



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Ryhänen Johanna

Parafiini-, isoparafiini-, olefiini-, nafteeni- ja aromaattipitoisuuksien kaasukromatografinen komponentti- ja ryhmäanalyysi -menetelmän validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

1.2.2019

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Johanna Ryhänen Parafiini-, isoparafiini-, olefiini-, nafteeni- ja aromaattipitoisuuksien kaasukromatografinen komponentti- ja ryhmäanalyysi -menetelmän validointi 37 sivua + 6 liitettä 1.2.2019
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	Tutkija Katriina Lipponen Lehtori Mia Ruismäki
<p>Opinnäytetyö suoritettiin Neste Oyj:n Tutkimus ja kehitysyksikön Tutkimusanalytiikka-ryhmässä Kilpilahdessa. Opinnäytetyön tarkoituksena oli validoida kevyiden öljytuotteiden hiilivetyjen komponentti- ja ryhmäanalyysimenetelmä kaasukromatografisesti. Validoitava menetelmä oli Nesteen oma menetelmä, joka oli kehitetty vuosikymmeniä sitten, mutta validointia sille ei ole suoritettu. Tarkoituksena oli saada lisätietoa menetelmän luotettavuudesta, mittausepävarmuudesta ja mahdollisista heikkouksista. Validointi suoritettiin kaasukromatografilla (GC-FID). Menetelmässä käytetään myös kaasukromatografi-massaspektrometria (GC-MS) tunnistukseen, mutta tunnistuksen luotettavuutta ei tässä työssä arvioidu.</p> <p>Näytteinä käytettiin hiilivety-yhdisteitä, Neste Oyj:n bensiininäytettä ja referenssinäytettä sekä kaupallisia referenssinäytteitä. Validoinnissa tarkasteltiin pääosin PONA-pääryhmiä ja alaryhmiä suhteellisen keskihajonnan avulla, mutta myös alaryhmien hiililuvuittain ja komponenttitasolla tarkasteltiin validointiparametreja. Validoinnissa määritettiin toteamisraajat, määrittärajat, lineaarisuus, toistettavuus, uusittavuus, oikeellisuus ja mittausepävarmuus. Uusittavuutta varten verrattiin myös kahta laitetta toisiinsa t-testien avulla. Tuloksien perusteella pääryhmätasolla laitteet eivät eroa tilastollisesti toisistaan 95 %:n luottamustasolla nafteenien osin, mutta eroavat toisistaan parafiinien, olefiinien ja aromaattien osilta.</p> <p>Hiilivety-yhdisteille lasketut määrittärajat olivat pääosin hyviä, oletetun, 0,01 p- % määrittärajien paikkeilla, lukuun ottamatta pentaania, jonka määrittärajana oli 0,026 p- %. Tämän selitti todennäköisesti pentaanin haihtuvuus. Validointituloksista voi päätellä, että menetelmä oli hyvin toistettava ja uusittava, jopa alaryhmien hiililukutasolla. Suurimmat erot aiheutuivat integrointieroista. Menetelmällä oli aika iso mittausepävarmuus, varsinkin lähellä määrittärajaa oleville komponenteille ja ryhmille. Oikeellisuus oli pääryhmätasolla hyväksyttävä, mutta alaryhmien hiililukutasolla heikkohko.</p> <p>Validoinnista saatiin paljon arvokasta tietoa menetelmästä ja sitä voidaan hyödyntää menetelmän jatkokehitykseen. Tuloksia voidaan hyödyntää vaihtoehdoisen menetelmän, Reformulyzer-laitteen validoinnissa. Tuloksista on myös hyötyä menetelmien vertailutarkoitukseen.</p>	
Avainsanat	Validointi, GC-FID, hiilivedyt

Author Title	Johanna Ryhänen Validation of Gas Chromatographic PiONA (Paraffin-, Isoparaffin-, Olefin-, Naphthene-, Aromatic Concentration) Compound and Group Analysis Method
Number of Pages Date	37 pages + 6 appendices 1 February 2019
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Katriina Lipponen, Researcher Mia Ruismäki, Senior Lecturer
<p>This study was carried out at Neste Oyj Research and Development Unit in Kilpilahti. The aim of this work was to validate gas chromatographic, group and component method of hydrocarbons in light oil products. The method that was being validated, was in-house method, which had been developed centuries ago, but had not been validated yet. The purpose was to get further information about the method's reliability, uncertainty of measurement and about possible weaknesses. Validation was performed by gas chromatography (GC-FID). The method was also dependent on gas chromatography-mass spectrometric identification (GC-MS), but identification itself was not to be evaluated.</p> <p>Hydrocarbon compounds, Neste Oyj's gasoline sample and reference sample, as well as commercial reference samples were used as samples.</p> <p>Mainly PONA-main groups and subgroups were examined by means of relative standard deviation, but also carbon number and component level - were validation parameters inspected. Limit of detection, limit of quantification, linearity, repeatability, reproducibility, accuracy and uncertainty of measurements were determined in the validation. As a part of reproducibility, two devices were compared by t-tests and as a result, devices do not differ on main group level when it comes to naphthenes, but paraffins, olefins and aromatic compounds differ.</p> <p>Limits of quantification (LOQ) for 16 hydrocarbons were mainly desirable, about assumed, 0.01 wt- %, except pentane, which LOQ was 0.026 wt- %. That can be explained by pentanes low boiling point. Gasoline sample's results proved that the method is very repeatable and reproducible, even on carbon number level. The greatest differences were caused by integration. Method got quite wide uncertainty of measurement values, especially near LOQ. Accuracy on main groups were adequate, but on carbon number levels it was unsatisfactory.</p> <p>Validation gave a lot of valuable information about the method. Results can help in the validations of the alternative method, Reformulyzer-device's, and also concerns improving of weaknesses of the PONA-method.</p>	
Keywords	Validation, GC-FID, Hydrocarbons

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Hiilivedyt	2
2.1	Parafiinit	2
2.2	Olefinit	3
2.3	Nafteenit	3
2.4	Aromaatit	3
3	Kaasukromatografia	4
3.1	Kantajakaasu	5
3.2	Näytteenäyttö	6
3.3	Kolonniuuni ja kolonnit	8
3.4	Detektorit	9
4	Kevyiden öljytuotteiden hiilivetyanalytiikka	11
5	Validointi	13
6	Kemikaalit ja laitteisto	13
7	Työn suoritus	17
7.1	Analyysimenetelmä	17
7.2	Näytteet	18
7.3	Analysointi	21
8	Validoinnin tulokset	23
8.1	Määritys- ja toteamisraja	23
8.2	Lineaarisuus	24
8.3	Tarkkuus	27
8.3.1	Toistettavuus	27
8.3.2	Uusittavuus	29
8.3.3	Oikeellisuus	31

8.4	Mittausepävarmuus	33
9	Yhteenveto	35
	Lähteet	38
	Liitteet	
	Liite 1. Kaupallisten näytteiden ainesosaluettelot ja kromatogrammit	
	Liite 2. Yhdisteiden kuvaajat	
	Liite 3. Toistettavuus	
	Liite 4. Uusittavuus	
	Liite 5. Oikeellisuus	
	Liite 6. Mittausepävarmuus	

Lyhenteet

ALS	<i>Automatic Liquid Sampler.</i> Automaattinen nestemäisten näytteiden syöttäjä. Sopii Agilent Technologies 7890B GC laitteeseen.
FID	<i>Flame ionisation detector.</i> Liekki-ionisaatiodektektori. Yksi kaasukromatografian detektoreista.
GC	<i>Gas chromatography.</i> Kaasukromatografia. Yleinen orgaanisen analytiikan tekniikka.
LOD	<i>Limit of Detection.</i> Toteamisraja. Pitoisuus, jolla voidaan todeta, onko näytteessä määritettävää yhdistettä vai ei.
LOQ	<i>Limit of Quantitation.</i> Määrittämiss raja. Pitoisuus, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä.
MS	<i>Mass spectrometry.</i> Massaspektrometria. Yleisdetektor.
RSD	<i>Relative Standard Deviation.</i> Suhteellinen keskihajonta. Validoinnin vertailut on tehty RSD %-arvoilla.

1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin Neste Oyj:n Tutkimus- ja kehitysyksikön Tutkimusanalytiikka-ryhmässä Porvoon tutkimuskeskuksella. Neste Oyj on vuonna 1948 perustettu öljynjalostus- ja markkinointiyhtiö, joka juhli viime vuonna 70-vuotissyntymäpäiväänsä. Yhtiön alkuperäinen tarkoitus oli huolehtia Suomen öljynhuollosta, mutta yhtiö on tehnyt paljon enemmän. [1.] Yhtiöllä on tällä hetkellä tuotantoa neljässä maassa ja tutkimus- ja kehitysyksikön yhteistyöverkostoon kuuluu noin 25 yliopistoa Suomessa ja Suomen ulkopuolella. Neste tuottaa perinteisten fossiilisten polttoaineiden lisäksi menestyksellisesti vastuullisia tuotteita, esimerkiksi puhtaampia polttoaineita maanteille, vähärikkisiä polttoaineita merille, uusiutuvia ratkaisuja kemianteollisuudelle (kuten aromaattivapaita liuottimia) ja uusiutuvaa lentopolttoainetta lentoliikenteeseen. [2]. Neste valittiin myös viime vuonna maailman toiseksi vastuullisimmaksi yhtiöksi Global 100 -listalla. [3].

