and Validation of a Hydrogen Sulfide Analyzer and Development of a Method
Number of Pages Date	36 pages + 1 appendix 26 November 2018
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Jouni Meriläinen, Team Leader Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>The study was carried out at Neste Oil refinery with the Research and Development Unit. The purpose was to put a Seta-analytics hydrogen sulfide analyser unit SA4000-3 into service and validate it. Development of the method was also carried out, aiming for method to better suit crude oils samples instead of the previously used heavier oil products.</p> <p>Because of the challenging nature of crude oil and easy evaporation of hydrogen sulfide, the goal at first was to prepare a stable sample which would enable the research of device parameters. After rigorous testing it was decided that normal crude oil and CRUDEGAS-samples were to be used. The sampling of crude oil was done by the same person who analysed the samples, and CRUDEGAS-samples were made by bubbling hydrogen sulfide to regular crude oil.</p> <p>Samples were analysed with the previously used UOP163-titration method and the new ASTM D7621 analyser method side by side, and the results were compared. The results did not differ significantly, and the detection limit and repeatability for ASTM D7621 was also calculated.</p> <p>The method was developed to suit crude oil better by changing the dilution oil to one with lower viscosity and adding a recommendation to keep the temperature of the sample stable. A syringe with a needle was also recommended for sample injection.</p> <p>The analyser and suggested modifications to the method are currently in use.</p>	
Keywords	Hydrogen sulfide, Hydrogen Sulfide Analyzer, Hydrogen Sulfide titration, Crude Oil, ASTM D7621, UOP163

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teoria	1
2.1	Rikkivety	1
2.2	Näytematriisit	3
2.3	ASTM7621-standardi	4
2.4	SA4000-3-rikkivetyanalysaattori	5
2.5	Rikkivetytitraus	8
2.6	Analyysin hinta	10
3	Työn suoritus	10
3.1	Välineet ja reagenssit	10
3.1.1	Laitteet	11
3.1.2	Reagenssit	11
3.2	Näytteet	11
3.3	Laitteen käyttöönotto ja validointi	14
3.3.1	Määritysraja	14
3.3.2	Toistettavuus	14
3.3.3	Oikeellisuus ja spesifisyys	16
3.4	Menetelmän kehitys	17
3.4.1	Näytteenkäsittely	18
3.4.2	Analyysi SA4000-3-laitteella	20
3.4.3	Näytteen kestävyys	21
4	Tulokset	22
4.1	Määritysraja	22
4.2	Toistettavuus	23
4.3	Oikeellisuus ja spesifisyys	27
4.4	Näytteen kestävyys	29
4.5	Menetelmän kehitys	32
5	Tulkinta	35
6	Lähteet	36

Liitteet

Liite 1. Kaikki tulokset

## Lyhenteet

API	American Petroleum Institute. API-asteella kuvataan raakaöljyn tiheyttä.
CRUDEGAS	Näyte jossa raakaöljyyn on lisätty rikkivetyä kuplittamalla kaasua sen läpi
CRUDESHIP	Ensimmäinen laivasta haettu näytesarja
CRUDESHIPX	Toinen laivasta haettu näytesarja
VPP	Vapor Phase Processor. Rikkivetyanalysaattorin lisäyksikkö joka poistaa näytteestä epäpuhtauksia.

## 1 Johdanto

Työn tarkoituksena oli ottaa käyttöön ja validoida uusi SetaAnalyticsin SA4000-3 rikkivedyn analysointilaitte Nesteen jalostamon laadunvalvontalaboratoriossa. Käyttöönoton yhteydessä oli tarkoitus myös tutkia käytössä olevan menetelmän toimivuutta raakaöljyille, muokata sitä tarpeen mukaan ja muodostaa toimintaohje kyseiselle laitteelle raakaöljyjen mittaamiseen. Työ suoritettiin toimeksiantajan eli Nesteen tiloissa Porvoon öljynjalostamolla.

Laitteella mitataan rikkivetyä nestemäisistä näytteistä, ja menetelmä ASTM D 7621 on tarkoitettu keskiluokan tisleille sekä raakaöljyille liitteen X1 mukaan. Rikkivetyä määritetään nestemäisistä hiilivedyistä prosessiturvallisuuden takaamiseksi ja tuotteen sekä tuotannon poikkeamien välttämiseksi.

Laboratoriossa oli aiemmin ollut käytössä sama laite ilman ulkoista näytetelinettä. Tällä oli analysoitu prosessin keskiraskaita välituotteita, mutta nyt käyttöönotettavalla laitteella oli tarkoitus analysoida kevyempiä näytematriiseja, painotuksena raakaöljy.

## 2 Teoria

### 2.1 Rikkivety

Rikkivety on väritön, huoneenlämpötilassa hieman ilmaa tiheämpi kaasu, joka on ihmiselle myrkyllinen. Haitallisuutensa lisäksi se muodostaa ilman kanssa seoksen, joka on ulkona syttymisherkkä ja saattaa sisätiloissa räjähtää. Sen tunnistaa pienempinä pitoisuuksina mädäntyneen kananmunan hajusta, mutta ihmisen hajuisti turtuu siihen pitoisuuksien kasvaessa yli 100 ppm, eikä rikkivedyn hajua enää suurissa pitoisuuksissa tunnista. [1.]

Altistuminen jo pienille pitoisuuksille rikkivetyä aiheuttaa oireita varsinkin herkillä limakalvoilla ja hengitysteissä, ja suuret pitoisuudet tappavat välittömästi. Pitkäaikaisen altistumisen haittavaikutukset ovat vielä kiistanalaisia, mutta toistuva altistuminen saattaa aiheuttaa ihmiselle yliherkkyytilan, jonka takia jo pienetkin, alle 2 ppm:n pitoisuudet,

aiheuttavat oireita. Tarkemmat terveysvaikutukset on esitetty taulukossa 1 rikkivedyn pitoisuuden mukaan.

Taulukko 1 Rikkivedyn haittavaikutukset ihmiselle pitoisuuden mukaan [1]

Pitoisuus (ppm)	Haittavaikutukset ihmiselle
10-20	Limakalvojen ärsytys, side- ja sarveiskalvojen punoitus
50-100	Polttava kipu, kyynelvuoto sekä näön sumeneminen. Altistumisen jatkuessa yskä, käheys, hengenahdistus sekä vetinen vuoto nenästä.
100-150	<b>Hajuaistin lamaantuminen</b>
100-500	Voimakas ärsytys, päänsärky, huimaus, pahoinvointi, heikkous ja sekavuus.
500	5 min: vakavia hermostollisia oireita, tajuttomuus 30 min: Hengitysteiden lamaantuminen ja kuolema
yli 1000	Välitön tajuttomuus, hengitysteiden lamaantuminen ja kuolema

Rikkivety on myös ympäristölle vaarallinen, sillä se on vesiliöille myrkyllinen, ja reagoi ilman vapaiden happiradikaalien kanssa muodostaen sulfaattia sekä myrkyllistä rikkioksidia. Maahan lähinnä sateen mukana päätynyt rikkivety saattaa myös kulkeutua pohjaveteen tai hajota alkuainerikiksi.

Öljynjalostuksen kannalta rikkivety on haastava yhdiste. Sitä esiintyy raakaöljyssä luontaisesti vaihtelevia määriä, riippuen öljyn laadusta ja sen alkuperästä. Raakaöljyvarantojen supistuessa joudutaan ottamaan käyttöön entistä huonolaatuisempia lähteitä, mikä tarkoittaa myös rikkivetypitoisuuden nousua. Luontaisen esiintymän lisäksi rikkivetyä muodostuu raakaöljyyn ja sen prosessituotteisiin rikkiyhdisteiden krakkautuessa eli pitkien rikkiä sisältävien hiilivetyketjujen pilkkoutuessa. Tätä krakkautumista aiheuttavat korkeat lämpötilat, jonka johdosta valtaosa rikkivedyn muodostumisesta tapahtuu öljynjalostusprosessin aikana, mutta pienempiä määriä muodostuu jo huoneenlämpötilassakin. Rikkivedyn määrä analysoitavissa tuotteissa on siis monen tekijän summa, joka riippuu raakaöljyn alkuperäisen rikkivetypitoisuuden lisäksi sen muista komponenteista, säilytysolosuhteista sekä jalostusprosessista. [2.]

Pyrkimys luonnolle aiheutuvien vaikutusten minimoimiseen yhdessä jatkuvasti kiristyvien päästörajoitusten kanssa vaativat öljyn käsittelyssä jatkuvaa rikki- ja rikkivetypitoisuuksien seuranta. Rikkivetyä sisältäviä tuotteita polttaessa syntyy rikkioksidia eli SOX-



päästöjä, jotka ovat ikävän hajunsa lisäksi haitallisia ympäristölle. Rikkivetypitoisuuksien seuranta sekä raakaöljyssä että jalostusprosessin välituotteissa antaa tärkeää tietoa siitä minkälaisia toimenpiteitä on tehtävä missäkin prosessin vaiheessa, jotta vältetään rikkipäästöjen vapautuminen ympäristöön. Ympäristövaikutusten lisäksi rikkivety on otettava huomioon myös prosessiturvallisuuden kannalta. Alhaisen kiehumispisteensä takia rikkivety liikkuu neste- ja kaasufaasin välillä, mikä johtaa siihen että jo muutama ppm rikkivetyä nestefaasissa voi otollisissa olosuhteissa kaasuuntua vaaralliseksi pitoisuudeksi kaasutilaan. [2.]

Vaarallisuutensa lisäksi rikkivety aiheuttaa haasteita myös öljynjalostusprosessissa. Se liukenee helposti varsinkin emäksiseen veteen muodostaen bisulfidi-ionin joka aiheuttaa korroosiota hiiliteräksessä, ja tästä muodostuva rautasulfidi kiinnittyy säiliön ja linjojen seinämille toimien katodina pistesyöpymiselle. Merellisessä ilmastossa säilöt altistuvat lisäksi normaalin tyhjentämisen aikana hapelle ja suolavedelle, jotka yhdessä rikkivedyn kanssa aiheuttavat erittäin voimakkaasti korroosiota. Linjastoille ja säiliöille aiheuttamansa vahingon lisäksi rikkivety tuottaa ongelmia asiakkaille myytävien tuotteiden kanssa, sillä vaikka rikkivety itsessään on harvoin yksi analysoitavista ominaisuuksista, se vaikuttaa tuloksiin muissa analyyseissä aiheuttaen lisäkustannuksia. [2.]

## 2.2 Näytematriisit

Pääasiallisena näytematriisina oli tarkoitus tutkia raakaöljyä, jonka analysointia varten tässä työssä testattu laite oli hankittu.

Raakaöljy on öljynjalostusprosessin raaka-aine, joka koostuu lähinnä eripituisista hiilivedytetuista. Näiden suhde vaihtelee voimakkaasti raakaöljystä riippuen, mutta pääasiallinen koostumus muodostuu aina parafiinista, sykloalkeeneista ja aromaattisista hiilivedytetuista. Näiden lisäksi raakaöljyssä on vaihteleva määrä muita alkuaineita kuten typpeä, happea, metalleita sekä rikkiä. Näistä huomionarvoisin on rikki, joka muodostaa yhden kulmakiven raakaöljyn laadun määrittämisessä.

Raakaöljyn laadun määrittävät kaksi eri perustekijää – sen tiheys ja rikkipitoisuus. Mitä kevyempää ja vähärikkisempää raakaöljy on, sitä parempilaatuista ja kalliimpaa se on. Tiheyttä kuvataan API-asteella, joka perustuu öljyn tiheyteen 15,6 asteen lämpötilassa. Mitä kevyempää raakaöljy on, sitä korkeampi on sen API-aste. Rikkipitoisuuden mukaan

raakaöljyt luokitellaan useimmiten kahteen luokkaan: vähärikkinen (alle 0,5 %) ja runsasrikkinen (yli 0,5 %). [3.] Raakaöljyn laatu riippuu paljolti sen alkuperästä, esimerkiksi venäläinen raakaöljy on yleisesti ottaen raskaampaa runsasrikkisempää kuin Pohjanmerestä tai Yhdysvalloista porattu.

Raakaöljystä jalostettujen tuotteiden arvoa kuvataan jalostusmarginaalilla, eli jalostustuotteen hinnalla raakaöljyyn verrattuna. Raakaöljyn keskitisleillä eli petrolilla, kevyellä polttoöljyllä ja dieselöljyllä on paras jalostusmarginaali, joten ne ovat rahallisesti kannattavin osa raakaöljystä. Hyvälaatuisessa, kevyessä raakaöljyssä keskitisleiden osuus on suuri ja siitä saadaan kannattavia tuotteita verrattain vähäisellä prosessoinnilla. Huonolaatuinen, raskaampi raakaöljy sisältää vähemmän kannattavia keskitisleitä ja vaatii jalostamolta enemmän prosessointia. Nykyajan vaatimukset rikkittömistä tuotteista vaativat myös enemmän rikinpoistoa huonolaatuisemmasta raakaöljystä.