Opinnäytetyön aiheena oli parafiini-, isoparafiini-, olefiini-, nafteeni- ja aromaattipitoisuuksien kaasukromatografisen (*engl. gas chromatography*, lyhennettynä GC) menetelmän validointi. Kyseinen menetelmä on ryhmäanalyysi, josta tunnistetaan myös jokainen yhdiste. Näytteissä olevat komponentit vaihtelevat näytteiden välillä. Tästä syystä jo validoinnin suunnitteluvaiheessa päätettiin, ettei kaikkia yleisiä validointiparametreja tarvitse tai voida suorittaa, vaan menetelmä validoitiin soveltuvien osien. Menetelmä on riippuvainen kahdesta laitteesta: kaasukromatografi-massaspektrometrin (GC-MS) ja kaasukromatografista liekki-ionisaatiodektektorilla (GC-FID). Menetelmä on sekä kvantitatiivinen (GC-FID) että kvalitatiivinen (GC-MS). Validointi koski vain kvantitatiivista osuutta eli GC-FID-laitteella mitattavaa osuutta ja bensiiniluokan tuotteita, noin hiililukuun C12 asti. GC-MS-analyysia käytettiin vain yhdisteiden tunnistamiseen, mutta tunnistamisen luotettavuuteen ei otettu kantaa. Validoinnissa keskityttiin hiilivetyjen pääryhmien (esim. parafiinien) ja alaryhmien (esim. isoparafiinien) validointiparametreihin, mutta tuloksia tarkasteltiin myös alaryhmien hiililuvuttain ja komponenttitasolla.

Kyseessä oleva analyysimenetelmä on ollut Neste Oyj:llä käytössä jo vuosikymmeniä, mutta validointia sille ei ole suoritettu, joten opinnäytetyö oli paikallaan. Tarkoituksena oli saada lisätietoa menetelmän luotettavuudesta, mittausepävarmuuksista ja mahdollisista heikkouksista.

2 Hiilivedyt

Hiilivedyt ovat nimensä mukaisesti yhdisteitä, jotka sisältävät hiiltä ja vetyä. Hiilivetyjä voidaan erotella sen mukaan

- ovatko ne tyydyttyneitä vai tyydyttymättömiä
- ovatko ne avoketjuisia vai rengasrakenteisia

Isomeria, sekä rakenne- että stereoisomeria ovat yleisiä hiilivetyjen keskuudessa. Isomeriassa yhdisteillä on sama molekyylikaava, mutta eri rakennekaava. Eri yhdisteen eri isomeereillä voi olla erilaiset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet, kuten esimerkiksi korkeampi kiehumispiste. Esim. 2,2-dimetyylipentaanin retentioaika on noin minuutin lyhyempi kuin isomeerinsa 2,4-dimetyylipentaanin.

Suuri osa luonnosta saatavista hiilivedyistä käytetään polttoaineeksi, mutta hiilivedyillä on monia muitakin käyttökohteita. Maakaasu, maaöljy ja raakaöljy ovat hiilivetylähteitä, joista eri prosesseilla saadaan erotettua eri hiilivetyjä. [4.]

2.1 Parafiinit

Parafiinit, toiselta nimeltään alkaanit, ovat kirkkaita hiilivetyjä. Ne ovat tyydyttyneitä eli vain yksöissidoksia omaavia yhdisteitä, joiden yleiskaava on C_nH_{2n+2} , esimerkiksi heksaani C_6H_{14} . Pienet parafiinit ovat normaali-ilmanpaineessa ja huoneenlämpötilassa kaasumuodossa, raskaammat yhdisteet ovat nestemuodossa. Polttoaineiden koostumuksesta suuri osa on parafiineja. [5.]

Tässä työssä parafiinit jaettiin i-parafiineihin (isoparafiineihin) eli haaroittuneisiin ja n-parafiineihin eli suoraketjuisiin parafiineihin.

2.2 Olefiinit

Olefiinit, toiselta nimeltään alkeenit ovat tyydyttymättömiä hiilivetyjä, jossa hiilten välillä on vähintään yksi kaksoissidos. Suoraketjuisten olefiinien yleiskaava on C_nH_{2n} . Olefiineilla esiintyy paljon cis-trans-stereoisomeriaa, joka vaikuttaa yhdisteiden ominaisuuksiin. Cis-isomeriasta puhutaan, kun substituentit ovat kaksoissidoksen samalla puolella ja trans-isomeriasta taas, kun substituentit ovat eri puolella. [6.]

Olefiineja voidaan jakaa monella tapaa. Tässä opinnäytetyössä olefiinit jaettiin n-olefiineihin eli suoraketjuisiin, iso-olefiineihin eli haaroittuneisiin olefiineihin ja dieeneihin eli olefiineihin, joissa on kaksi kaksoissidosta.

2.3 Nafteenit

Nafteenit eli sykloalkaanit ovat rengasrakenteisia parafiineja. Nafteeneissa on yksi tai useampi rengasrakenne, joka on muodostunut yksinkertaisilla kovalenttisilla sidoksilla kytkeytyneistä hiiliatomeista. Nafteenien yleiskaava on sama kuin alkeeneilla eli C_nH_{2n} . [7.]

Tässä työssä nafteenit jaettiin p-nafteeneihin eli parafiinisiin nafteeneihin ja o-nafteeneihin eli olefiinisiin nafteeneihin. Parafiinisilla nafteeneilla viitataan nafteeneihin, joissa on vain yksinkertaisia hiilien välisiä sidoksia ja olefiinisilla nafteeneilla taas sykloalkeeneihin.

2.4 Aromaatit

Aromaatit eli aromaattiset yhdisteet ovat stabiileja, rengasrakenteisia yhdisteitä, joiden tyydyttymättömyys johtuu kahdesta erilaisesta kovalenttisesta sidoksesta. Aromaattiset yhdisteet sisältävät bentseenirenkaan, jossa joka toinen sidos voi olla yksöissidos ja joka toinen kaksoissidos ja π (pii) elektronit, joita on $4n + 2$, jakautuvat tasaisesti sidosten ympärille ja kuuluvat näin jokaiselle atomille ja sidokselle yhteisesti. Tämä tekee aromaateista muita hiilivetyjä stabiilimpia ja tätä uniikkia elektronien sijaintia, delokalisoituneisuutta, kutsutaan aromaattisuudeksi.

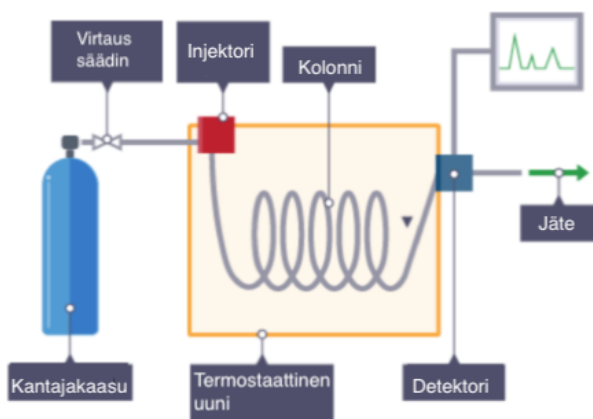
Aromaattien nimi viittasi aiemmin aromaateille ominaiseen, voimakkaaseen tuoksuun, mutta nykyään nimellä viitataan yhdisteisiin, joilla on edellä mainittuja elektronisia, rakenteellisia tai kemiallisia ominaisuuksia. [8.]

3 Kaasukromatografia

Kaasukromatografia (GC) on orgaanisen kemian analyysitekniikka, joka perustuu näytteen dynaamiseen tasapainoon, toisin sanoen liikkumiseen kahden eri faasin välillä. Kaasukromatografia soveltuu kaikille yhdisteille, jotka saadaan höyrystymään ilman että ne hajoavat. Joskus yhdiste tosin pitää derivatisoida, jotta se pystytään analysoimaan kaasukromatografisesti. Kaasukromatografian faasit ovat stationäärifaasi eli paikallaanpysyvä faasi, joka on neste ja liukuva faasi, joka on inertti kaasu. Stationäärifaasi valitaan muun muassa tutkittavien yhdisteiden adsorptio- ja partitio-ominaisuuksien mukaan.

Kuvassa 1 näkyy kaasukromatografi-laitteiston kaavakuva. Kaasukromatografian tärkeimmät osat näytteen kulkemisen loogisessa järjestyksessä ovat

- injektori, josta näyte syötetään laitteeseen
- kolonni, jossa sijaitsevat molemmat faasit ja joka sijaitsee lämpötilasäädellyssä kolonniuunissa
- detektori, joka tunnistaa yhdisteet sitä mukaa, kun ne eluoituvat kolonnista ulos.



Kuva 1. Kaasukromatografian kaavakuva [9, muokattu].

Kaasukromatografisen ajon aikana yhdisteet saadaan erottumaan toisistaan. Erottuminen riippuu yhdisteiden ominaisuuksista, kuten vuorovaikutuksesta kolonnimateriaalin kanssa ja niiden kiehumispisteestä. Yleisesti voidaan sanoa, että pienimmän kiehumispisteen omaava yhdiste tulee ulos ensimmäisenä, koska se viettää suurimman osan ajastaan liikkuvassa faasissa. Usein yhdisteet erottuvatkin kiehumispisteiden mukaisessa järjestyksessä, mutta olosuhteilla, kuten kolonnilla ja liikkuvalla faasilla voidaan vaikuttaa asiaan.