### 2.3 ASTM7621-standardi

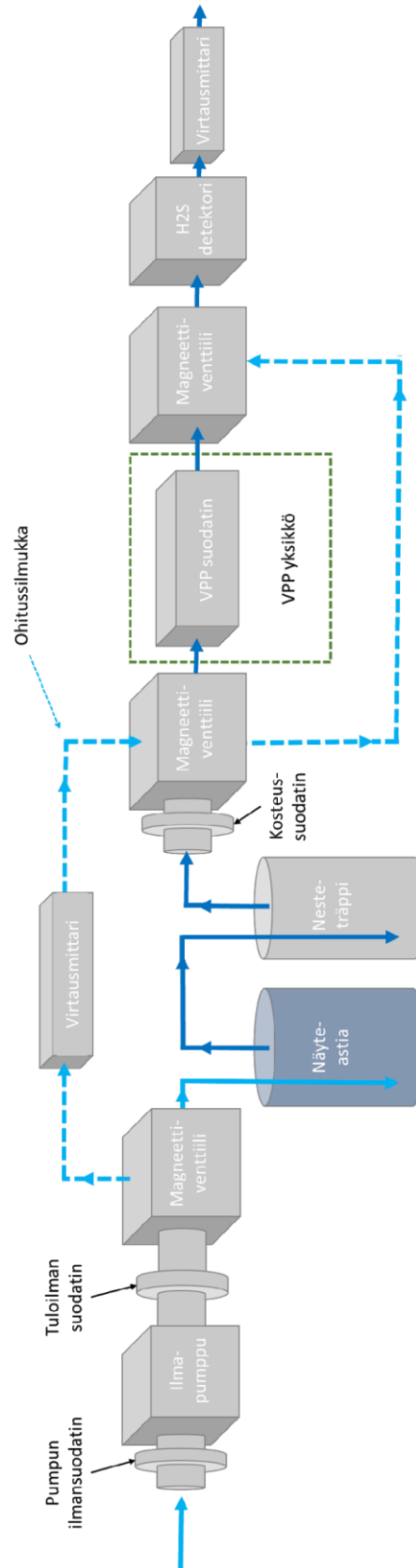
Rikkivedyn analysointi standardin ASTM7621 mukaan perustuu näytteen läpi kuplitettavaan kaasuun, joka johdetaan rikkivetyselektiiviselle detektorille ja sen vaste mitataan. Standardin viimeisimmän päivityksen hetkellä ainoa tähän käyttöön soveltuva laite oli Stanhope-Setan valmistama SA400 -3-rikkivetyanalysaattori.

Standardissa erotellaan menettelytavat A ja B, joissa on erona VPP-yksikön käyttö. Menetelmä B kuvaa laitteen käyttöä ilman VPP-yksikköä, kun taas menetelmä A poistaa häiritseviä yhdisteitä kuten merkaptaneja ja alkyylisulfideja VPP-yksikön avulla. Menetelmä B ei sovellu näytteille, jotka sisältävät näitä häiritseviä yhdisteitä sillä ne aiheuttavat epätodellisen korkeita tuloksia. Standardin liitteessä X1 kuvataan menetelmän modifikaatiota raakaöljylle, ja se on identtinen menetelmään A verrattuna muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta. Suurin muutos on näyteastian paikalla, sillä mikäli näytteen viskositeetti on alle  $10 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ , mitataan se ulkoisessa näytetelineessä. Lisäksi näytemäärä poikkeavat hieman proseduuri A:sta ja näytteen siirron sekä punnitsemisen merkitystä on painotettu. Raakaöljyjen mittaamiseen on laskettu myös omat toistettavuutensa. Pitoisuusalueella 0-150 mg/kg toistettavuus on standardin mukaan 12 mg/kg ja pienemmillä 0-50 mg/kg pitoisuuksilla 5 mg/kg. Tässä työssä näytteiden mittaamiseen käytettiin liitteen X1 mukaista menettelytapaa.

Matka näytteenotto paikalta analyysiastiaan vaikuttaa valtavasti analyysin tulokseen. Standardissa on kiinnitetty erityistä huomiota siihen, kuinka näyte tulee ottaa ja miten sitä tulee käsitellä ennen analyysiä. Näytteenotossa noudatetaan ASTM D4057-standardia, ja näytteen kosketus ilman kanssa minimoidaan. Näyteastian tulee olla tilavuudeltaan vähintään 500 ml, ja sen korkin on oltava ilmatiivis. Sopivia materiaaleja ovat lasi ja rikkivetyinerkki metalli, ja suuaukosta on pystyttävä ottamaan näyte pipetillä tai kertakäyttöruiskulla. Täyttöasteen tulee olla noin 95 %, ja näyteastia on suljettava välittömästi näytteenoton jälkeen. Analysointi tulee tehdä mahdollisimman pian näytteenotosta, ja mikäli rikkivetyanalyysille ei ole mahdollista ottaa omaa näytettä, tulee sen olla ensimmäinen astiasta tehty analyysi. [6, s. 3.]

#### 2.4 SA4000-3-rikkivetyanalysaattori

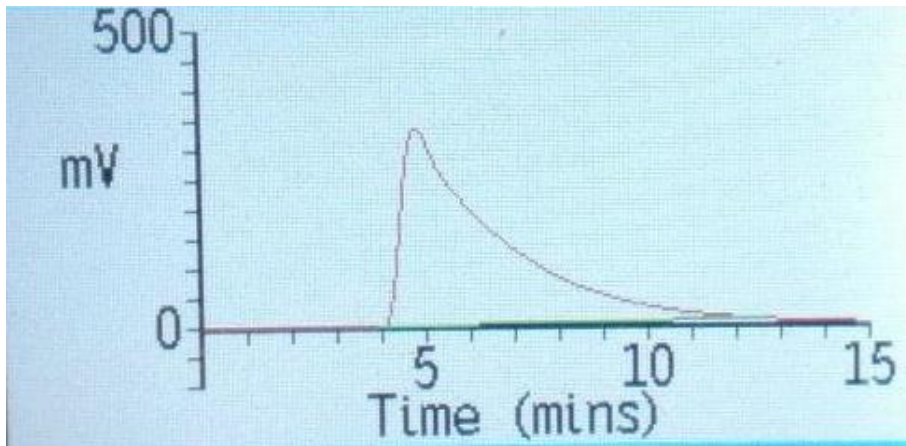
Stanhope-Setan valmistaman rikkivetyanalysaattorin toimintaperiaate perustuu rikkivedyn alhaiseen kiehumispisteeseen, jonka ansiosta se kaasuuntuu erittäin helposti. Rikkivetynäytettä sekoitetaan sen pitoisuuden mukainen määrä puhtaaseen perusöljyyn ja sen läpi kuplitetaan ilmaa, joka kerää sekä näytteessä että kaasutilassa olevan rikkivedyn. Tämä kaasu johdetaan kosteutta poistavien suodattimien läpi VPP-yksikköön, joka poistaa tai viivästyttää määritystä häiritseviä yhdisteitä kuten merkaptaneja. VPP-yksikön jälkeen näyte johdetaan elektrokemialliselle rikkivetyselektiiviselle sensorille, joka antaa rikkivedylle vasteen millivolteina. Näytekaasua johdetaan sensorille 15 minuuttia ja sen virtausta mitataan samalla massavirtamittarilla. Näytteen painon ja sensorin antaman vastaan perusteella laite laskee rikkivetypitoisuuden alkuperäisessä nestemäisessä näytteessä ja ilmoittaa tuloksen mg/kg. [4, s. 8.] Laitteen komponentit on kuvattu yksinkertaistettuna kuvassa 1.



Kuva 1 H<sub>2</sub>S-analysaattorin toiminta yksinkertaistettuna

Rikkivety tarttuu herkästi nesteeseen, joten laitteessa on kosteuden minimoiseksi kosteudensuodattimia sekä ilman sisäänotossa että nestekeräimen jälkeen. Suodatin värjäytyy kosketuksissa veden kanssa, ja niitä vaihdetaan aina tarpeen mukaan. Laitteiston tiivyyttä seurataan painemittarilla jokaisen mittauksen yhteydessä.

Määrittelyn alussa on kolmen minuutin tasausaika, jonka jälkeen ilmaa johdetaan näytteen läpi tasaisella paineella 12 minuuttia. Näytteestä irtoaa alussa enemmän rikkivetyä, jonka jälkeen näytteen pitoisuuden laskiessa myös irtoavan rikkivedyn määrä laskee. Näytteestä piirretty kuvaaja on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2 H<sub>2</sub>S-analysaattorin piirtämä kuvaaja

Laitteesta julkaistiin ensin malli ilman VPP-yksikköä ja tällä kokeiltiin Nesteelläkin analysoida raakaöljyä ja prosessin välituotteita. Välittömästi havaittiin tulosten poikkeavan huomattavasti trendistä ja rikkivetydetektorin vasteen laskevan jo testimäärittelyiden aikana. Tämän todettiin johtuvan lähinnä merkaptaanien aiheuttamasta häiriöstä määrittelyseen, ja pian laitteelle julkaistiinkin VPP-yksikkö, jonka tarkoitus on viivästyttää näiden pääsyä detektorille. VPP-yksikössä on kertakäyttöinen patruuna, joka jäähdetetään -20 asteeseen ja näytekaasu johdetaan sen läpi detektorille. Kylmän patruunan on tarkoitus päästää läpi rikkivety, jonka kiehumispiste on -60 astetta, mutta pysäyttää merkaptaaniyhdisteet, joiden kiehumispiste on korkeampi.

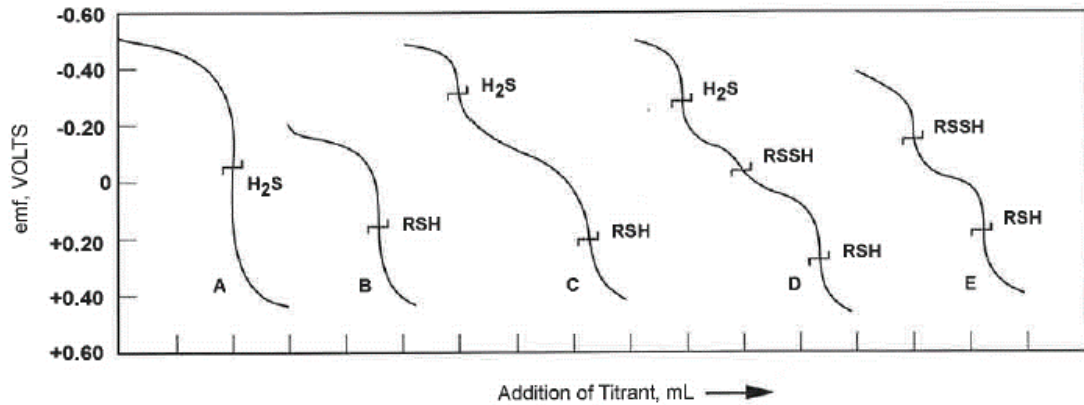
Laitteesta tulee tarkastaa kosteussuodattimet sekä nestekeräin ennen jokaisen määrittelyn alkua, ja ne on vaihdettava mikäli niissä on silminnähden havaittavaa kosteutta

tai värjäytymiä. Tuloilman suodatin on vaihdettava kolmen kuukauden välein tai aikaisemmin, mikäli siinä on havaittavissa värjäytymää. Ilmavirtausta ja rikkivetydetektorin toimintaa kalibroidaan 30 päivän välein, ja laite muistuttaa kalibroinnin tarpeesta. Ilmavirtauksen määrä kalibroidaan soveltuvalla ilmavirtamittarilla 375 ml/min  $\pm$  55 ml/min virtaukseen. Rikkivetydetektori kalibroidaan 25 ppm rikkivetykaasulla, jota syötetään detektorille VPP-yksikön läpi. Detektorin antama vaste sekä puhtaalle ilmalle että rikkivetykaasulle tallennetaan, ja laite kalibroidaan niiden mukaan. Tämän jälkeen varmistetaan että rikkivetykaasun antama vaste poikkeaa korkeintaan 10 % sen sertifioidusta pitoisuudesta. VPP-yksikön kammion lämpötila tulee verifioida vähintään 6 kk:n välein, ja sen on oltava  $-20\text{ °C} \pm 2,0\text{ °C}$ . [6, s. 4.]

## 2.5 Rikkivetytitraus

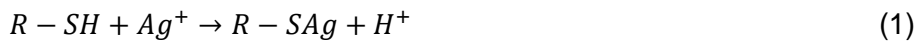
Tässä työssä käytetty raakaöljynäytteiden rikkivetytitraus perustuu UOP 163 -standardiin, jossa näytteestä määritetään potentiometrisesti titraamalla sekä rikkivety että merkaptaanirikki. Näyte punnitaan 2-propanoliiniin, joka sisältää pienen määrän ammoniakkaa, ja titrataan potentiometrisesti alkoholisella hopeanitraatilla käyttäen hopea-hopeasulfidielektrodiä ja lasista referenssielektrodiä tai yhdistelmäelektrodiä.

Vapaa rikki häiritsee määrittystä sillä se muodostaa merkaptaanin kanssa reagoiessaan polysulfideja, jotka muokkaavat titrauskäyrää. Titrauskäyrän tulkitsemiseen pätevät ohjeet sen mukaan, mitä titrattava näyte sisältää. Rikkivedyn läsnäolo tutkitaan lyijyasettaattipaperilla, ja sen mukaan päätellään titrauskäyrän tulkinta. Rikkivedyn läsnäollessa kaksipisteiseltä käyrältä tulkitaan rikkivetyä ja merkaptaanirikkiä (käyrä C), ja yksipisteiseltä käyrältä pelkästään rikkivetyä (Käyrä A). Mikäli lyijyasettaattipaperi ei indikoi rikkivetyä, tulkitaan kaksipisteiseltä käyrältä merkaptaanirikkiä ja polysulfideja (käyrä E), ja yksipisteiseltä käyrältä vain merkaptaanirikkiä (käyrä B). Kolmipisteinen titrauskäyrä tarkoittaa, että näyte sisältää rikkivedyn lisäksi sekä merkaptaanirikkiä, että polysulfideja (käyrä D). [8, s. 5.] Mahdolliset titrauskäyrät on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3 Mahdolliset titrauskäyrät rikkivedyn potentiometrisessä titrauksessa [8, s. 5]

Titratessa hopea korvaa vedyn merkaptaneissa seuraavasti [5]:



Rikkivedyssä hopea taas korvaa kaksi vetyatomia:



Tämän johdosta näytteen merkaptani- ja rikkivety määrät lasketaan seuraavien kaavojen mukaan:

$$\text{Rikkivety, rikkinä: } H_2S (\text{massa} - \text{ppm}) = 10^3 \frac{16AN}{w} \quad (3)$$

$$\text{Merkaptani, rikkinä: } R - SH (\text{massa} - \text{ppm}) = 10^3 \frac{32(B-A)N}{w} \quad (4)$$

Joissa

A = hopeanitraatin kulutus sulfidi ionin päätepisteeseen, ml

B = hopeanitraatin kulutus merkaptani-ionin päätepisteeseen, ml

N = alkoholisin hopeanitraatin ainemäärä, mol/l

16 = rikin molekyylipaino jaettuna reaktiivisten vetyjen määrällä eli kahdella

32 = rikin molekyylipaino jaettuna reaktiivisten vetyjen määrällä eli yhdellä

$10^3$  = yksikkömuunnoskerroin  $l \rightarrow ml$  ja  $g/g \rightarrow \mu g/g$

## 2.6 Analyysin hinta

Analyysin hintaan vaikuttaa valtava määrä tekijöitä, ja sitä arvioidaan eri tahoilla eri tavoin, riippuen esimerkiksi organisaatorakenteesta ja hinta-arvion tarkoituksesta. Tämän analyysin todellinen hinta koostuu käytettyjen välineiden ja analyysiin käytetyn työajan lisäksi myös lukuisista muista tekijöistä kuten laitteen ostohinnasta, varaosista, varaosien vaihtoon käytetystä ajasta, kalibroitikaasusta, kalibrointiin käytetystä ajasta, näyteastioista, niiden pesuun käytetystä ajasta ja liuottimista sekä näytteen siirtoon käytetyistä ruiskuista ja neuloista. Nämä kaikki vaikuttavat analyysin todellisen hinnan muodostumiseen, mutta jokaisen tekijän arviointi vie aikaa ja on joissain tapauksissa jopa mahdotonta. Näinollen yritykset joutuvat tahollaan miettimään, mikä on järkevä tapa arvioida analyysin hintaa, mitkä kustannukset otetaan arvioihin mukaan ja mitkä jätetään sen ulkopuolelle.

Tämän analyysin hintaa arvioidessa noudatettiin Nesteen linjaa analyysien hinta-arviossa. Arvioinnin pohjana käytettiin analyysissä laitteen puolesta vaadittavia kertakäyttöisiä välineitä, VPP-suodatinta ja perusöljyä sekä analyysiin käytetyn työajan määrää.

## 3 Työn suoritus

Työn suorituksen teki haastavaksi rikkivetynäytteiden epätasapainoisuus. Tämä oli tiedossa ennen käytännön töiden aloitusta, sillä Nesteellä on analysoitu rikkivetyä erilaisista tuotteista eri menetelmillä jo pidempään. Suunnittelussa pyrittiin huomioimaan ja varautumaan tiedossa olleisiin näytteen epävakauden aiheuttamiin haasteisiin mahdollisimman hyvin. Analysoinnin edetessä tehtiin kuitenkin paljon lisää, aikaisemmin huomioidatta jääneitä havaintoja liittyen rikkivedyn analysointiin molemmilla menetelmillä. Alkuperäistä suunnitelman suorituksessa joustettiin niin, että nämä huomiot saatiin todennettua ja asialliset kehitysehdotukset suunniteltua.

### 3.1 Välineet ja reagenssit

Oheisessa listassa mainitaan tavallisten laboratoriovälineiden lisäksi käytetyt, työhön olennaisesti vaikuttaneet laitteet ja reagenssit.



### 3.1.1 Laitteet

Työn aikana käytetyt laitteet:

$H_2S$ - analysaattori SA4000-3

VPP- yksikkö SA4015-0

Radwag AS 220/X vaaka

Metronohm 888 Titrandon titraattori

### 3.1.2 Reagenssit

Työn aikana käytetyt reagenssit:

seoskaasu rikkivety 25 ppm, typpi, UN 1956, Oy AGA Ab, erä: 107328

perusöljy Diluent oil, Seta Analytics, SA4000-004

ammoniakki 25 %, analyysilaatu, EMSURE®

tolueeni, AnalR NORMAPUR, erä: 17L224017

2-propanoli, analyysilaatu, EMSURE®, erä: K49527834 740

hopeanitratti 0,01 N 2-propanolissa, OY FF-Chemicals Ab, erä: 151117

perusöljy NV3050, Nesteen prosessituote

## 3.2 Näytteet

Työn tarkoituksena oli tutkia SA4000-03-laitteen ja ASTM D7621-menetelmän soveltuvuutta aikaisempaa keveämmille tuotteille, pääpainona raakaöljy. Tarkoitukseen soveltuvaa raakaöljyä oli kuitenkin haastavaa löytää, sillä näytteen piti olla tuore ja sisältää rikkivetyä vaihtelevissa määrin noin 0–150 mg/kg. Suurin osa käytettävissä olevista näytteistä oli vanhoja ja ne sisälsivät alle 0,2 mg/kg rikkivetyä. Lisäksi raakaöljy on hankala käsitellä, sillä sen kevyemmät osat kaasuuntuvat helposti ja keräävät nopeasti painetta ruiskussa, mikä aiheuttaa näytteen roiskumisen ruiskua käsiteltäessä. Vaikka raakaöljyn käsittelyyn oli tarkoitus määrittää mahdollisimman hyvät toimintatavat, todettiin, että laitteen parametrejä tutkiessa oikeellisimmat tulokset saavutettaisiin mahdollisimman helposti käsiteltävillä näytteillä.

Laitteen parametrien määrittämistä varten päädyttiin valmistamaan näytteitä, joilla pyrittiin simuloimaan raakaöljyä ja sen antamia tuloksia. Tämä toteutettiin ottamalla koostumukseltaan raakaöljyä muistuttava näyte, ja sekoittamalla siihen toista, rikkivetyä sisältävää näytettä. Tällä saavutettiin myös mahdollisuus kontrolloida pitoisuuksia, jotta määrityksiä voitaisiin tehdä laitteen pitoisuusalueella laajasti. Tällä agendalla valmistettiin erilaisia näytteitä, joista arvioitiin niiden käsiteltävyyttä, homogeenisuutta ja sitä kuinka hyvin niiden käyttäytyminen vastasi todellista raakaöljynäytettä. Taulukossa 2 esitetään erilaiset näytteet, niiden lyhenteet ja tiivistetty selostus niiden valmistuksesta.

Taulukko 2 Näytematriisit ja niiden taustatiedot

Nimi	Lisätiedot
REBUS1	Kanisterista 1 l näyteastioihin pulloittua raakaöljyä.
REBUS2	Kanisterista 100 ml näyteastioihin pulloittua raakaöljyä.
REBUS3	Kanisterista 1 l näyteastioihin pulloittua raakaöljyä, kanisteri sekoitettu ja siihen tehty ilmareikä pulputuksen estämiseksi.
KARPBE	Diesel-luokan prosessin välinäyte johon lisätty maksimissaan 1 tilavuus-% bensaluokan rikkivetyä sisältävää näytettä
REBUSBE	Raakaöljyä johon lisätty maksimissaan 1 tilavuus-% bensaluokan rikkivetyä sisältävää näytettä
CRUDEBE	Raakaöljyä johon lisätty maksimissaan 3 tilavuus-% bensaluokan rikkivetyä sisältävää näytettä
CRUDEGAS	Raakaöljyä johon on lisätty alle 1 tilavuus-% rikkivetyä sisältävää kaasunäytettä, sekä kuplitettu läpi rikkivetyä sisältävää kaasua.
CRUDESHP	Laivalta purkauksen yhteydessä 22.2.2018 1 l metalliseen näyteastiaan haettu raakaöljynäyte.
CRUDESHPX	Laivalta purkauksen yhteydessä 11.4.2018 1 l metalliseen näyteastiaan haettu raakaöljynäyte.

Kokeilujen jälkeen päädyttiin siihen, että kaikkein luotettavimmat tulokset antaa muokkaamaton, alkuperäinen raakaöljy. Erilaiset sekoitusnäytteet olivat epävakaita ja tulosten hajonta epätavallisen korkea. Jotta tuloksia saatiin laajemmalla pitoisuusalueella, tavallisen ”puhtaan” raakaöljyn lisäksi käytettiin myös CRUDEGAS-nimellä kulkeneita näytteitä, joissa tavalliseen, vähän rikkivetyä sisältävän raakaöljyn läpi kuplitettiin paljon rikkivetyä sisältävää kaasunäytettä, se ravistettiin ja pulloitettiin menetelmän mukaisesti 1 litran pulloihin, joista suljettiin välittömästi korkit. Näytteiden annettiin levätä hetken ennen mittausten aloittamista. Mahdollisuuksien mukaan pyrittiin kuitenkin käyttämään

tavallista raakaöljyä, jota haettiin suoraan laivasta. Näytteenotolla, -kuljetuksella ja säilytyksellä on iso vaikutus rikkivetytuloksiin, ja se haluttiin minimoida hakemalla näytteet itse. Näin varmistettiin, että näytteenottoprosessi oli menetelmän mukainen ja mahdollisimman yhtenäinen jokaiselle näytteelle.

Näytteet otettiin 1 litran peltisiin astioihin, joissa oli tiivis korkki. Näytettä valutettiin ensin noin minuutti, jonka jälkeen näyteastia täytettiin ripeästi ja korkitettiin välittömästi. Täyttö pyrittiin tekemään nopeasti jotta vältettiin ylimääräinen kosketus ilman kanssa, mutta täyttönopeus pidettiin maltillisena ilmakuplien välttämiseksi. Näytteitä otettiin 30 kpl noin 30 minuutin aikana ja ne siirrettiin kylmiöön välittömästi. Näytteenottotapa on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4 Näytteenotto laivalta ensimmäiseen kestävyyskokeeseen

Näytteenotto suoritettiin satamasta kaksi kertaa, ja vaikka molemmat kerrat pyrittiin tekemään täsmälleen samaan tapaan, oli niissä pieniä eroja. Molemmat näytesarjat ovat venäläistä, osapuilleen saman API-asteen raakaöljyä hieman eri paikoista. Ensimmäisen

näytteenotto ajoittui laivan tyhjennyksen alkupäähän, ja toinen tyhjennyksen puoliväliin. Lisäksi ensimmäisen näytteenoton aikana satoi hieman lunta, joten näyteastioihin on saattanut näytteenoton aikana päästä kosteutta, vaikka tämä minimoitiin säilyttämällä näyteastiat suuaukko alaspäin. Toisessa näytteenotossa sää oli aurinkoinen ja kuiva.

### 3.3 Laitteen käyttöönotto ja validointi

Määritys analysaattorilla suoritettiin laitteen käyttöohjeen ja menetelmän ASTM D7261 mukaisesti kuten luvussa 2.3 on kerrottu. Laite oli valmiiksi asennettu toimintakuntoon ja kalibroitu sekä testattu 25 ppm:n kalibroitukaasulla noin puoli vuotta ennen työn aloittamista. Laite kalibroitiin ja testattiin uudestaan 25 ppm:n rikkivetykaasulla ennen määrittysten aloittamista, ja todettiin detektorivasteen pysyneen hyvänä.