3.1 Kantajakaasu

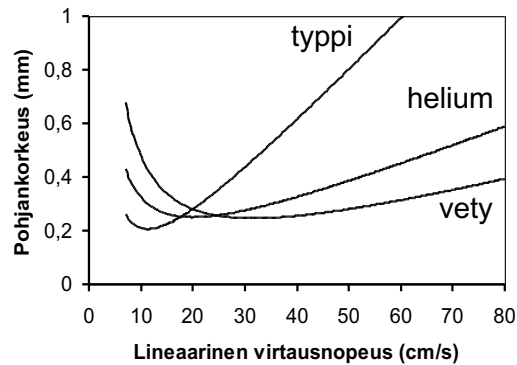
Kaasukromatografiassa kaasun on liikkuva faasi, jonka mukana yhdiste kulkee. Kantajakaasu voi olla lähes mikä tahansa kaasun, kunhan se on inertti eli se ei reagoi kummankaan faasin tai näytteen kanssa. Sen täytyy myös olla todella puhdasta, jotta se ei likaa laitteistoa ja/tai aiheuta ylimääräisiä piikkejä kromatogrammiin. [10.]

Kantajakaasun valintaa suunniteltaessa lineaarinen virtausnopeus (cm/s) on hyvä laskea eri kaasuille, koska sillä voi arvioida analyysiaikaa ja kaasun kulutusta. Lineaarisen virtausnopeuden voi laskea van Deemterin yhtälöllä:

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (1)$$

”jossa A, B, C= ovat vakioita ja u= liikkuvan faasin keskimääräinen viskositeetti”

Kun H:n arvo on pienin (käyrän minimikohta vastaa virtausnopeus) on kolonnin pohjaluku suurin ja erottuminen tehokkainta. [10.] Kantajakaasua valittaessa on hyvä ottaa huomioon myös mm. kustannustehokkuus ja turvallisuus. Tyypillisimpien kantajakaasujen van Deemterin käyrät on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. van Deemterin käyrät typelle, heliumille ja vedylle. [10].

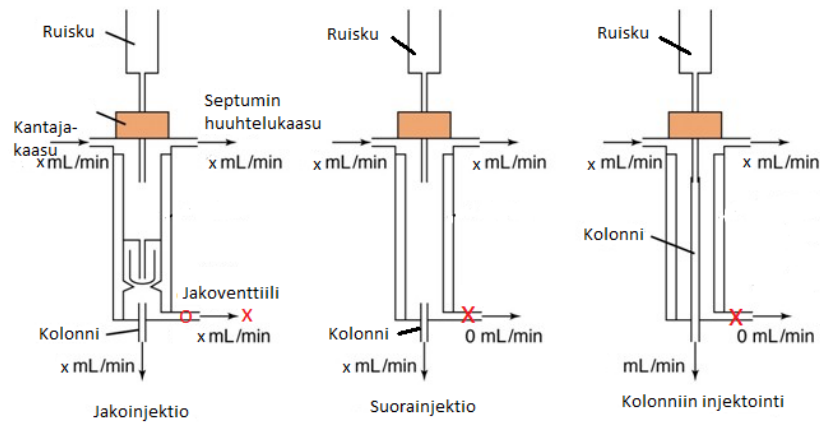
3.2 Näytteensyöttö

Näytteensyöttötekniikka vaikuttaa kromatogrammin piikkien muotoon sekä tulosten toistettavuuteen ja tarkkuuteen. Sopiva näytteensyöttötekniikka valitaan riippuen näytteestä, laitteistosta ja analysoitavista yhdisteistä. Näytteensyöttö on nykyään lähes aina automatisoitua automaattisen näytteensyöttäjän ansiosta, joten tulokset ovat hyvinkin toistettavia. Näytteensyötössä käytetään teräviä, kapeita injektointiruiskuja, jotka huuhdellaan sopivalla liuottimella ja näyteliuksella useasti ennen varsinaista näytteensyöttöä.

Käytetyimpiä näytteensyöttötekniikoita ovat

- suorainjektio (*engl. splitless injection*)
- kolonniin injektointi (*engl. on-column injection*)
- jakoinjektio (*engl. split injection*). [11.]

Kuvassa 3 havainnollistetaan injektointitekniikoiden erot.



Kuva 3. Injektointitekniikoiden erot

Suorainjektiossa näyte injektoidaan kokonaan injektoriin, jakoventtiili suljettuna. Kolonniin alkulämpötila säädetään parikymmentä celsiusastetta matalammaksi kuin käytetyn liuottimen kiehumispiste. Kantajakaasu kuljettaa liuotinmolekyylejä, näyte konsentroituu ja muodostaa kapean vyöhykkeen kolonniin. Noin minuutin kuluttua injektioista, kun suurin osa näytteestä on muodostanut vyöhykkeen kolonniin, jakoventtiili avataan ja kolonniin lämpötila lähtee nousemaan lämpötilaohjelman mukaisesti. Liuonneet yhdisteet ilmenevät kromatogrammissa kapeina piikkeinä. Kapeat piikit ovat liuotinefektin ansiota ja liuotinefektin käyttö onkin ns. pakollinen käytettäessä suorainjektioita. Suorainjektio sopii hyvin epäpuhtauksia sisältäville näytteille, haihtuville näytteille ja pienille ainemäärille. Suorainjektiossa käytetään faasitonta, deaktivoitua esikolonnia, jotta varsinainen kolonne ei likaantuisi ja olisi näin ollen pitkäikäisempi. [10; 11; 12.]

Kolonniin injektoinnissa koko näytemäärä menee kolonniin, joten se soveltuu parhaiten laimeille näytteille. Sulkuventtiili, joka ohjaa neulakanavaa, avataan ja näyte injektoidaan ruiskulla suoraan kolonniin, tarkemmin sanottuna kolonniin jäähdytettyyn alkupäähän. Sen jälkeen sulkuventtiili suljetaan ja näyte höyrystyy. Hyviä puolia kolonniin injektoinnissa onkin minimaaliset näytehäviöt sekä hyvä tarkkuus ja toistettavuus. Tekniikan heikkoutena kyseisessä näyteenäytötekniikassa on kolonniin likaantuminen, jos ei käytetä esikolonnia. [10; 11; 12.]

Jakoinjektio

Jakoinjektio eroaa edellä mainituista näytteen-syöttötekniikoista sillä, että vain osa näytteestä menee kolonniin ja höyrystyskammion lämpötila on yleensä korkeampi kuin lämpötilaohjelman maksimilämpötila. Jakoinjektioinnissa näyte injektoidaan kuumaan injektoriiin, höyrystyskammioon, jossa näytteen kaikkien komponenttien tulee höyrystyä nopeasti kaasufaasiin. Höyrystyskammion lämpötila onkin kriittinen parametri tässä injektointitekniikassa. Lämpötilan tulee olla lähellä korkeimmalla kiehuvan yhdisteen kiehumispistettä, mutta ei kuitenkaan liian korkea, etteivät näytemolekyylit hajoa. Jakoinjektiossa rajoituksena onkin, että yhdisteiden tulee olla termisesti stabiileja. [10; 11; 12.]

Injektion jälkeen suurin osa höyrystyneestä näytteestä poistuu kantajakaasun mukana jakoventtiilin kautta ulos ennen kolonnia. Jakoventtiili sulkeutuu injektioinnin päätyttyä ja loput höyrystyneistä yhdisteistä kulkeutuvat kantajakaasun mukana kolonniin. Jakosuhte (engl. *split ratio*) eli kantajakaasun kolonniin menevän ja kolonnista ohivirtaavan kaasun suhte määrittää kuinka suuri osa höyrystyneestä näytteestä kulkeutuu kolonniin ja kuinka suuri osa virtaa ohi. Jakoinjektio sopii suuren pitoisuuden näytteille. Jakoinjektio säästää kolonnia, koska suurin osa näytteestä ei päädy kolonniin asti. Jakoinjektiota käytettäessä on kuitenkin tärkeää määrittää lineaarisuus ja toistettavuus analysoitaville yhdisteille, koska eri tavalla höyrystyvät yhdisteet voivat jakautua eri suhteissa ohivirtaukseen ja kolonniin [10; 11; 12.]

3.3 Kolonniuuni ja kolonnit

Kolonne sijaitsee kolonniuunissa, jonka lämpötilaa voidaan tarkasti säädellä. Isotermisessä ajossa lämpötila uunissa pidetään vakiona, kun taas gradienttiasossa uunin lämpötilaa muutetaan ajon aikana. Uunin lämpötila-alue on laaja: esimerkiksi -20 °C:sta 400 °C:seen. Ylä- ja alarajan määrää kolonnin stationäärifaasin lämmönkestävyys. [10.] Kolonniuuni jäähtyy aina näytteen välissä lämpötilaohjelman mukaisesti, mikä tekee kaasukromatografiasta hitaampaa kuin nestekromatografia.

Kolonnissa tapahtuu yhdisteiden erottuminen. Kolonnin toinen pää on liitetty injektoriiin ja toinen pää detektoriiin. Yleisimpiä kolonneja ovat kapillaarikolonnit, jotka ovat voivat vaihdella 15–60 m, yleisimmin 30 m pitkiä, alle millimetrin sisähalkaisijaltaan ja niiden

sisäpinnalla on 0,1–1 µm stationäärifaasikerros. Yleisimpiä stationäärifaaseja ovat polysiloksaanit, koska niiden terminen stabiilisuus on hyvä ja sitä myöten niiden käyttöikä on pitkä. [10.] Kolonneissa on paljon eroja pituuden, halkaisijan ja sisällön puolesta, jotka vaikuttavat laitteen resoluutioon ja yhdisteiden erottumiseen. Oikean kolonnin valinta oikeaan tarkoitukseen/oikeille yhdisteille on todella tärkeää analyysin onnistumisen kannalta.