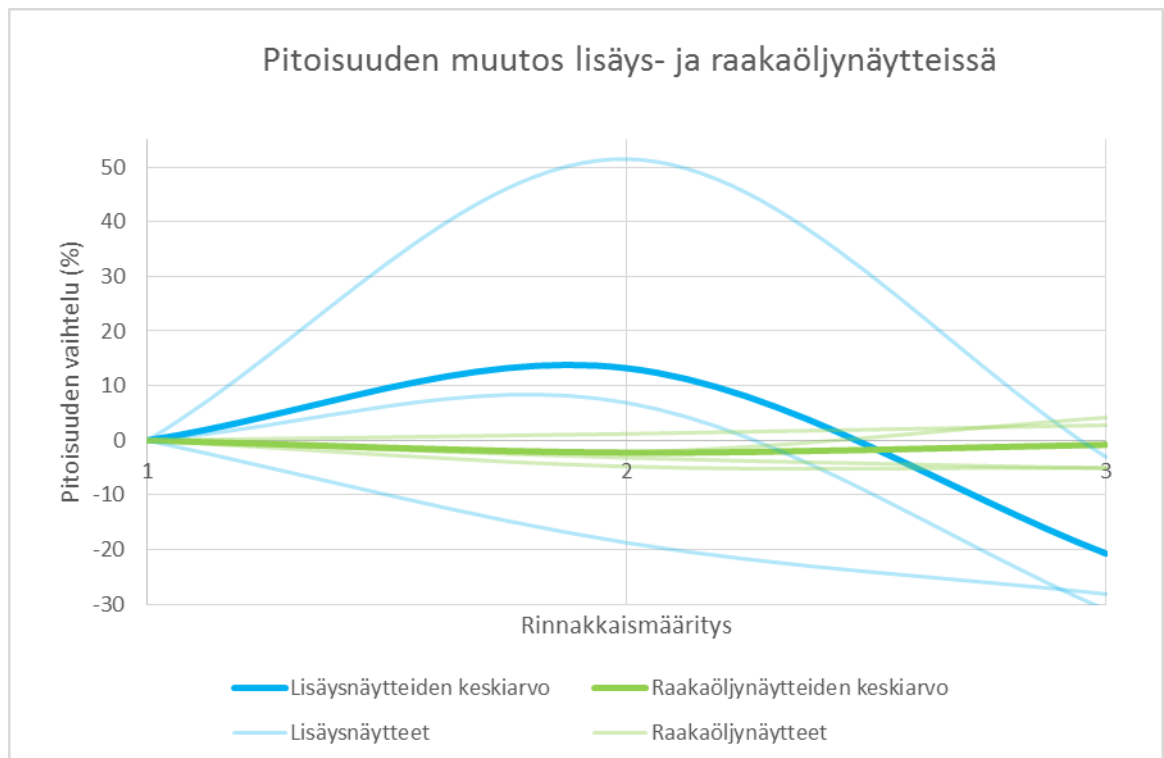
#### 3.3.1 Määritysraja

Määritysrajaa varten useista mitattiin useita pieniä rikkivetypitoisuuksia sisältäviä näytteitä. Näistä tehtiin muutama (2-5) rinnakkainen määrittys, jotta rikkivetypitoisuuden luontainen heittely saatiin minimoitua, ja jokaisesta mittaussarjasta laskettiin oma keskihajontansa, joiden avulla määrittysraja arvioitiin. Näytteiden pitoisuus pyrittiin valitsemaan mahdollisimman läheltä oletettua määrittysrajaa, jotta niiden keskihajonnasta laskettu määrittysraja olisi mahdollisimman realistinen.

#### 3.3.2 Toistettavuus

Toistettavuuden määrittämisestä suunniteltaessa oli tarkoitus määrittää toistettavuus erikseen laitteelle ja menetelmälle. Arvioitiin että laite on tarkka ja sen toistettavuus hyvä, mutta menetelmän toistettavuus taas olisi huonompi raakaöljyn haastavan luonteen vuoksi. Tämän vuoksi laitteen toistettavuuden arviointia varten haluttiin löytää näytetyyppi, jota voitaisiin mitata ulkoisella näytetelineellä ja jonka hajonta olisi pieni, jotta näytteen aiheuttama vaihtelu saataisiin minimoitua. Menetelmän toistettavuus taas mitattaisiin raakaöljynäytteillä täsmälleen liitteen X1 mukaan. Näytetyypin löytäminen laitteen toistettavuutta varten osoittautui kuitenkin rikkivedyn epävakaa luonteen takia erittäin haastavaksi.

Erilaisia näytteitä kokeillessa todettiin, että mikäli koostumukseltaan raakaöljyä muistuttavaan tuotteeseen lisättiin pieni määrä kevyempää, paljon rikkivetyä sisältävää tuotetta, se teki näytteestä epävakaa. Rikkivety ei sekoittunut näytteeseen tasaisesti, vaan perusteellisesta sekoituksesta ja tasaantumisajasta huolimatta näytteen tulokset vaihtelivat huomattavasti. Useita rinnakkaisia määryksiä tehdessä näytteen pitoisuus usein nousi ensimmäisen ja toisen määryksen välillä, ja laski seuraavassa määryksessä. Tämän pääteltiin johtuvan siitä, että rikkivety pysyi sitoutuneena lisättyyn kevyempään fraktioon, joka nousi pintaan näytteen seisoessa ja aiheutti ensimmäisissä määryksissä korkeita tuloksia. Näyteastian korkkia avatessa rikkivetyä haihtui, ja parin avauksen jälkeen näytteen pitoisuus alkoi laskea. Kuvassa 5 esitetään tutkimuksissa esiin tullut pitoisuuden muutos lisäysnäytteissä raakaöljynäytteisiin verrattuna.



Kuva 5 Pitoisuuden muutos lisäys- ja raakaöljynäytteissä rinnakkaismäärittämissä aikana

Tämän havainnon jälkeen päädyttiin siihen, että laitteen toistettavuutta ei voitu luotettavasti määrittää. Menetelmän toistettavuuteen käytettiin raakaöljynäytteitä menetelmän ASTM D 7621-16 liitteen X1 mukaisesti. Luotettavimmin oikeellisia tuloksia antoivat laivasta itse haetut raakaöljynäytteet sekä raakaöljy, johon kuplitettiin rikkivetyä. Ensimmäisenä näytteenä pyrittiin mittaamaan laivasta haettuja raakaöljynäytteitä ja toissijaisena mitattiin kuplitettua raakaöljyä pitoisuusalueen laajentamiseksi. Pitoisuuksissa

keskityttiin sille alueelle, jolle raakaöljynäytteiden tiedettiin normaalissa analysoinnissa asettuvan. Raakaöljynäytteet, joiden näytteenotto tehtiin suoraan laivasta, vaihtelivat pitoisuudeltaan 0-15 mg/kg, joka vastaa hyvin laitteelle suunniteltujen normaalinäytteiden pitoisuutta. Työssä käytetyt suuremman pitoisuuden näytteet valmistettiin kuplittamalla raakaöljyyn rikkivetyä, ja ne nimettiin tässä työssä CRUDEGAS-näytteiksi.

Toisen samanlaisen laitteen käyttöönottodokumentissa todettiin pitoisuuden laskevan huomattavasti useita rinnakkaisia tehdessä, mikä on rikkivetyä määrittäessä odotettavaa. Tämä pitoisuuden vaihtelun aiheuttama vaikutus haluttiin minimoida toistettavuutta määrittäessä, ja sen sijaan tutkia käsiteltävyyttä erikseen. Tämän takia päädyttiin mittaamaan vain muutama rinnakkainen määrittäminen ja kasvattamaan sen sijaan näytteiden määrää datan keräämiseksi.

### 3.3.3 Oikeellisuus ja spesifisyys

Ennen laitteen käyttöönottoa raakaöljyn rikkivetypitoisuutta määritettiin titraamalla menetelmän UOP163 mukaan. Jotta analysaattorin luotettavuus voitiin todeta, sen antamia tuloksia haluttiin verrata käytössä olevaan titrausmenetelmään. Huomioitavaa on, että titrausmenetelmä määrittää sekä rikkivety- että merkaptaanipitoisuuden, kun taas analysaattori määrittää pelkän rikkivetypitoisuuden. Merkaptaanit ovat analysaattorimäärittäyksessä häiritsevä tekijä, jotka aiheuttivat ennen VPP-yksikköä korkeita rikkivetytuloksia sekä rikkivetydetektorin herkkyuden ennenaikaista laskua. Vertaamalla analysaattorin tuloksia titraukseen ja seuraamalla detektorin antamaa vastearvoa haluttiin seurata myös merkaptaanien mahdollista vaikutusta tuloksiin, ja sitä kautta VPP-yksikön toimintaa.

Koska rikkivetynäytteen pitoisuuden muutos tapahtuu erittäin nopeasti näyteastian avaamisesta, oli haasteena löytää määrittäytapa, jolla näytteen aiheuttama vaihtelu tuloksissa olisi mahdollisimman pieni ja vertailu validi. Ulkoiset tekijät minimoitiin ottamalla näytteet suoraan laivasta samaan aikaan ja samalla tavalla, ja niitä säilytettiin samoissa standardin mukaisissa olosuhteissa, jonka jälkeen ne mitattiin ajallisesti mahdollisimman lähellä toisiaan. Molemmista näytteistä mitattiin sekä titraamalla että analysaattorilla kaksi rinnakkaista määrittäyt peräkkäin. Yhteensä nämä neljä määrittäyt suoritettiin yhden tunnin aikana. Suuremmille pitoisuuksille käytettiin samaa mittaamismenetelmää, mutta näytteinä käytettiin CRUDEGAS-näytteitä.

Samasta näytteestä mitattaessa heräsi kysymys siitä, vaikuttaako avoin näyteastia ja näytteen siirto analyysiastiaan rinnakkaistulosten vaihteluun. Määrityksen kesto analyysaattorilla on tasausaikoineen noin 25 minuuttia määritystä kohden, kun taas titraamalla se on noin 10 minuuttia. Lisäksi titrauksessa näytettä kaadetaan pullosta määritysastiaan, mikä altistaa sen voimakkaasti ilmalle ja kiihdyttää rikkivedyn haihtumista. Mikäli otetaan huomioon määritysten ajallisen keston ero ja se, että analysaattorin toisessa määrittäksessä näytettä on kaadettu pullosta jo kahdesti, on todennäköistä, että rinnakkaisten määritysten eroon vaikutti myös näytteen oma pitoisuuden vaihtelu. Arvioitiin kuitenkin, että kaksi rinnakkaismääritystä näytettä kohti molemmilla menetelmillä antaa tästä huolimatta luotettavamman tuloksen kuin yksi määrittäys molemmilla.

### 3.4 Menetelmän kehitys

Menetelmä perustuu standardiin ASTM7621, ja sen menetelmä A on ollut Nesteen laboratoriossa käytössä raskaammille öljytuotteille jo aikaisemmin. Nyt menetelmä haluttiin kuitenkin ottaa käyttöön myös raakaöljynäytteille, ja sitä varten hankittiin laite, jossa on ulkoinen näyteteline, joka mahdollistaa näytteen mittaamisen huoneenlämpötilassa. Tähän on standardissa oma liitteensä (Appendix X1), joka kertoo raakaöljyjen mittaamisesta huoneenlämpötilassa. Menetelmän suoritus poikkesi aikaisemmin käytössä olleesta vain vähän, ja laitteeseen tehdyt variaatiotkin olivat pieniä. Suurimmat muutokset menetelmässä tulivat näytteen käsittelystä, sillä raskaammat näytteet ovat huoneenlämpötilassa jähmeitä ja niitä on pitänyt lämmittää niiden juoksevana pitämiseksi. Raakaöljy sen sijaan sisältää kaikki komponentit raskaasta keveimpään, ja vaikka siinä on huoneenlämpötilassa sekä kiehuvia että kiinteitä komponentteja, se on suurimmaksi osaksi nestemäisessä muodossa. Raskaampia tuotteita määrittäessä näytteen analysointiin oli jo syntynyt vakiintuneita tapoja ja tuntuma siihen, mitkä asiat esikättelyssä ja määrittäksen aikana vaikuttavat tulokseen. Nyt haluttiin vuorostaan tutkia sitä, miten raakaöljyä on menetelmän puitteissa paras käsitellä, ja mikä todellisuudessa vaikuttaa analyysin tulokseen.

Tämä oli tarkoitus toteuttaa seuraamalla tulosten keskihajontaa ensin silmämääräisesti ja sitten laskennallisesti. Hyvä pohjatyö rikkivedyn kemiasta ja laboratoriossa aikaisemmin tehdyistä määrittäksistä oli tärkeää, sillä niiden avulla voitiin työn edetessä arvioida mitkä tekijät tuloksiin vaikuttivat. Tekijöiden vaikuttavuutta arvioitiin mittaamalla samaa

näytettä samoissa olosuhteissa muuttamalla yhtä tekijää kerrallaan ja seuraamalla, vaikuttiko se tulosten hajontaan.

Myös näytteen kestävyys oli kiinnostava kysymysmerkki. Standardissa mainitaan, että näyte tulee analysoida välittömästi näytteenoton jälkeen. Jos tämä ei ole mahdollista, tulee näyte säilyttää kylmässä ja analysoida kolmen päivän sisällä näytteenoton jälkeen. [6, s. 3.] Rikkivetypitoisuuden oli jo aikaisemmin huomattu laskevan nopeasti näyteastian avaamisen jälkeen, ja nyt haluttiin keskittyä erityisesti siihen, miten rikkivetypitoisuus muuttuu pidemmällä aikavälillä oikeissa säilytysolosuhteissa. Koska näytteistä analysoidaan rikkivedyn lisäksi liuta muitakin ominaisuuksia, koettiin hyödyllisenä selvittää, kuinka kauan näytteestä voi mitata luotettavia rikkivetytuloksia.

### 3.4.1 Näytteenkäsittely

Menetelmässä annetaan näytteen esikäsittelylle seuraavat ohjeet: näytettä ei saa homogenisoida eikä siirtää toiseen astiaan, ja astian sekoittamista tulee välttää ennen näytteenottoa. Näytteen on myös oltava juoksevassa tilassa, jotta sitä voidaan vetää ruiskuun tai pipettiin. Sopivat näytemäärät rikkivetypitoisuuteen verraten on annettu, ja ne esitetään taulukossa 3. [6, s. 3.] Näytteen siirrosta näyteastiaan on erilliset ohjeet, joissa mainitaan että näyte on otettava vähintään 3 cm:n syvyydestä välttäen astian pohjaa ja liian kovaa painetta ruiskussa. Ruiskusta ei saa myöskään työntää ilmaa näytteeseen. Tyhjentäessä ruiskua näyteastiaan se on pidettävä vaakasuorassa eikä se saa osua laimennusöljyyn. [6, s. 5.] Näillä vältetään ylimääräinen rikkivedyn katoaminen ja varmistetaan mahdollisimman oikeellinen punnitustulos.

Taulukko 3 Analysaattorin näytemäärät rikkivetykonsentraation mukaan [6, s. 10]

H <sub>2</sub> S konsentraatio (mg/kg)	Näytemäärä (ml)
0 - 10	5
10 - 20	1 - 2
20 - 100	0,1
100 - 200	0,05
yli 200	0,025

Analysointia suorittaessa raakaöljyn hankala käsiteltävyys ilmeni nopeasti. Koska se sisältää huoneenlämmössä kaasuuntuvia osia, se alkoi roiskua ulos lähes välittömästi



ruiskuun vetämisen jälkeen. Tähän kokeiltiin avuksi vetää ruiskuun näytteen jälkeen pieni ilmatasku, joka tasaisi käsittelyä luomalla pienen kaasutilan johon näytteen kevyemmät osat voisivat kaasuuntua. Tämä helpotti näytteen käsittelyä mutta tulosten vaihtelusta heräsi epäily, että rikkivety kaasuuntuisi saatavilla olevaan ilmataskuun jo näinkin lyhyessä ajassa, ja tästä luovuttiin. Kokeiltiin vaihtelevan kokoisia ruiskuja ja neuloja, mutta lopulta päädyttiin käyttämään 2 ml:n ja 5 ml:n kertakäyttöruiskuja yhdessä 40 mm pitkän kertakäyttöneulan kanssa. Neulan käyttö vähensi huomattavasti roiskeita näyteastian seinämille ja toimi samalla kätevästi mittana näytteenottosyvyydelle.

Näytteenottosyvyyden merkitys oli huomattu jo aikaisemmin raskaammilla näytteillä. Vaikka näytteenottosyvyydeksi mainitaan vain vähintään 3 cm [6, s. 5] oli tuloksen huomattu vaihtelevan merkittävästi, jos näytteenottosyvyyttä vaihdeltiin 3 cm:stä noin 5 cm:iin. Sama huomattiin nyt myös raakaöljynäytteillä. Raakaöljy sisältää monen eri tiheysluokan fraktioita, ja ne asettuvat näyteastiassa seisoessaan tiheydensä mukaan raskaimmat fraktiot pohjalle ja kevyimmät pinnalle. Rikkivety liukenee raakaöljyssä kevyimpiin osiin ja mikäli niitä on vähän, on niiden senttimääräinen osuus näyteastiastakin pieni. Silloin loogisesti jo parinkin sentin näytteenottosyvyyden vaihtelu saattaa vaikuttaa pitoisuuteen huomattavasti. Tämän toteamuksen jälkeen näytteenottosyvyydeksi valittiin neulan pituus, eli noin 4 cm.

Analysoinnin edetessä pyrittiin tulkitsemaan, mitkä kaikki tekijät vaikuttivat tuloksiin ja kun muita tekijöitä oli eliminoitu pois, arveltiin lämpötilalla olevan merkittävä vaikutus. Laitte alkuperäisessä kokoonpanossaan kontrolloi lämpötilaa lämmityskammion avulla, mutta nyt tutkittavassa laitteessa oleva näyteteline jättää näyteastian huoneenlämpötilaan eli lämpötilaa ei laitteen puolesta voi säädellä. Standardissa tähän ei kiinnitetä huomiota, ja näytettä ei pyydetä lämmittämään viileässä säilömisen jälkeen. Alkuun mittaukset tehtiin huomioimatta näytteen lämpötilaa. Ohennusöljy säilytettiin huoneenlämmössä ja näytteet otettiin kylmiöstä juuri ennen analyysiä. Analyysien edetessä huomattiin kuitenkin isoa hajontaa ja ihmeteltiin nousevaa trendiä rinnakkaismäärityksissä. Päätettiin antaa viileässä säilytettyjen näytteiden lämmitä huoneenlämpöiseksi ennen mittausta. Huomattiin selkeä ero viileänä mitattuihin näytteisiin ja päätettiin tutkia lämpötilan vaikutusta tarkemmin.

Jotta kylmän näytteen vaikutus analyysin tuloksiin voitiin todeta, päätettiin näytteitä mitata kolmella eri lämpötilamallilla:

- 1) näyte sekä öljy huoneenlämpöisenä
- 2) näyte kylmänä ja öljy huoneenlämpöisenä
- 3) näyte sekä öljy kylmänä.

Oletuksena oli, että kun näyte on kylmää, siitä ei 15 minuutin mittauksen aikana ehdi irrota kaikki rikkivety, ja vaikutusta haluttiin tehostaa viilentämällä myös öljy. Näytteitä analysoitiin jokaisella kolmella eri tavalla mittaamalla ensin näytteen pitoisuus normaalisti, ja sen jälkeen samasta näyteputkesta irrottamalla sitä laitteesta. Näin saatiin tutkittua, jääkö näytteeseen enemmän rikkivetyä sen ollessa kylmä. Näyteastiaan ei kuitenkaan millään näistä menetelmistä jäänyt rikkivetyä.

Tulosten perusteella seuraava oletus oli, että lämpötilan vaihtelut aiheuttavat näytteessä epävakautta. Mikäli tämä pitäisi paikkansa, lämpimässä säilytetty näyte antaisi parhaat tulokset lämpimänä ja kylmässä säilytetty näyte kylmänä. Tätä teoriaa testattiin mittamalla sarjoja näytteistä kolmella eri tavalla:

- 1) Huoneenlämmössä säilytetty näyte mitattiin huoneenlämpöisellä öljyllä.
- 2) Kylmässä säilytetty näyte otettiin juuri ennen analyysiä huoneenlämpötilaan, ja sitä säilytettiin vetokaapissa antaen sen lämmitä analyysisarjan aikana.
- 3) Kylmässä säilytetty näyte otettiin kylmästä vain näytteensyötön ajaksi, ja se pidettiin koko analyysisarjan ajan kylmänä.

Jokaisella tavalla mitattiin vähintään 4 rinnakkaista näytettä, ja niistä tutkittiin sekä keskihajontaa että trendiä.

#### 3.4.2 Analyysi SA4000-3-laitteella

Analyysissä näyte sekoitetaan laimennusöljyyn ja seoksen läpi kuplitetaan ilmaa, joka johon näytteessä oleva rikkivety kaasuntuu. Laitevalmistaja SetaAnalytics tarjoaa tähän omaa SA4000-004 Diluent Oil -laimennusöljyä, jota on käytetty myös standardissa. Samalla mainitaan, että laimennusöljynä voidaan käyttää väritöntä API 2 -luokan perusöljyä, jonka viskositeetti on noin  $100 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$   $40 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. [6, s. 3.] Raakaöljyjen mittaukseen

ulkoisessa näytetelineessä ei mainita muita laimennusöljysuosituksia X1-liitteessä, mutta näytteitä analysoidessa heräsi kysymys saman öljyn soveltuvuudesta eri lämpötiloihin. Päätettiin kokeilla kuinka hyvin rikkivety irtoaa näytteestä 15 minuutin analyysin aikana. Tämä toteutettiin mittaamalla sama näyte kahteen kertaan, vaihtaen välissä vain VPP-patruuna. Kun rikkivetyä todettiin näiden mittausten perusteella jäävän näytteeseen, päätettiin kokeilla saatavilla olevaa ohuempaa NV3050-öljyä jonka viskositeetti oli noin  $50 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$   $40 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Ohuemmalla öljyllä tehtiin samat mittaukset samoissa olosuhteissa, ja tuloksia vertailtiin keskenään.

### 3.4.3 Näytteen kestävyys

Rikkivedyn analysoinnissa tulokseen vaikuttaa voimakkaasti moni aikaisemmin mainittu tekijä. Nämä kaikki oli tarpeen saada minimoitua, jotta näytteen kestävydestä saataisiin todellinen arvio. Yksi suurimmista pitoisuuteen vaikuttavista tekijöistä on näytteenotto, joten päädyttiin hakemaan laivalta itse näytteitä, jotta jokaisen näytteen tiedettiin varmuudella olevan samanlainen. Ensimmäiset mittaukset tehtiin tunnin sisällä näytteenotosta, ja mittauksia jatkettiin tasaisin väliajoin.

Toista näytesarjaa hakiessa näytti tulosten perusteella siltä, että viileässä säilytetyt näytteet kannattaa lämmittää huoneenlämpötilaan ennen analyysiä. Päätettiin mitata koko toinen laivasarja niin, että näytteiden annettiin seistä vetokaapissa, kunnes ne saavuttivat huoneenlämpötilan. Koska näytteen säilytys lämpimässä aiheuttaa kuitenkin rikkivetypitoisuuden muutoksia, haluttiin lämpenemisaika optimoida. Näytteen lämpenemistä mitattiin sekä 1 litran lasipullossa että 1 litran peltisissä astioissa vetokaapissa. Näytteet otettiin kylmiöstä, jossa niitä säilytettiin noin 8 asteen lämpötilassa, ja asetettiin veto-kaappiin huoneenlämpötilaan korkki auki. Näytteeseen upotettiin lämpömittari noin puoleen väliin näytteen kokonaissyvyyttä. Lämpötila otettiin ensin ylös 3 minuutin välein ja muutoksen tasaantuessa 10 minuutin välein. Tämän perusteella tehtiin johtopäätökset siitä, kuinka kauan näytettä tulee pitää lämpimässä ennen mittauksia.

Kestävyysnäytteitä otettiin kaksi sarjaa eri laivoista, molemmat venäläistä raakaöljyä mutta eri paikoista. Ensimmäisessä sarjassa mitattaessa ei vielä ollut huomattu kylmän näytteen vaikutusta tuloksiin, joten kaikki näytteet on mitattu kylmänä. Lisäksi analysaattoriin ei hetkeen ollut saatavilla VPP-patruunoita, joten osa tuloksista on titrausmenetelmällä tehtyjä. Toisessa näytesarjassa kaikki näytteet on mitattu täysin samalla tavalla

menetelmän mukaan käyttäen ohuempaa NV3050-öljyä, ja niitä seisotettiin huoneenlämmössä noin tunti ennen mittauksia.

## 4 Tulokset

### 4.1 Määrittysraja

Määrittysrajaa varten mitattiin 7 kpl näytteitä, läheltä määrittysrajaa pitoisuusalueelta 0,03-0,79 mg/kg. Jokaisesta mitattiin 2-3 rinnakkaista, ja niiden keskihajonnan keskiarvosta laskettiin määrittysraja seuraavan kaavan mukaan.

$$LOQ = 10s, \text{ jossa} \quad (5)$$

LOQ = määrittysraja

s = keskihajonta

10 = laboratorion määrittämä kerroin

Määrittyskset ja niistä saadut tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4 ASTM D7621-standardin määrittysrajatulokset

NÄYTE	Tulokset (mg/kg)			Keskihajonta (mg/kg)
	1	2	3	
1	0.33	0.50	0.32	0.10
2	0.66	0.48		0.13
3	0.79	0.69		0.07
4	0.49	0.73		0.17
5	0.21	0.15		0.04
6	0.14	0.08		0.04
7	0.05	0.05	0.03	0.01
Keskihajonta				0.081 mg/kg
Määrittysraja				0.81 mg/kg

Määrittysrajaksi saatiin keskihajonnan perusteella noin 0,8 mg/kg. Tämä vastaa odotuksia, kun standardissa menetelmän pitoisuusalueeksi ilmoitetaan 0-150 mg/kg [6, s. 10] ja aikaisemman laitteen käyttöönoton yhteydessä määrittysrajaksi laskettiin 0,24 mg/kg. Lukemien ero selittyy sillä, että aikaisemmin määrittysraja laskettiin raskaammille prosessinäytteille, joiden toistettavuus on parempi.

## 4.2 Toistettavuus

Toistettavuus laskettiin sekä ASTM D7621- että UOP163-menetelmistä ja niiden tuloksia vertailtiin keskenään.

Toistettavuus (mg/kg) laskettiin seuraavalla kaavalla:

$$s_r(\text{mg/kg}) = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Toistettavuus (%) laskettiin samalla periaatteella mutta muuttamalla se prosenteiksi:

$$s_r(\%) = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}} / \bar{x} \cdot 100 \% \quad (7)$$

Joissa

$x$  = määrittelyn tulos (mg/kg)

$\bar{x}$  = määrittelysarjan keskiarvo (mg/kg)

$n$  = määrittelysten lukumäärä

Toistettavuus laskettiin 65 näytteen perusteella, joista jokaisesta mitattiin 2-6 rinnakkaista määrittystä. Kaikki tulokset löytyvät liitteestä 1.