3.4 Detektorit

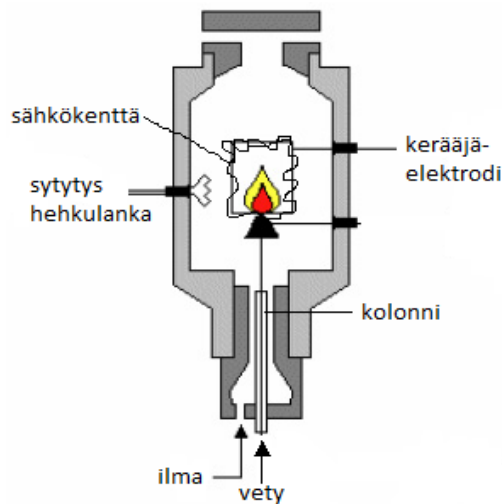
Kaasukromatografiassa detektorit eli ilmaisimet havaitsevat analyyttien ionisaation tai jonkun muun fysikaalisen, optisen tai sähkökemiallisen ominaisuuden ja muuntavat sen sähköiseksi signaaliksi, joka on suoraan verrannollinen näytteen eri analyyttien pitoisuuteen. [11.]

Detektorit voidaan jakaa yleisiin, selektiivisiin ja spesifisiin detektoreihin, riippuen detektorin detektointikyvystä. Yleisdetektorit, kuten lämmönjohtokykydetektorit, sopivat nimensä mukaisesti lähes kaikkien yhdisteiden yleiseen havainnointiin. Selektiiviset detektorit, kuten typpi-fosforidetektori (NPD), taas antavat signaalin jollekin tietylle ominaisuudelle, kuten typpi-fosforidetektorin tapauksessa kaikille typpeä tai fosforia sisältäville yhdisteille. Selektiiviset detektorit voivat toisaalta antaa myös virheellistä tulosta, koska riittävän suuri pitoisuus jotain muuta yhdistettä saattaa antaa detektorivasteen. Spesifiset detektorit taas ovat detektoreita, jotka reagoivat vain jollekin tietylle näytekomponentille. [11.]

Detektori valitaan analysoitavien yhdisteiden mukaan ja lisäksi siltä vaaditaan muun muassa herkkyyttä, pientä taustakohinaa, pitkäikäisyyttä, stabiiliutta, helppoutta puhdistaa ja laajaa mittausaluetta.

Liekki-ionisaatiidetektori

Liekki-ionisaatiidetektori on yksi yleisimmin käytetyistä kaasukromatografian detektoreista. FID luokitellaan välillä virheellisesti yleisdetektoreihin, mutta se on selektiivinen, koska se antaa vasteen vain yhdisteille, jotka ionisoituvat vety-ilmaliekissä.



Kuva 4. Liekki-ionisaatiidetektorin rakenne [11, muokattu].

Kuten kuvasta 4 näkyy, liekki-ionisaatiidetektorissa kolonnin loppupää kiinnittyy detektoriin ja detektoriin syötetään vetyä ja ilmaa kantajakaasun lisäksi. Yhdisteiden eluoiduttua kolonnista ne palavat vety-ilmaliekissä ionisoituen, sähkökentän sisällä, ja kerääjä-elektrodi mittaa niistä syntyvän sähkövirran. Detektointi perustuu siihen, että liekin sähkönjohtokyky (sähkövirta) muuttuu lineaarisesti ainemäärän suhteen: mitä suurempi sähkövirta, sitä enemmän yhdistettä. Sähkövirran suuruus riippuu pääasiassa molekyylin hiiliatomien lukumäärästä, hiilirungon rakenteesta ja funktionaalisista ryhmistä. Liekki-ionisaatiidetektorin parhaita puolia ovat sen laaja detektointialue sekä hyvä lineaarisuus ja matala määrittäysraja. Sen huonoja puolia on, että se ei havaitse hyvin esimerkiksi hiili-diosidia, happea ja vettä. [11; 12.]

4 Kevyiden öljytuotteiden hiilivetyanalytiikka

Kevyet öljytuotteet ovat bensiinejä, dieselöljyjä ja kevyitä polttoöljyjä. Kevyet öljytuotteet sisältävät pääosin parafiinisia ja aromaattisia yhdisteitä. Öljytuotteiden hiilivetykoostumus on tärkeä selvittää viranomaisten säädösten vuoksi, ja tietämällä öljytuotteiden sisällön laadun öljytuotteen toimivuutta voidaan arvioida. Kevyiden öljytuotteiden hiilivetyjä voi analysoida monella orgaanisen kemian menetelmällä. Kevyiden öljytuotteiden analytiikalle pätee aina pari sääntöä, näytteet tulee säilyttää jääkaapissa tai pakastimessa, sillä suurin osa hiilivedyistä ovat hyvin haihtuvia ja jotkin hiilivedyt ovat myös hyvin vaarallisia, joten niitä tulee käsitellä huolellisesti, hyvin ilmastoiduissa vetokaapeissa. Näytteet saattavat myös sisältää bentseeniä, joka on myrky. Neste Oyj:lla eniten käytettyjä menetelmiä, bensiinin hiilivetyjen analysoitiin, validoitavan PONA-menetelmän lisäksi käytössä ovat bensatislaus (ASTM D7096) ja ENISO 22854 -menetelmä, joka ajetaan Reformulyzer-laitteella. Tukimenetelmiä PONA-menetelmälle taas Neste Oyj:lla ovat bentseeni- ja tolueenipitoisuuden määrittäminen (EN12177) sekä happipitoisuuden määrittäminen (Nesteen oma menetelmä).

Jos kevyt öljytuote sisältää paljon happea (oxygenaatteja) tai bentseeniä ja tolueenia, edellä mainitut menetelmät eivät yksinään riitä koostumuksen selvittämiseen. NM40-menetelmällä voidaan määrittää ETBE:n, TAAE:n, etanolin ja muiden oxygenaattien pitoisuudet ja kokonaishappipitoisuus. Menetelmän laitteisto on GC-AED (alkuaineselektiivinen atomiemissiodetektor) ja se soveltuu kaikille öljytuotteille, joiden kiehumisalueen loppupiste on alle 350 °C. Menetelmän lineaarinen mittausalue happiyhdisteille on 0,01 - 3,5 p- % -O. Menetelmässä käytetään sisäistä standardia ja ohjelma tunnistaa happikomponentit automaattisesti ja antaa tulokset suoraan happena painoprosentteina. [13.]

EN 12177 -standardin avulla näytteestä taas voidaan määrittää bentseeni- ja tolueenipitoisuus, jos on huomattu tai tiedetään etukäteen, että näyte sisältää paljon bentseeniä tai tolueenia. Menetelmässä käytetty laite on GC-FID, Deanin kytkimellä ja se sopii polttoaineille, joiden kiehumisalueen loppupiste on alle 220 °C. Laitteisto sisältää kaksi kolonnia ja kaksi FID:a. Menetelmästä saadaan sisäisten standardien avulla tulokset tilavuusprosentteina ja saadut tulokset syötetään Excel-makroon NM291 tulosten kanssa. [14.]

Bensatislaus on kromatografinen, laboratorio-olosuhteissa tehtävä simuloitu bensiinin tislauks. Kyseisessä menetelmässä näyte haihtuu ja kulkeutuu kantajakaasun mukana ei-polaariseen kolonniin, jonka lämpötilaa nostetaan lineaarisesti. Yhdisteet eluoituvat kiehumispisteiden mukaisessa järjestyksessä ja ne havaitaan FID-detektorilla. Tuloksena saadaan näytteen koko kiehumisalue, -IBP-FBP°C (*Initial boiling point, final boiling point*), mutta ei tarkempaa tietoa näytteen sisällöstä. Todella kevyiden yhdisteiden pituisuuksia on hankala määrittää tarkasti ja etanoli ja muut oxygenaattit saattavat eluoitua samaan aikaan hiilivetyjen kanssa ja vaativat siksi erikseen mitatut vasteet. [15.]

Reformulyzer-laitetta käytetään nopeutensa vuoksi PONA-analyysin vaihtoehtoisena menetelmänä, vaikkakaan siitä ei saada yhtä paljoa informaatiota. Reformulyzer -menetelmä pohjautuu SFS-EN ISO 22854 -standardiin ja on kaasukromatografinen menetelmä tyydyttyneiden, olefiinisten ja aromaattisten hiilivetyjen sekä bentseenin ja oxygenaattien analysointiin. Erona PONA-menetelmässä käytettävään kaasukromatografiin, Reformulyzer sisältää loukkuja, jotka keräävät ensin tietyt ryhmät ja lopuksi yhdisteet eluoidaan ryhmä kerrallaan FID-detektorille. Loukut ovat lyhyitä, lämpötila kontrolloituja kolonneja, joiden pinnalla on erilaisia stationääri faaseja. Kuten PONA-menetelmässä, Reformulyzerin tulokset suhteutuvat painoprosentteina piikkien kesken. Reformulyzerilla tulokset saadaan ryhmätasolla ja alaryhmien hiililukutasolla. [16.] Monissa Neste Oyj:n projekteissa halutaan saada yksityiskohtaisempaa tietoa näytteestä ja tästä syystä PONA-menetelmä on siihen tarkoitukseen sopivampi.

Yksi vaihtoehtoinen hiilivetyjen ryhmäanalyysimenetelmä on GC-VUV (*Vacuum ultraviolet absorption spectroscopy detector*) (ASTM D8071). Standardi on tehty parafiinien, isoparafiinien, olefiinien, nafteenien, aromaattien sekä etanolin ja metanolin tunnistamiseen kipinäsytytteisistä polttoaineista. Standardi ohjaa tekemään validointia varten näytteseoksen, ajamaan kontrollinäytteitä säännöllisesti ja määrittämään markkereita/merkkiaineita ajodatasta, kuten retentioaikoja lineaarisille alkaaneille, joita ohjelmiston kirjasto käyttää avukseen tunnistessaan muita kromatogrammin piikkejä. Laskukaavoilla tulokseksi saadaan painoprosentteina polttoaineen sisältö. Menetelmällä on rajoituksensa, esim bentseeniä on testattu vain alueelle 0,08 - 2,2 p- %, mutta standardi lupaa mahdollisia laajempia mittausalueita. Jotkin hiilivedyt eluoituvat samanaikaisesti menetelmällä, mutta vakuumin ultravioletti spektrometri -detektorin absorbanssispektrin avulla piikit voidaan erottaa toisistaan. [17.]