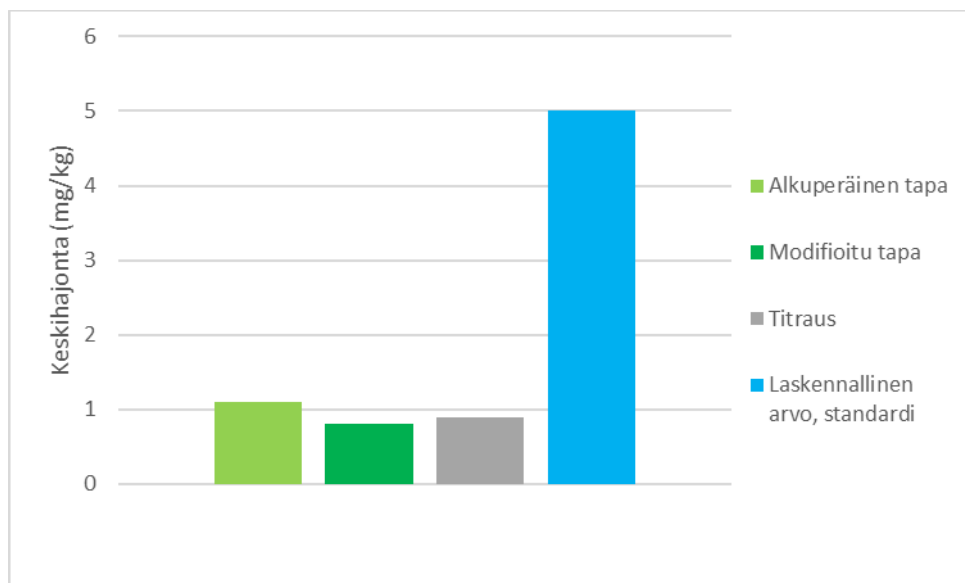
Taulukossa 5 esitetään toistettavuuslaskelmien tulokset analyysitavan perusteella. Analyysinäytteistä on eritelty ne, jotka on mitattu viskoosimmalla ohennusöljyllä lämpötilasta välittämättä (alkuperäinen tapa) sekä ohuemmalla öljyllä ja tasaisella lämpötilalla (modifioitu tapa). Standardin toistettavuus koko pitoisuusalueelle on 12 mg/kg [6, s. 10, X1.4], mutta tässä tapauksessa koettiin paremmaksi käyttää toistettavuutta vain sille pitoisuusalueelle, jolla näytteetkin on mitattu (0-50 mg/kg).

Taulukko 5 Toistettavuus eri menetelmillä

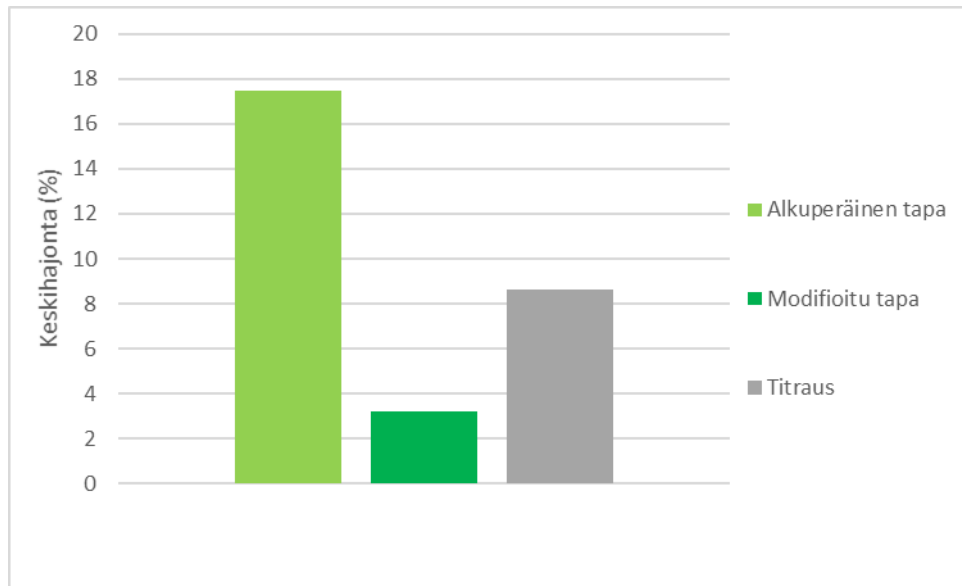
	Keskihajonta, mitattu		Toistettavuus, standardi mg/kg
	mg/kg	%	
<b>Analysaattori</b> Alkuperäinen tapa	<b>1,1</b>	17,5	<b>5*</b>
<b>Analysaattori</b> Modifioitu tapa	<b>0,8</b>	3,2	
<b>Titraus</b>	<b>0,9</b>	8,6	-

\* 0 mg/kg - 50 mg/kg

Näiden perusteella voidaan todeta tasaisen lämpötilan ja ohuemman öljyn aiheuttavan huomattavan eron toistettavuuteen. Suhteellinen toistettavuus alkuperäiselle, täysin standardin mukaisella tavalla (17,5 %) on noin viisinkertainen modifioituun tapaan (3,2 %) verrattuna. Molemmat pysyvät hyvin standardin antamassa 5 mg/kg toistettavuudessa. Alkuperäinen tapa antaa vertailtavaa titrausmenetelmää isomman toistettavuuden (17,5 % vastaan 8,6 %), mutta modifioidussa menetelmässä ohuemmalla öljyllä ja lämpötila huomioimalla päästään jopa titrausta parempaan toistettavuuteen (3,2 %). Menetelmien toistettavuuserot visualisoitu kuvissa 6 (yksikkönä mg/kg) ja 7 (yksikkönä %). Kuvasta 6 voidaan havainnoida, että mitatut toistettavuudet (alkuperäinen tapa, modifioitu tapa ja titraus) ovat huomattavasti pienemmät kuin ASTM D7261-standardin antama arvo. Koska näytteiden pitoisuudet vaihtelivat, antaa kuva 7 todellisemman kuvan menetelmien välisestä erosta, sillä siinä se on esitetty prosentuaalisesti.



Kuva 6 Toistettavuuserot menetelmien välillä (mg/kg)



Kuva 7 Toistettavuuserot menetelmien välillä (%)

Menetelmän toistettavuudet laskettiin myös pitoisuusalueittain, ja ne esitetään taulukossa 6. Taulukkoon on merkitty pitoisuusalueen toistettavuus sekä mg/kg että %, ja kuinka monen näytteen perusteella nämä tulokset on laskettu. Jokaisesta näytteestä on tehty 2-3 rinnakkaismäärittystä.

Taulukko 6 Keskihajonta pitoisuusalueittain

Pitoisuus (mg/kg)	Keskihajonta (mg/kg)	Keskihajonta (%)	Näytteiden määrä
0-1	0.05	20.9	14
1-5	0.2	6.7	15
5-10	0.3	3.7	21
>10	1.1	4.4	16

Toistettavuus on selkeästi huonoin 0-1 mg/kg näytteissä koska suuri osa pitoisuusalueen tuloksista on alle määritysrajan tai juuri sen tuntumassa. Suurin osa CRUDESHP- ja CRUDESHPX-näytteistä asettui pitoisuudeltaan 5-10 mg/kg välille, jonka takia sillä pitoisuusalueella on näytteitä hieman enemmän. Tämä saattaa vaikuttaa myös pitoisuusalueen hyvään toistettavuuteen, sillä CRUDESHPX-näytteet olivat näytesarjoista vaikkaimpia. Voidaan todeta, että menetelmän toistettavuus oli näiden määritysten perusteella parempi kuin standardissa annettu 5 mg/kg.

Oletus ennen määritysten aloittamista oli, että toistettavuus on sitä huonompi mitä enemmän rinnakkaismäärityksiä tehdään. Tämä oletamus piti paikkansa. Taulukossa 7 esitetään tulokset toistettavuudelle sen mukaan, kuinka monta rinnakkaismääritystä tehtiin. Laskuihin on otettu mukaan kaikki pitoisuusalueet.

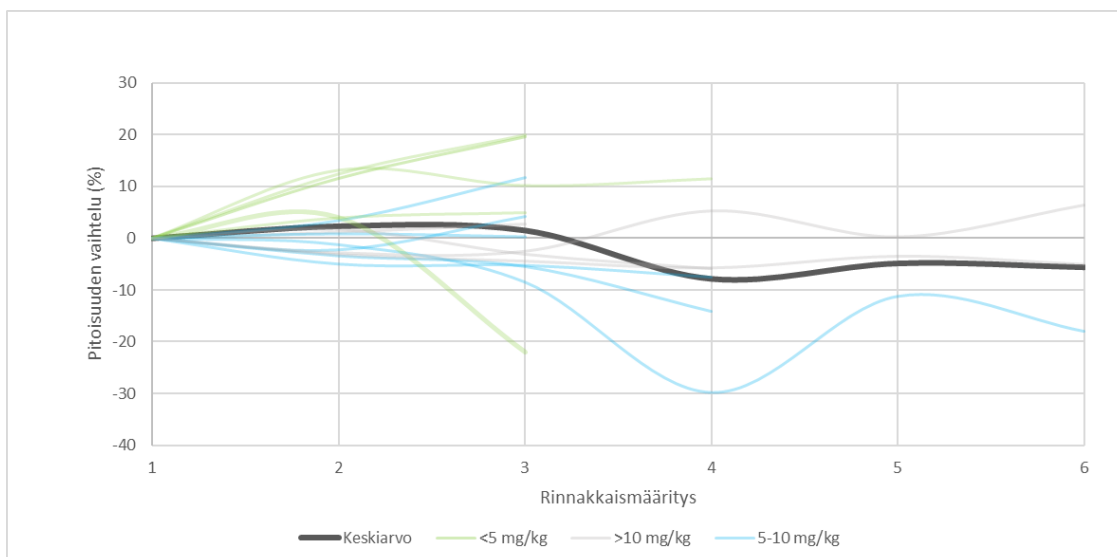
Taulukko 7 Toistettavuus rinnakkaismääritysten lukumäärän mukaan

Rinnakkaisia	Keskihajonta (%)
2	7.2
3	9.7
4	12.7
5	15.9
6	17.8

Koko pitoisuusalueen keskihajonta oli hyvä 7,2 % kun rinnakkaismäärityksiä tehtiin kaksi, mutta se nousi tasaisesti rinnakkaismääritysten määrän kasvaessa. Huomattavaa on, että näytteiden lukumäärä on suurempi mitä vähemmän rinnakkaisnäytteitä on tehty. Kahden rinnakkaisen tulokset on laskettu yli 60 näytteen perusteella, kun taas viiden ja kuuden on laskettu viiden näytteen perusteella. Tulokset ovat kuitenkin vastaavat kuitenkin oletusta ja keskihajonta nousee tasaisesti, joten tulosten voidaan päätellä olevan luotettavia.

Rikkivedyn pitoisuuden oli oletettu laskevan tasaisesti, mutta analysoinnin aikana huomattiin, että rikkivedyn pitoisuus heitteli paljon molempiin suuntiin riippuen näytteestä ja analysointitavasta. Kuvassa 8 esitetään pitoisuuksien prosentuaalisia muutoksia visuaalisesti. Siihen on sisällytetty kaikki raakaöljynäytteet, joista on mitattu 3 tai useampi rinnakkaismääritys, ja ne on eroteltu pitoisuutensa mukaan kolmeen luokkaan. Keskiarvo kaikista on kuvassa tummemmalla.



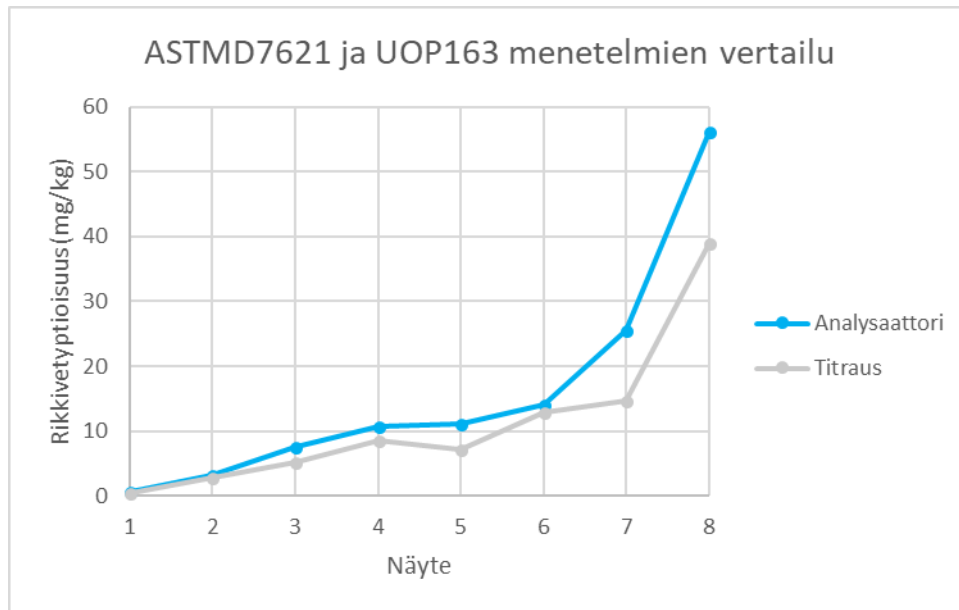


Kuva 8 Rikkivedyn pitoisuuden muutos raakaöljynäytteissä

Alle 5 mg/kg näytteissä pitoisuuden vaihtelu vaikutti olevan suurempaa, ja niiden pitoisuus nousi usein ensimmäisten määritysten aikana. Yli 5 mg/kg pitoisuudet pysyivät ensimmäisen kolmen määrittelyn aikana keskimäärin vakaampana ja lähtivät muuttumaan kun rinnakkaismäärittelyä tehtiin neljä tai enemmän. Alle 5 mg/kg tuloksiin vaikuttaa myös se, että suuri osa näytteistä oli pitoisuudeltaan alle 1 mg/kg, läheltä määrittelyrajaa, ja pienetkin heittelyt ovat näissä pitoisuuksissa prosentuaalisesti suuria.