5 Validointi

Validointi, toisin sanoin varmentaminen, tarkoittaa jonkin analyysimenetelmän kehittämistä tai toteamista käyttökelpoiseksi siihen tarkoitukseen mihin se on luotu. Validointi suoritetaan yleensä laboratorioympäristössä analysoimalla useita näytteitä ja saadusta datasta lasketaan luotettavuutta kuvaavia parametreja, esimerkiksi mittausepävarmuus, toistettavuus, uusittavuus, oikeellisuus, selektiivisyys, spesifisyys sekä toteamis- ja määrittämissrajat. Validointi pitää sisällään validointisuunnitelman, itse mittaukset, tulosten tilastollisen arvioinnin ja dokumentoinnin. Validointia suunniteltaessa voi käyttää avuksi validointioppaita.

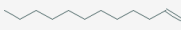





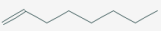

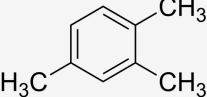

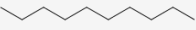

Validointiin tarvitaan yleensä jokin kaupallinen, tarkasti määritetty, referenssimateriaali, jotta analyysimenetelmän oikeellisuudesta voidaan olla varmoja. Myös nollanäytteitä on hyvä tarkastella validoinnin yhteydessä sekä menetelmää käytettäessä, jotta saadaan selville kontaminaatiot tai ns. muistijäljet. Yleensä validoinnissa voidaan laskea myös laboratorion sisäistä uusittavuutta tai verrata menetelmää johonkin toiseen vastaavaan menetelmään, esimerkiksi standardimenetelmään. Validointidataa voidaan käsitellä mm. MUKIT-ohjelmalla tai Excelillä.



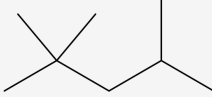

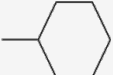



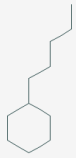

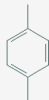

Validointi lisää huomattavasti luotettavuutta esimerkiksi asiakkaiden parissa ja siksi esimerkiksi Neste Oyj:ssä kaikkien menetelmien tulee olla validoituja. Neste Oyj:llä on toimintajärjestelmäohje validointia varten vuodelta 2001. Toimintajärjestelmäohjeen mukaan analyysimenetelmän validoinnin tulee pitää sisällään seuraavat validointiparametrit: selektiivisyys, spesifisyys, mittausalue, lineaarisuus, herkkyys, toteamisraja, määrittämissraja, häiriöalttius, tarkkuus ja täsmällisyys. [18.]

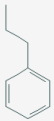

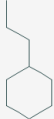





6 Kemikaalit ja laitteisto

Toteamis- ja määrittämissrajat määritettiin taulukossa 1 listatuille kemikaaleille. Kemikaalit valittiin hiililuvun ja ryhmän mukaan niin, että kaikki ryhmät (P, O, N, A) olivat edustettuina.

Taulukko 1. LOD, LOQ ja lineaarisuuden määrittämissä käytetyt kemikaalit ja niiden tärkeimmät ominaisuudet [19.]

	1-dodekeeni		
	Valmistaja	Sigma-Aldrich	
	Puhtaus	≥99 %	
	Eränumero	BGBC5056V	
	Moolimassa	168.324 g/mol	
	Kiehumispiste	214 °C	
	Tiheys	0,762 kg/m ³	
	1-hekseeni		
	Valmistaja	Fluka AG	
	Puhtaus	95 %	
	Eränumero	-	
	Moolimassa	84.162 g/mol	
	Kiehumispiste	63 °C	
	Tiheys	0,678 kg/m ³	
	1-noneeni		
	Valmistaja	Fluka AG	
	Puhtaus	-	
	Eränumero	A959936	
	Moolimassa	126.243 g/mol	
	Kiehumispiste	147 °C	
	Tiheys	0,733 kg/m ³	
	1-okteeni		
	Valmistaja	Sigma-Aldrich	
	Puhtaus	-	
	Eränumero	BCBW1887	
	Moolimassa	112.216 g/mol	
	Kiehumispiste	121 °C	
	Tiheys	0,727 kg/m ³	
	1,2,4-trimetyyli-bentseeni		
	Valmistaja	Sigma-Aldrich	
	Puhtaus	98 %	
	Eränumero	WXBC1151V	
	Moolimassa	120.195 g/mol	
	Kiehumispiste	169 °C	
	Tiheys	0,809 kg/m ³	
	dekaani		
	Valmistaja	Sigma-Aldrich	
	Puhtaus	99,66 %	
	Eränumero	MKBH9594V	
	Moolimassa	142.286 g/mol	
	Kiehumispiste	174 °C	
	Tiheys	0,734 kg/m ³	

	dodekaani		
	Valmistaja	VWR	
	Puhtaus	>99 %	
	Eränumero	16J054003	
	Moolimassa	170.34 g/mol	
	Kiehumispiste	216 °C	
	Tiheys	0,751 kg/m ³	
	iso-oktaani		
	Valmistaja	Merck	
	Puhtaus	≥99,8 %	
	Eränumero	I0924618746	
	Moolimassa	114.232 g/mol	
	Kiehumispiste	99 °C	
	Tiheys	0,696 kg/m ³	
	metyylisykloheksaani		
	Valmistaja	Merck	
	Puhtaus	>99 %	
	Eränumero	S32271044	
	Moolimassa	98.189 g/mol	
	Kiehumispiste	101 °C	
	Tiheys	0,774 kg/m ³	
	pentaani		
	Valmistaja	VWR	
	Puhtaus	99,7 %	
	Eränumero	17G064003	
	Moolimassa	72.151 g/mol	
	Kiehumispiste	36 °C	
	Tiheys	0,631 kg/m ³	
	pentyylisykloheksaani		
	Valmistaja	Alfa Aesar	
	Puhtaus	98 %	
	Eränumero	10122940	
	Moolimassa	154.297 g/mol	
	Kiehumispiste	203 °C	
	Tiheys	0,809 kg/m ³	
	p-ksyleeni		
	Valmistaja	Sigma-Aldrich	
	Puhtaus	≥99 %	
	Eränumero	BCBK8904V	
	Moolimassa	106.168g/mol	
	Kiehumispiste	138 °C	
	Tiheys	0,774 kg/m ³	

	propyylibentseeni		
	Valmistaja	Sigma-Aldrich	
	Puhtaus	≥99 %	
	Eränumero	BCBR751V	
	Moolimassa	120.195 g/mol	
	Kiehumispiste	159 °C	
	Tiheys	0,797 kg/m ³	
	propyylisykloheksaani		
	Valmistaja	Sigma-Aldrich	
	Puhtaus	99 %	
	Eränumero	SHBB8996V	
	Moolimassa	126.243 g/mol	
	Kiehumispiste	157 °C	
	Tiheys	0,797 kg/m ³	
	sykloheksaani		
	Valmistaja	VWR	
	Puhtaus	100 %	
	Eränumero	17H254025	
	Moolimassa	84.162 g/mol	
	Kiehumispiste	81 °C	
	Tiheys	0,783 kg/m ³	
	tolueeni		
	Valmistaja	Merck	
	Puhtaus	99,96 %	
	Eränumero	K47769125615	
	Moolimassa	92.141 g/mol	
	Kiehumispiste	111 °C	
	Tiheys	0,871 kg/m ³	

Validoinnissa käytettiin Agilentin kaasukromatografien lippulaivamallia, Agilent Technologies 7890B -laitetta, jonka tiedot löytyvät taulukosta 2, mukanaan käytetyt välineet.

Taulukko 2. Validoinnissa käytetty laitteisto ja välineet

Agilent Technologies 7890B GC System	
Osa	Lisätietoa
Kolonne	Agilent 122–1063 DB-1 (-60 °C–325 °C), koko: 60 m x 250 µm x 1 µm
Detektori	Liekki-ionisaatiodetektori (<i>Flame Ionization detector, FID</i>)
Näytteensyöttäjä	Agilent Technologies 7693 (ALS)
Injektio tekniikka	Jakoinjektio ja suorainjektio
Välineet	
Automaattipipetti	Biohit 20–200 µl
Automaattipipetti	Biohit 100–1000 µl
Lasiruisku	Microliter #80377 1–10 µl Hamilton Co.

7 Työn suoritus

Validoinnissa käytettiin kahta sisäistä näytettä, kahta kaupallista ja 16:ta kemikaalia. Ne ajettiin valmiilla menetelmällä OpenLab CDS -ohjelmistossa ja integroitiin samalla ohjelmistolla. Massatunnistuksen valmistuttua tehtiin korjaukset integrointiin ja saatu data syötettiin Excel-makroon. Excelistä saatiin painoprosentit ryhmätasolla ja alaryhmien hiililukutasolla sekä komponentteittain. Työn suoritus piti sisällään näytteiden tekemisen, ajamisen, piikkien integroinnin ja tulosten tulkinnan.

7.1 Analyysimenetelmä

Parafiini-, isoparafiini-, olefiini-, nafteeni- ja aromaattipitoisuuksien määrittäminen menetelmällä, lyhemmin PiONA-menetelmällä, määritetään kvantitatiivisesti edellä mainittuja ryhmiä, pääryhminä, alaryhminä ja alaryhmien hiililuvuittain sekä yksittäisiä komponentteja kevyistä öljytuotteista kuten bensiinistä kaasukromatografisesti. Pääryhmiksi luokitellaan parafiinit (P), olefiinit (O), nafteenit (N) ja aromaattit (A). Alaryhmiksi luokitellaan isoparafiinit (iP), suoraketjuiset parafiinit (nP), isoolefiinit (iO), suoraketjuiset olefiinit (nO), parafiiniset nafteenit (pN) ja olefiiniset nafteenit (oN). Alaryhmien hiililuvuista puhuttaessa tarkoitetaan edellä mainittujen alaryhmien hiililukutasoa pitoisuuksia, esim. C7-isoparafiineja. Yksittäisistä komponenteista puhuttaessa taas tarkoitetaan kaikkein tarkinta tietoa eli esim. Cis-2-hepteeni-yhdistettä.

Menetelmä on ollut käytössä Neste Oyj:llä vuosikymmeniä, jo ajoista, kun ei ollut tietokonepohjaisia integrointiohjelmia vaan kromatogrammin piikit piirrettiin millimetripaperille, leikattiin irti ja punnittiin. Menetelmä on Neste Oyj:n oma, mutta mahdollisesti pohjautuu ASTM D6730 -standardiin. Erona standardiin Neste Oyj:n menetelmässä käytetään 60 metrin kolonna 100 metrin kolonnin sijaan. [20.]

Menetelmään tarvitaan myös massaspektrometrisesti tunnistetut komponentit ja vastekertoimet. Menetelmässä ei ole ulkoista kalibrointia eikä käytössä ole sisäistä standardia vaan menetelmä perustuu piikkien pinta-alojen suhteuttamiseen. Menetelmä on sekä kvalitatiivinen (GC-MS puoli) että kvantitatiivinen (GC-FID puoli). Sillä saadaan todella suuri määrä dataa (satoja piikkejä) ja datan käsittely laskentaohjelmalla on työlästä. Laskentaohjelman nopeuttamiseksi ja avuksi Neste Oyj:lla on käytössä PONA-lista, jossa

hiilivety-yhdisteille C1–C12 on annettu yksilölliset numerot. Lista sisältää myös muutamia raskaampia yhdisteitä, joita tarvitaan tutkimusnäytteitä analysoitaessa. Lisäksi listassa on numeroitu yleisiä bensiininäytteiden yksittäisiä heteroyhdisteitä ja oxygenaatteja sekä tuntemattomia ja yleisiä ryhmiä kuten C11-parafiinit. [21.]

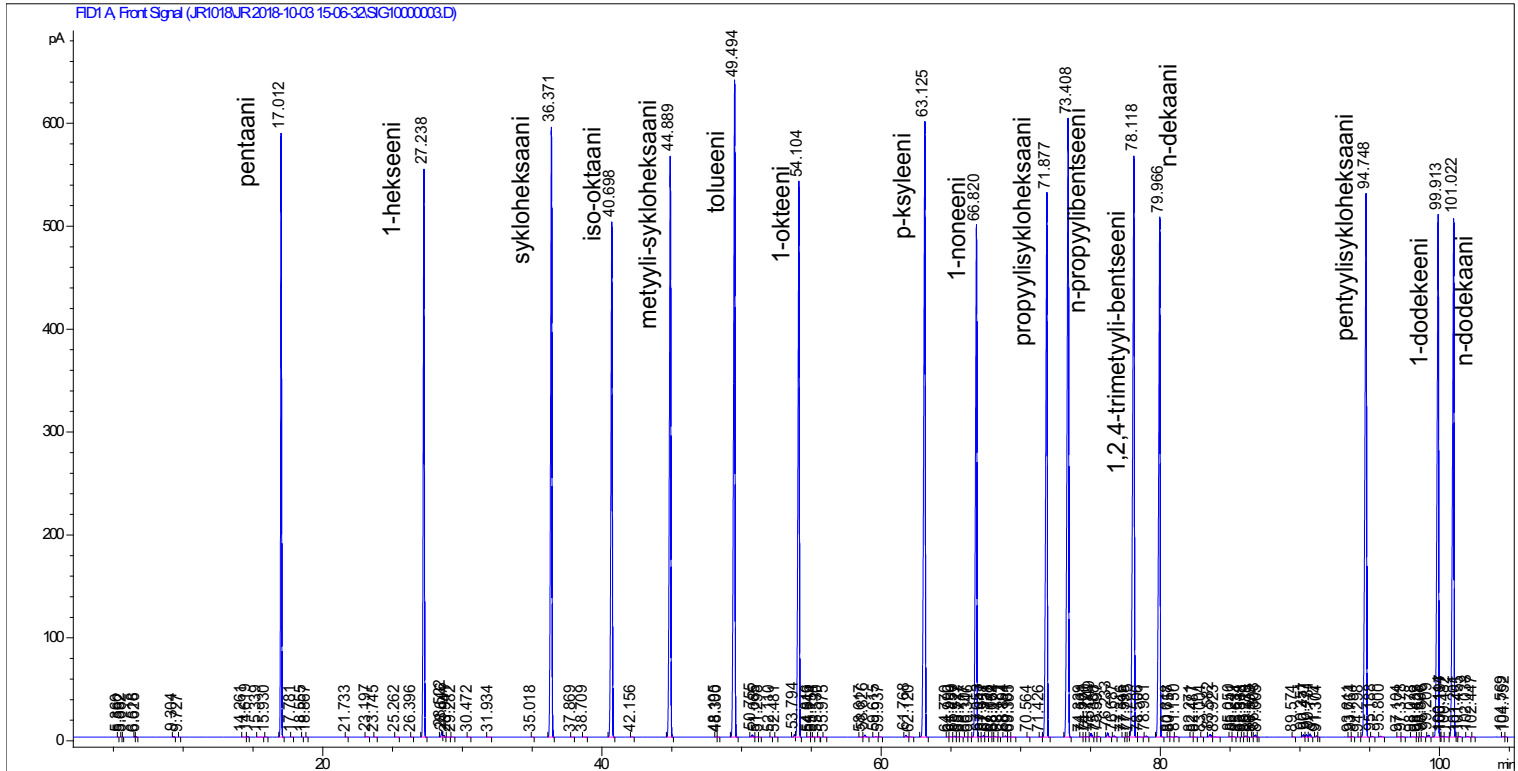
7.2 Näytteet

Näytteen esikäsittelyä ei tarvinnut tehdä, sillä näytteet ja kemikaalit olivat valmiiksi liuosmuodossa. Näytteet siirrettiin vialeihin, joissa oli kaventajat ja analysoitiin. Toistettavuutta ja uusittavuutta varten käytettiin Neste Oyj:n bensiininäytettä ja Neste Oyj:n sisäistä referenssinäytettä RM 1654, joita säilytettiin pakkasessa.

Oikeellisuutta varten käytettiin kaupallista, ei-sertifioitua, DHA PONA Standard-näytettä (RESTEK, 30731, #052764), joka sisälsi 188 yhdistettä ja oli ainut saatavilla oleva komponenttitason referenssi. Lisäksi käytettiin kaupallista, sertifioitua, Gasoline M ref M3 -näytettä (Analytical Controls, PAC, 20001.544,00.02.047, #005), joka oli ryhmätason referenssi, joka sisälsi tarkasti tiedetyt pitoisuudet hiilivetyjä pääryhmätasolla. Käytettiin kahta referenssinäytettä, koska niistä saatiin eri tarkkuudella tietoa oikeellisuudesta ja vaikka toinen ei ollut sertifioitu, se katsottiin hyödylliseksi.

Taulukon 1 kemikaaleja käytettiin lineaarisuutta ja toteamis- ja määrittämissä varten. Pipetoinnit tehtiin automaattipipeteilla ja lasiruiskuilla taulukon 3 mukaisesti.

Valitut kemikaalit ajettiin yhtenä seoksena kaasukromatografilla varmistuakseen, että analytit erottuivat toisistaan, ja tämän jälkeen valmistettiin 64 lineaarisuusnäytettä. Kuvassa 5 on seoksen kromatogrammi.



Kuva 5. Lineaarisuuden määrittämiseen käytettyjen 16 kemikaalin kromatogrammi

Taulukko 3. Määrittäjärajoja varten valmistetut näytteet (pipetoitavat tilavuudet, ml)