#### 4.3 Oikeellisuus ja spesifisyys

Analysaattorista saatuja menetelmän ASTM D7621 mukaisia tuloksia verrattiin menetelmän UOP163 mukaisiin tuloksiin. Vertailua varten mitattiin kahdeksan raakaöljynäytettä vaihtelevalla pitoisuudella. Jokaisesta näytteestä mitattiin tunnin aikana kaksi rinnakkaismäärittelyä sekä analysaattorilla että titraamalla. Määrittelyä tehdessä huomattiin, että analysaattori tuntui antavan korkeampia tuloksia, ja analysaattorin tulokset ovatkin keskimäärin 24 % korkeampia. Tähän on saattanut osaltaan vaikuttaa luvussa 3.3.3 mainittu mahdollinen rikkivetyhävikki, mutta pääteltiin myös, että analysaattori saattaa 15 minuutin määrittelyn aikana irrottaa rikkivedyn paremmin kuin titraus. Kuvassa 9 on esitetty graafisesti pitoisuuserot jokaisen näytteen osalta. Näytteet on järjestetty pitoisuuden mukaan.



Kuva 9 Pitoisuuserot ASTMD7621- ja UOP163-menetelmien välillä

Menetelmien tuloksilla oli keskimäärin yli 20 %:n ero mutta näytteiden keskihajonta on suurehkoa, joten tämä ei vielä tarkoittanut että niillä olisi tilastollisesti merkittävää eroa. Tämä tutkittiin kaksisuuntaisella T-testillä, jossa tuloksia vertailtiin 95 %:n luottamustasolla. Tätä varten laskettiin suureet:

$$t_{lask} = \frac{|\bar{x}_d|}{s_d / \sqrt{n}} \quad (7)$$

$$t_{crit} = t.inv(1 - \alpha/2; n - 1) \quad (8)$$

Hypoteesi  $H_0$  oli että menetelmillä ei ole tilastollisesti merkittävää eroa 95 % luottamustasolla. T-testin arvot ja tulokset on esitetty taulukossa 8, jossa

$d$  = mittausten erotus

$\bar{x}_d$  = mittausten erotusten keskiarvo

$s_d$  = keskihajonnan keskiarvo

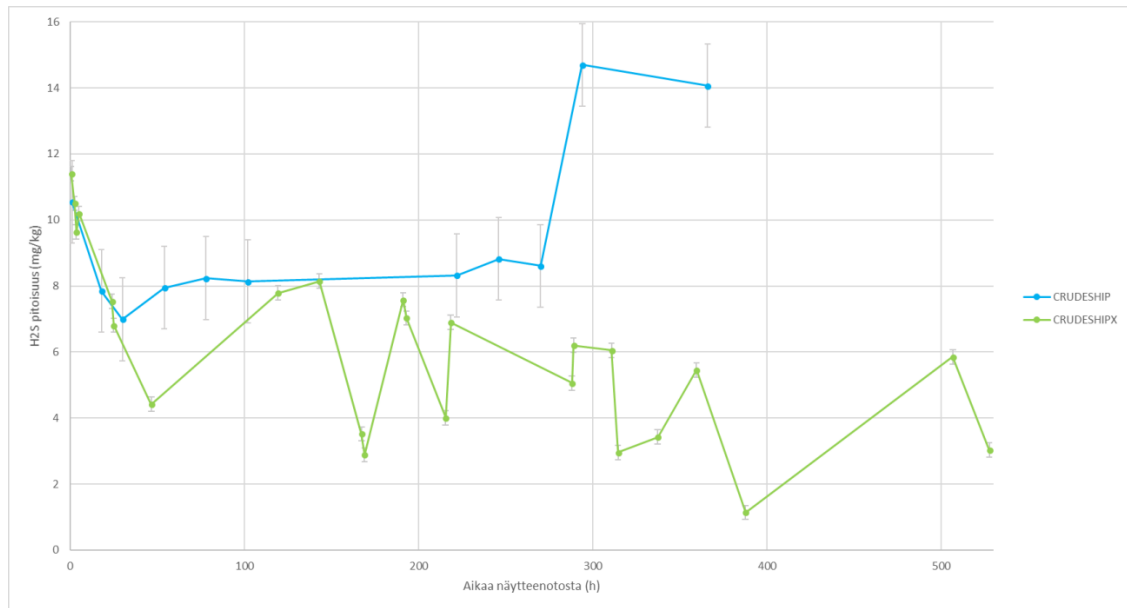
Taulukko 8 Kaksisuuntaisen T-testin tulokset

ASTMD7621	UOP163	d
0.57	0.505	-0.07
10.65	8.56	-2.09
11.20	7.16	-4.04
13.14	12.865	-0.27
55.95	39.055	-16.90
3.15	2.825	-0.32
25.45	14.755	-10.70
7.54	5.295	-2.25
	xd	-4.58
	sd	5.68
	<b>t lask</b>	<b>2.2794</b>
	<b>t krit</b>	<b>2.36462</b>

Laskettu suure  $t_{\text{lask}}$  on pienempi kuin kriittinen suure  $t_{\text{krit}}$  joten  $H_0$  ei hylätä. Menetelmillä ei siis ole tilastollisesti merkittävää eroa 95 % luottamustasolla. Tätä tukee myös Excelin kaksisuuntaisen T-testin antama P-arvo, joka on 0,56. Tämä on yli kymmenkertaisesti isompi kuin 0,05 joten menetelmien ero perustuu 95 %:n luottamustasolla niiden hajontaan.

#### 4.4 Näytteen kestävyys

Näytteen kestävyyttä testattiin kahdella eri näytesarjalla. CRUDESHP oli ensimmäinen laivasta haettu näytesarja ja CRUDESHPX toinen, molemmat venäläistä raakaöljyä. Näytteitä mitattiin joka päivä 1-2 kpl, ja jokaisesta tehtiin 2-4 rinnakkaista määrittystä. Kuvassa 10 on esitetty pitoisuuden muutokset molemmissa näytesarjoissa.



Kuva 10 Raakaöljyn kestävyysnäytteiden pitoisuuden muutos ajan myötä

Molempien sarjojen pitoisuus laski ensimmäisen vuorokauden aikana radikaalisti. Tämän jälkeen pitoisuus nousi hieman molemmissa, mutta sen jälkeen tulokset erosivat huomattavasti. Ensimmäinen laivanäyte pysyi melko tasaisena useita päiviä, ja lähti nousemaan noin 12 vuorokauden säilytyksen jälkeen. Toisen laivanäytteen pitoisuus lähti kuitenkin radikaalisti heittelemään jo noin viikon säilytyksen jälkeen. Näytteitä mitattiin päivässä usein 2 kpl, ja ero niiden välillä saattoi olla useita mg/kg, kun keskihajonta rinnakkaisissa oli vain 0,22 mg/kg.

Suuren hajonnan selvittämiseksi molemmista näytesarjoista analysoitiin vesipitoisuus. Molemmista sarjoista valittiin sattumanvaraisesti kaksi eri pulloa, joista analysoitiin vesipitoisuus titraamalla. CRUDESHP näytesarjan vesipitoisuus oli 0,09 % ja CRUDESHPX sarjan 0,21 %. Yksi syy toisen näytesarjan heittelyyn saattaa olla korkeampi vesipitoisuus, sillä rikkivety tarttuu varsinkin emäksiseen veteen helposti. Tämän varmistamiseksi olisi kuitenkin tehtävä useita näytesarjoja eri vesipitoisuuksia sisältävillä raakaöljyillä.

Taulukoissa 9 ja 10 on esitetty näytesarjojen tulokset. Näytesarjojen keskihajonnat eroavat huomattavasti, mutta analyysitapaan tehtiin sarjojen välissä muutoksia öljyn ja lämpötilan osalta, eivätkä keskihajonnat näinollen ole vertailukelpoisia keskenään.

Taulukko 9 CRUDESHPX-näytteiden tulokset (toinen laivasarja)

Aika (h)	Tulokset (mg/kg)				ka
	1	2	3	4	
1	10.7	10.4			10.55
18	8.01	7.69			7.85
30	5.3	8.68			6.99
54	8.77	7.13			7.95
78	4.24	11.89	8.58		8.24
102	5.9	10	8.67	7.98	8.14
222	9.13	7.51			8.32
246	8.04	9.6			8.82
270	7.91	9.31			8.61
294	13.6	15.8			14.70
366	9.17	17.1	15.3	14.7	14.07

keskihajonta 1.08

Taulukko 10 CRUDESHPX-näytteiden tulokset (toinen laivasarja)

Aika (h)	Tulokset (mg/kg)				ka
	1	2	3	4	
1	11.4				11.40
2	10.6	10.4			10.50
3	9.57	9.36	9.97		9.63
5	10.2				10.20
24	7.46	7.62			7.54
25	7.2	6.97	6.83	6.24	6.81
47	4.17	4.67			4.42
119	8.14	7.75	7.73	7.55	7.79
143	9.5	9.28	7.17	6.64	8.15
167	3.29	3.75			3.52
169	3.2	2.57			2.89
191	7.2	7.46	8.09		7.58
193	7.24	7.16	6.69		7.03
215	3.89	4.05	4.09		4.01
218	6.87	6.93	6.89		6.90
288	5.04	5.08			5.06
289	6.51	5.9			6.21
311	5.95	6.16			6.06
314	3.37	2.55			2.96
337	3.16	3.69			3.43
359	5.42	5.5			5.46
388	1.18	1.1			1.14
507	5.79	5.91			5.85
528	2.76	3.16	3.07	3.11	3.03

keskihajonta 0.22

#### 4.5 Menetelmän kehitys

Alkuperäisenä oletuksena oli, että kylmästä näytteestä ei analyysin aikana ehdi irrota kaikki rikkivety. Tämä testattiin kuten luvussa 3.4.1 on kuvattu. Rikkivedyn jäänti testattiin myös työtä aloittaessa, ja silloin tulos oli muutamia prosentteja. Nyt rikkivetyä ei jäänyt kuitenkaan lainkaan, kuten taulukon 11 tuloksista voidaan nähdä. Tämä johtuu siitä, että ohennusöljy oli tässä vaiheessa jo vaihdettu ohuempaan NV3050:aan, josta rikkivety irtosi paremmin.

Taulukko 11 Rikkivedyn jäänti näytteeseen

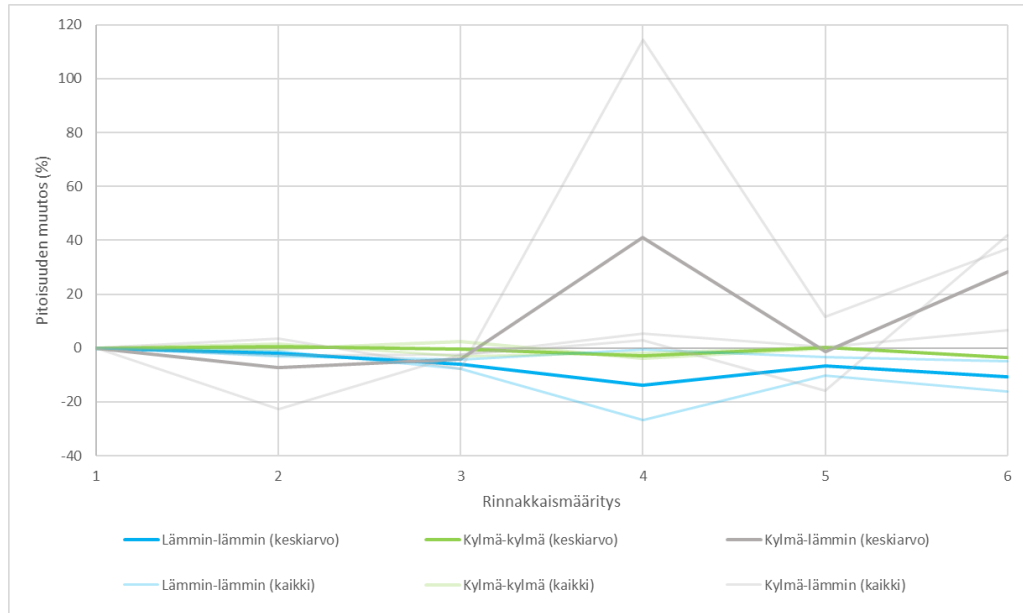
Näyte	Alkuperäinen pitoisuus (mg/kg)	Toinen mittaus (mg/kg)
CRUDESHPX	4.09	0
CRUDESHPX	6.89	0
CRUDESHP	44.1	0
CRUDEGAS	42.8	0
CRUDEGAS	43.7	0
CRUDEGAS	6.44	0

Koska jäätikokeet eivät ohuemman öljyn kanssa valottaneet lämpötilan vaikutusta, seurattiin lämpötilan vaikutusta mittaamalla 7 kpl saman pitoisuusalueen CRUDEGAS-näytteitä kolmella eri tavalla. Tulokset niiden keskihajonnan eroavaisuudesta on esitetty taulukossa 12. Näiden perusteella todettiin, että mikäli näytteen lämpötila muuttui analyysin aikana, sen keskihajonta oli huomattavasti suurempi kuin näytteen, jonka lämpötila oli pidetty vakiona.

Taulukko 12 Lämpötilan vaikutus keskihajontaan

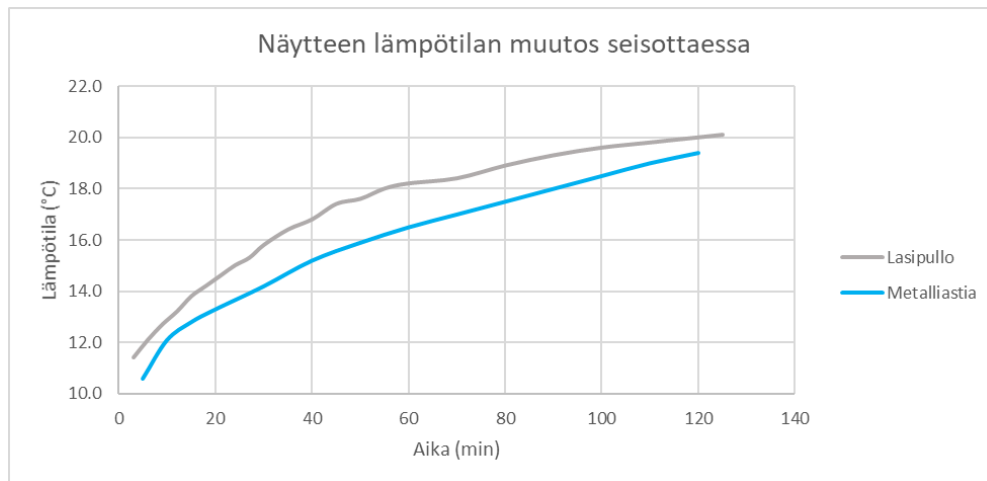
Kaavakuvassa	ks	Mittaustyyli
Lämmin-lämmin (keskiarvo)	<b>6.1</b>	Säilytetty lämpimässä, mitattu lämpimänä
Kylmä-lämmin (keskiarvo)	<b>18.9</b>	Säilytetty kylmässä, annetaan lämmitä mittauksien ajan
Kylmä-kylmä (keskiarvo)	<b>2.0</b>	Säilytetty kylmässä, pidetty kylmässä mittauksien ajan

Sama vaikutus on esitetty graafisesti kuvassa 11. Siitä voidaan silmämääräisesti havainnoida, että kylmä-lämmin-näytteiden (harmaalla) pitoisuuden heittely rinnakkaisten välillä on suurempaa kuin näytteiden, joiden lämpötila on pidetty vakiona. Kaikki tulokset joiden perusteella lämpötilan vaikutus on laskettu on esitetty taulukossa 13.



Kuva 11 Pitoisuuden vaihtelut eri lämpötiloissa

Toista laivanäytteen analysointitapaa suunniteltaessa päädyttiin sen hetken tiedoilla mitaamaan näytteet niin että niiden annettiin ensin lämmitä huoneenlämpöön. Tätä varten haluttiin mitata optimaalinen lämmitysaika sekä lasi- että metalliastiasta. Tulokset näiden astioiden lämpötilan muutoksesta kuvassa 12.



Kuva 12 Raakaöljyn lämpötilan muutos eri astioissa

Tämän perusteella arvioitiin, että optimaalinen seisotusaika näytteelle on 90 minuuttia. Näin näyte on ehtinyt lämmitä 18 asteeseen ja rikkivedyn haihtuminen oletettavasti pientä.

Taulukko 13 Lämpötilan vaikutukset tulokseen

Säilytetty lämpimässä, mitattu lämpimänä						
Näyte 1		Näyte 2		Keskiarvo		
Tulos % muutos		Tulos % muutos		% muutos		
<b>7.24</b>	0.0	<b>32.1</b>	0.0	0.0		
<b>7.16</b>	-1.1	<b>31.1</b>	-3.1	-2.1		
<b>6.69</b>	-7.6	<b>30.7</b>	-4.4	-6.0		
<b>5.3</b>	-26.8	<b>31.9</b>	-0.6	-13.7		
<b>6.51</b>	-10.1	<b>31</b>	-3.4	-6.8		
<b>6.07</b>	-16.2	<b>30.5</b>	-5.0	-10.6		
ka	6.495	ka	31.21667			
ks	10.22088	ks	1.889895			
Säilytetty kylmässä, annetaan lämmitä mittauksien ajan						
Näyte 3		Näyte 4		Näyte 5		Keskiarvo
Tulos % muutos		Tulos % muutos		Tulos % muutos		% muutos
<b>35.6</b>	0.0	<b>23.4</b>	0.0	<b>27.2</b>	0.0	0.0
<b>34.6</b>	-2.8	<b>24.2</b>	3.4	<b>21</b>	-22.8	-7.4
<b>34.7</b>	-2.5	<b>21.6</b>	-7.7	<b>26.5</b>	-2.6	-4.3
<b>37.5</b>	5.3	<b>50.2</b>	114.5	<b>28</b>	2.9	40.9
<b>35.7</b>	0.3	<b>26.1</b>	11.5	<b>22.9</b>	-15.8	-1.3
<b>37.9</b>	6.5	<b>32</b>	36.8	<b>38.6</b>	41.9	28.4
ka	35.98571	ka	29.58333	ka	27.36667	
ks	3.282739	ks	33.0614	ks	20.44617	
Säilytetty kylmässä, pidetty kylmässä mittauksien ajan						
Näyte 6		Näyte 7		Keskiarvo		
Tulos % muutos		Tulos % muutos		% muutos		
<b>38.4</b>	0.0	<b>46.7</b>	0.0	0.0		
<b>38.2</b>	-0.5	<b>47.5</b>	1.7	0.6		
<b>39.3</b>	2.3	<b>45.3</b>	-3.0	-0.3		
<b>36.9</b>	-3.9	<b>45.9</b>	-1.7	-2.8		
<b>38.2</b>	0.0	<b>46.8</b>	0.2	0.1		
		<b>45</b>	-3.6	-3.6		
ka	38.2	ka	46.2			
ks	2.00736	ks	1.90345			



## 5 Tulkinta

Työn tarkoituksena ollut rikkivetyanalyysointilaitteen käyttöönotto ja validointi saatiin toteutettua hyvin tuloksin, ja analysointimenetelmän käytäntöjä kehitettiin työn aikana varsinkin näytteenkäsittelyn osalta. Raakaöljynäytteiden analysointi ASTM D7621-menetelmällä Seta-Analytysin rikkivetyanalyysointilaitteella SA4000-03 voidaan todeta toimivaksi.

Menetelmään tehtiin kaksi tulosten oikeellisuutta parantavaa modifikaatiota raakaöljynäytteiden käsittelyssä.

- 1) Näytteen lämpötila tulee pitää mahdollisimman vakiona. Mikäli mahdollista, rikkivetypitoisuus määritetään heti näytteen saavuttua laboratorioon sen kuljetuslämpötilassa. Mikäli tämä ei ole mahdollista, näyte säilytetään menetelmän mukaisesti kylmässä, ja mitataan lämmittämättä sitä välissä huoneenlämpöiseksi.
- 2) Ohennus vaihdettiin laitevalmistajan suosittelemasta ohuempaan, jotta rikkivety saadaan irtoamaan näytteestä kokonaan.

Näytteen kestävyys todettiin huonoksi. Menetelmässä mainittiin, että näytettä voidaan säilöä jopa kolme päivää ennen mittausta, mutta näytesarjoja mittaamalla todettiin, että rikkivedyn pitoisuus laskee radikaalisti ensimmäisen vuorokauden aikana. Näiden tulosten perusteella yli vuorokauden säilytyn näytteen mittaamista ei voida suositella.

Työn toteutuksen aikana tehtiin useita havaintoja rikkivedyn analysoinnista. Rikkivedyn pitoisuus hiilivedyissä on erittäin haastava määrittää, ja näytteenkäsittelyllä on huomattava vaikutus tulokseen. Päivittäisessä analysoinnissa näytteenottaja vaihtuu, ja inhimillinen tekijä nousee sitä myöden merkittäväksi vaikuttajaksi analyysituloksessa. Laitteen itsessään voidaan päätellä määrittävän rikkivedyn tarkasti, mutta mikäli näytteenottotapa ja kuljetusketju eivät noudata menetelmää erittäin tarkasti, on lopullinen rikkivetytulos hyvin suuntaa antava. Tämä tulos on kuitenkin tarpeeksi prosessituotteiden ja raakaöljyn rikkivedyn määrittämiseen, sillä niistä halutaan tarkkojen lukujen sijaan tarkkailla pitoisuuden muutoksia.

## 6 Lähteet

- 1 Työterveyslaitos. 2003. OVA-ohje: Rikkivety. Verkkoaineisto. <<http://www.ttl.fi/ova/trikkivet.html>>. Luettu 8.3.2018.
- 2 Hydrogen Sulfide Management. 2014. Baker Hughes.
- 3 Öljy & Bio polttoaineala. Verkkoaineisto. <<http://www.oil.fi/fi/tietoa-oljysta-oljytuotteet/raakaoljyilaadut>>. Luettu 19.3.2018.
- 4 H2S Analyser SA4000-3 and Vapour Phase Processor SA4015-0 Installation, operating and Maintenance Instructions. 2016. Seta Analytics.
- 5 Thiols (Mercaptans) in Fuels. Verkkoaineisto. Denver Instrument. <[http://www.denverinstrument.com/denverusa/media/pdf/titration\\_notes/precipitation/Thiols\\_Mercaptans\\_in\\_Fuels.pdf](http://www.denverinstrument.com/denverusa/media/pdf/titration_notes/precipitation/Thiols_Mercaptans_in_Fuels.pdf)>. Luettu 1.4.2018
- 6 ASTM D 7621-16. Standard Test Method for Determination of Hydrogen Sulfide in Fuel Oils by Rapid Liquid Phase Extraction. 2016. ASTM International.
- 7 J. Pihkala. 2011. Prosessitekniikka. Verkkoaineisto. <<http://prosessitekniikka.kpedu.fi/>>. Luettu 13.3.2018.
- 8 UOP 163-10. Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons by Potentiometric Titration. 2010. ASTM International.

## Kaikki tulokset

Taulukko kaikista työn aikana tehdyistä määrittämisistä.

Näyte	ASTMD7621						UOP163				
	Tulos (mg/kg)						Tulos (mg/kg)				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
REBUS	6.44	0.06									
REBUS 1.1	4.23	2.92	1.98								
REBUS 1.2	3.62	3.02									
KARP2 SY	0.04										
REBUS 2.1	0										
REBUS 2.2	0.1	0.07									
KALIBROINTI	-21										
KALIBROINTI	2236										
KALIBROINTI	25.27										
REBUS 2.3	0										
REBUS 2.4	0										
KARPBE	0.29	0.31	0.2								
KARPBE	0.32	0.26	0.23								
REBUS 3.1	0.05										
REBUS 3.9	0.04										
REBUS 3.2	0										
REBUS 3.3	0										
KARPBE	0.33	0.5	0.32								
KARPBE	0.66	0.48					0.56	0.45			
KARPBE 4.1	0.35										
KARPBE 4.2	0.44										
KARPBE	0.79	0.69									
KARPBE 5.1	0.37										
KARPBE 5.2	0.45										
KARPBE	0.49	0	0.73								
KARPBE 6.1	0.83										
KARPBE 6.2	0.71										
KARPBE 7.1	0.77										
KARPBE 7.2	0.68										
REBUSBE 1	0.21	0.15									
REBUSBE2	0.14	0.08									
CRUDEBE 1	0.2	0.09	0.07								
CRUDEBE 2	0.05	0.02									
CRUDEBE 2	0.35	0.22									
REBUSBE	0.05										
REBUSBE	0.05	0.05	0.03								
CRUDEGAS	64.8										
CRUDEGAS	46.1										
CRUDEGAS	28.6	29.6	27.9	21.7							
CRUDEGAS	27.2	21	26.5	28	22.9	38.6					
CRUDEGAS	22.9	2.29									
CRUDEGAS	26.6	1.53									
CRUDEGAS	25.8	1.19									
CRUDEGAS	22.2	0.52									
CRUDEGAS	35	1.57									
CRUDEGAS							24.42	33.2			
CRUDEGAS	23.4	24.2	21.6	50.2	26.1	32					