Valmistettavat näytteet																
Yhdiste	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10	n11	n12	n13	n14	n15	n16
pentaani	0,95									0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022
1-dodekeeni	0,022	0,95									0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008
propyyliisokloheksaani	0,008	0,022	0,95									0,002	0,003	0,004	0,005	0,006
124trime-bentseeni	0,006	0,008	0,022	0,95									0,002	0,003	0,004	0,005
iso-oktaani	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95									0,002	0,003	0,004
1-okteeni	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95									0,002	0,003
pentyyliisokloheksaani	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95									0,002
tolueeni	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95								
dekaani		0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95							
1-noneeni			0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95						
sykloheksaani				0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95					
p-ksyleeni					0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95				
dodekaani						0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95			
1-hekseeni							0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95		
me-sykloheksaani								0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95	
propyylibentseeni									0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,95
Yhdiste	n17	n18	n19	n20	n21	n22	n23	n24	n25	n26	n27	n28	n29	n30	n31	n32
pentaani	0,8									0,002	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08
1-dodekeeni	0,08	0,8									0,002	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06
propyyliisokloheksaani	0,06	0,08	0,8									0,002	0,005	0,006	0,007	0,04
124trime-bentseeni	0,04	0,06	0,08	0,8									0,002	0,005	0,006	0,007
iso-oktaani	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8									0,002	0,005	0,006
1-okteeni	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8									0,002	0,005
pentyyliisokloheksaani	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8									0,002
tolueeni	0,002	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8								
dekaani		0,002	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8							
1-noneeni			0,002	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8						
sykloheksaani				0,002	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8					
p-ksyleeni					0,002	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8				
dodekaani						0,002	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8			
1-hekseeni							0,002	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8		
me-sykloheksaani								0,002	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8	
propyylibentseeni									0,002	0,005	0,006	0,007	0,04	0,06	0,08	0,8
Yhdiste	n33	n34	n35	n36	n37	n38	n39	n40	n41	n42	n43	n44	n45	n46	n47	n48
pentaani	0,6									0,004	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2
1-dodekeeni	0,2	0,6									0,004	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1
propyyliisokloheksaani	0,1	0,2	0,6									0,004	0,007	0,009	0,01	0,07
124trime-bentseeni	0,07	0,1	0,2	0,6									0,004	0,007	0,009	0,01
iso-oktaani	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6									0,004	0,007	0,009
1-okteeni	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6									0,004	0,007
pentyyliisokloheksaani	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6									0,004
tolueeni	0,004	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6								
dekaani		0,004	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6							
1-noneeni			0,004	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6						
sykloheksaani				0,004	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6					
p-ksyleeni					0,004	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6				
dodekaani						0,004	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6			
1-hekseeni							0,004	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6		
me-sykloheksaani								0,004	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6	
propyylibentseeni									0,004	0,007	0,009	0,01	0,07	0,1	0,2	0,6
Yhdiste	n49	n50	n51	n52	n53	n54	n55	n56	n57	n58	n59	n60	n61	n62	n63	n64
pentaani	0,45									0,003	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3
1-dodekeeni	0,3	0,45									0,003	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15
propyyliisokloheksaani	0,15	0,3	0,45									0,003	0,008	0,009	0,03	0,05
124trime-bentseeni	0,05	0,15	0,3	0,45									0,003	0,008	0,009	0,03
iso-oktaani	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45									0,003	0,008	0,009
1-okteeni	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45									0,003	0,008
pentyyliisokloheksaani	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45									0,003
tolueeni	0,003	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45								
dekaani		0,003	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45							
1-noneeni			0,003	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45						
sykloheksaani				0,003	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45					
p-ksyleeni					0,003	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45				
dodekaani						0,003	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45			
1-hekseeni							0,003	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45		
me-sykloheksaani								0,003	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45	
propyylibentseeni									0,003	0,008	0,009	0,03	0,05	0,15	0,3	0,45

7.3 Analysointi

Työ suoritettiin Wasson-ECE Instrumentation/ Agilent Technologies 7890B -kaasukromatografilla (Ilona), joka on kaksikanavainen split/splitless-syöttötavan sisältävä, liekki-ionisaatiodektoirin omaava analyysilaitte. Kuvassa 5 on kuva Ilona-laitteesta.



Kuva 6. Validointiajoissa käytetty Ilona-laite

Laitteeseen oli asennettu kaksi 60 metrin poolista kolonna. Kolonnit olivat 100 %:n dimetyylipolysiloksaani-stationäärifaasin sisältäviä kolonneja. Kolonni on metyyllillä substituoitu polysiloksaani, joten se on poolinen ja soveltui siis hyvin poolittomien yhdisteiden, kuten tässä tapauksessa, hiilivetyjen analysointiin. Edellä mainitussa kolonnissa stationäärifaasin ja näytekomponenttien väliset vuorovaikutukset perustuvat dispersiovuorovaikutuksiin, joten näytekomponentit eluoiuivat kolonnista lähinnä kiehumispisteen mukaan.

Kaasukromatografissa oli lisäksi vesikierrolla jäähdytettävä automaattinen näytteensyöttäjä, joka nopeutti huomattavasti analysointia ja eliminoi niin sanotut käyttäjästä johtuvat erinäisyydet. Jäähdytys käytti operoidakseen hiilidioksidia. Analyysilaitte käytti kantokaasuna heliumia ja FID käytti vetyä ja ilmaa. Validointia varten käytettiin vain ns. etupuolen

injektoria ja kolonnia. Tämän työn kaasukromatografi -laitteistossa oli suora- ja jakoinjektio mahdollisuus, mutta käytettiin vain jakoinjektiota. Jakosuhteella oli 165:1. Tarkemmat laitetiedot löytyvät osiosta Kemikaalit ja laitteisto, taulukosta 2. Laitteelle suoritettiin myös vuosihuolto kesken validointimittausten, mutta kolonnia ei tarvinnut vaihtaa, joten vuosihuollon ei pitäisi vaikuttaa tuloksiin.

Näytteet ajettiin taulukon 4 mukaisilla ajo-olosuhteilla. Poikkeuksena ajo-olosuhteisiin, PONA Standard-näytteet ajettiin poikkeuksellisesti käsin syötöllä näytteen vähäisyyden vuoksi. Käsinsyöttömenetelmästä tehtiin muuten samanlainen kuin automaattisesta bensa_m – menetelmästä, mutta hieman lyhempi: 150 minuutin ajo-ohjelma, jonka lämpötilagradientti nousi 222 °C:seen normaalin 300 °C:een sijaan. Myöskään lasiruiskua ei pesty näytteellä niin monta kertaa kuin varsinaisessa menetelmässä. Epäpuhtauksia ei kuitenkaan havaittu.

Taulukko 4. Validoitavan menetelmän GC-parametrit.

GC, BENZA_M menetelmä	
Injektorin syöttötapa	Jakoinjektio (<i>engl. Split</i>), jakosuhte 165:1
Injektiotilavuus ja ruiskun koko	Ruiskun koko 10 µl, injektiotilavuus 1 µl.
Uunin lämpötila ohjelma	0°C, 2 min 1,5°C/min → 300°C, 5 min
Injektorin pesut	Liuotin A (asetoni) ennen injektiota 6 x 8 µl, Liuotin B (asetoni) ennen injektiota 6 x 8 µl, näytteellä pesu 6 x 8 µl, näytteellä pumppaus 6 kertaa, Liuotin A (asetoni) injektion jälkeen 6 x 8 µl, Liuotin B (asetoni) injektion jälkeen 6 x 8 µl.
Kantokaasu	Helium 1,0 ml/min
Detektorin lämpötila ja kaasut	Lämpötila: 300 °C Vety 35 ml/min, Ilma 350 ml/min, <i>make-up flow</i> : Helium 30 ml/min

8 Validoinnin tulokset

Validoinnissa laskettiin parametreja ryhmätasolla parafiineille, olefiineille, nafteeneille ja aromaateille. Lisäksi laskettiin parametreja alaryhmätasolla n-parafiineille, i-parafiineille, i-olefiineille, n-olefiineille, p-nafteeneille ja o-nafteeneille. Riippuen validointiparametrin menetelmää tarkasteltiin myös alaryhmien hiililuvuittain. Myös pariakymmentä yksittäistä komponenttia tarkasteltiin uusittavuuden ja toistettavuuden osilta. Validointitulokset on ilmoitettu painoprosentteina, paitsi Gasoline M -näytteen oikeellisuustulos, joka on tilavuusprosentteina. Tuloksia on vertailtu suhteellisen keskihajonnan (RSD %) avulla ja suhteellisten keskihajontojen mediaaniluvuilla (Md). Jokaisen validointiparametrin mitaukset ja tulokset löytyvät liitteistä kokonaisuudessaan.

8.1 Määritys- ja toteamisraja

Määritys- ja toteamisraja määritettiin seuraavilla kemikaaleilla: pentaani, 1-hekseeni, sykloheksaani, iso-oktaani, me-sykloheksaani, tolueeni, 1-okteeni, p-ksyleeni, 1-noneni, propyylysykloheksaani, propyylibentseeni, 1,2,4-trimetyylibentseeni, dekaani, pentyylisykloheksaani, 1-dodekeeni, dodekaani. Parametreja varten valmistettiin 64 näytettä pitoisuusalueelle 0,002-0,95 p- %. 100 p- % näytteitä ei koettu tarpeelliseksi valmistaa, koska Neste Oyj:n näytteet eivät koskaan sisällä yhtä yhdistettä niin paljoa, tai sitten käytetään jotain eri analyysimenetelmää sen selvittämiseen.

Toteamisraja

Toteamisraja eli LOD tarkoittaa vähäisintä määrää, joka voidaan todeta jotain analyttia näytteessä, mutta ei välttämättä määritettyä kvantitatiivisesti. Toteamisraja voidaan laskea signaali-kohinasuhteesta (3:1). Tässä validoinnissa toteamisraja laskettiin alla olevan kaavan mukaan mittauspisteille 0,002 - 0,05 p- % [18].

$$LOD = 3,3 * \frac{\text{keskivirhe (Excel funktio)}}{\text{kulmakerroin (Excel funktio)}} \quad (2)$$

Validoinnissa saatiin oletettuja, hyviä, toteamisrajoja kuten taulukosta 4 näkee. Toteamisrajat olivat 0,002-0,004 p- %, poikkeuksena pentaani, jonka toteamisraja oli 0,008 p- %.

Määrittäysraja

Määrittäysraja eli LOQ tarkoittaa alhaisinta analyysin pitoisuutta näytteessä, joka voidaan kvantitatiivisesti määrittää luotettavasti. Ilmoitetaan yleensä pitoisuutena kuten ppm tai p- %. Määrittäysraja voidaan laskea signaali:kohinasuhteesta (10:1). Tässä validoinnissa määrittäysraja laskettiin alla olevan kaavan mukaan mittauspisteille 0,002 - 0,05 p- % [18].

$$LOQ = 10 * \frac{\text{keskivirhe (Excel funktio)}}{\text{kulmakerroin (Excel funktio)}} \quad (3)$$

Menetelmän määrittäysraja, riippumatta analysoitavasta yhdisteestä, oli 0,01 p- %. Kuten taulukosta 4 näkee, pääosin tähän määrittäysrajaan päästiinkin lähes kaikilla 16 yhdisteellä. Alhaisimman määrittäysrajat saivat metyyli-sykloheksaani (0,004 p- %) ja iso-oktaani (0,006 p- %). Huonoimman määrittäysrajan sai pentaani, jonka LOQ oli 0,0257 p- %. Tämä johtui luultavasti pentaanin haihtuvuudesta.

8.2 Lineaarisuus

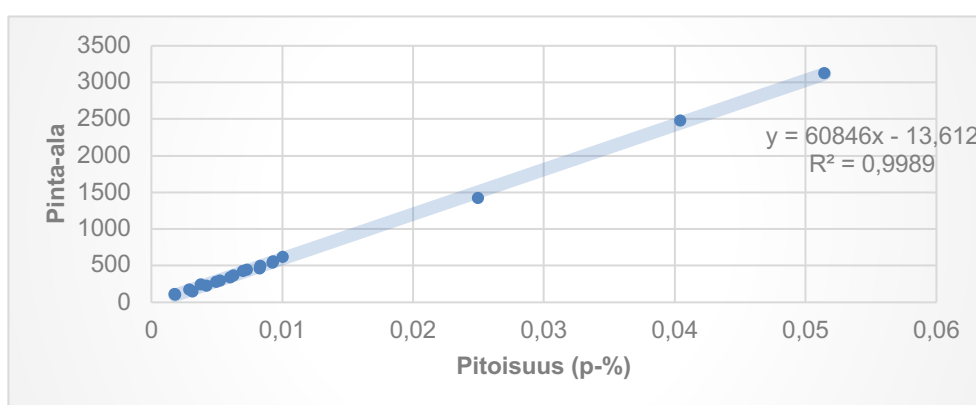
Lineaarisuusmittauksilla selvitetään millä pitoisuusalueella menetelmä on lineaarinen. Lineaarisuus täytyy määrittää kaikille menetelmällä analysoitaville yhdisteille. Lineaarisuus määritetään yleensä vähintään 0,7–1,3 -kertaiselle alueelle. [22.]

Tässä validoinnissa lineaarisuutta ei määritetty kaikille analysoitaville yhdisteille, koska analysoitavia yhdisteitä on nelisen sataa ja Neste Oyj:n tuotteissa tulee koko ajan uusia yhdisteitä. Tässä työssä lineaarisuus määritettiin 16 hiilivedylle. Lineaarisuus määritettiin 0,7-kertaisesta määrittäysrajasta suurimpaan pitoisuuteen, 0,95-painoprosenttiin. 1,3-kertaisesta oli mahdoton määrittää, kun liikutaan painoprosenteissa. Yhdisteiden lineaarisuudet antoivat pääosin hyviä tuloksia, kuten taulukosta 5 näkyy.

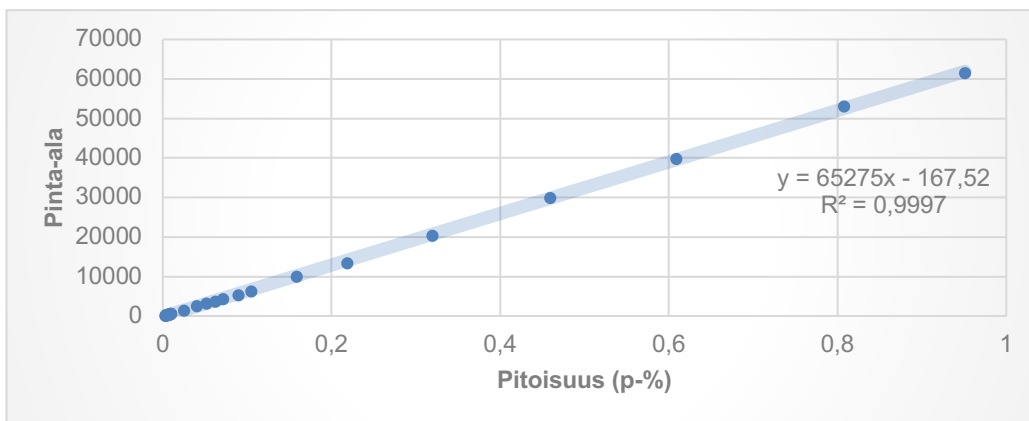
Taulukko 5. Analysoitujen yhdisteiden määrittys- ja toteamisrajat sekä suorien lineaarisuusalueet ja niiden selitysasteet

Yhdiste	LOD (p- %)	LOQ (p- %)	Lineaarisuus (p- %)	R ²
pentaani	0,00847	0,0257	0,00749-0,940	0,993
1-hekseeni	0,00345	0,0105	0,00702-0,944	0,997
sykloheksaani	0,00298	0,00902	0,00681-0,952	0,999
iso-oktaani	0,00242	0,00733	0,00734-0,945	0,999
me-sykloheksaani	0,00145	0,00441	0,00291-0,951	0,999
tolueeni	0,00448	0,0136	0,00747-0,957	0,998
1-okteeni	0,00194	0,00589	0,00548-0,946	0,999
p-ksyleeni	0,0047	0,0141	0,00714-0,952	0,999
1-noneeni	0,00338	0,0102	0,00690-0,948	0,999
propyyli-sykloheksaani	0,00358	0,0108	0,00728-0,951	0,999
dodekaani	0,00331	0,101	0,00712-0,952	0,999
1,2,4-trimetyylibentseeni	0,00351	0,0106	0,00725-0,954	0,999
dekaani	0,00377	0,0114	0,00720-0,949	0,998
pentyyli-sykloheksaani	0,00247	0,00747	0,00718-0,950	0,999
propyylibentseeni	0,00225	0,00682	0,00516-0,955	0,999
1-dodekeeni	0,00287	0,00869	0,00703-0,949	0,999

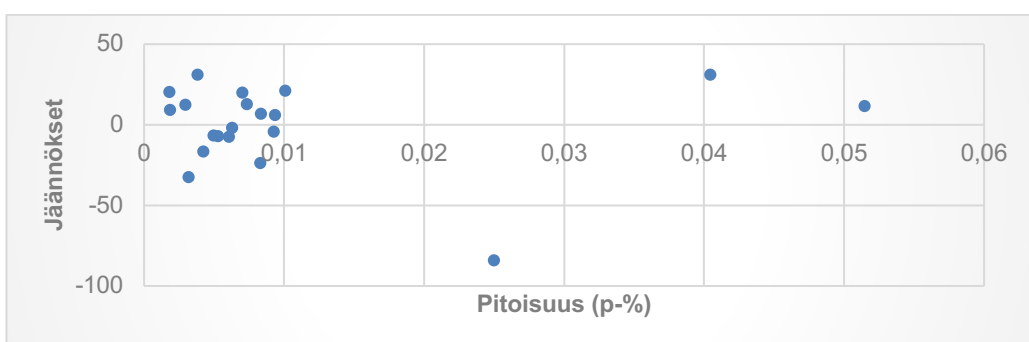
Jokaiselle kemikaalille tehtiin alhaisien pitoisuuksien suorat määrittys- ja toteamisrajojen laskemista varten (LOQ-suorat). LOQ-suora tehtiin menetelmän tämän hetkisen, 0,01 p- %, määrittysrajan molemmiin puolisiin, parilla kymmenellä pitoisuuspisteellä. Lisäksi tehtiin lineaarisuussuorat 0,7-kertaisesta määrittysrajasta korkeimpaan pitoisuuteen, 0-95 p- %, saakka sekä residuaalikuvaajat määrittysrajan alapuolelta noin 0,5 p- % asti. Yhdisteet ovat lineaarisia, kun jäännöskuvajissa pisteet sijoittuvat nollan molemmille puolille sattumanvaraisesti. Kuvissa 8, 9 ja 10 ovat esimerkit metyyli-sykloheksaanin kolmesta kuvaajasta. Liitteessä 2 on kaikkien 16 yhdisteen kuvaajat.



Kuva 7. Metyyli-sykloheksaanin oletetun määrittysrajan, 0,01 p- %, molemmiin puolisiin pisteiden suora



Kuva 8. Metyyli-sykloheksaanin lineaarisuutta kuvaava suora



Kuva 9. Metyyli-sykloheksaanin residuaalisuora

Menetelmästä saatiin hyviä määrittys- ja toteamisrajoja sekä lineaarisuus arvoja kuten taulukosta 5 näkee. Jokaisen yhdisteen residuaalikuvaaja myös tarkasteltiin ja ne jakautuivat pienelle intensiteettialueelle tasaisesti nollan molemmiin puolin. Poikkeuksena kaikissa parametreissa oli pentaani, jolla on todella alhainen kiehumispiste, vain noin 36 °C. Se on todella haihtuvaa ja siitä syystä pienillä pitoisuuksilla pentaani ei ole lineaarinen ja pentaanin toteamis- ja määrittysraja olivat selkeästi korkeampia kuin muilla tutkituilla yhdisteillä.

8.3 Tarkkuus

Tarkkuus-termi validoinnin yhteydessä pitää sisällään toistettavuuden ja uusittavuuden sekä oikeellisuuden. Toistettavuus määritetään lyhyen ajan sisällä suoritetuilla mittauksilla, saman henkilön, saman laitteen ja samojen olosuhteiden avulla. Uusittavuus, kuten nimi kertoo, viittaa menetelmän uusittavuuteen ja se voidaan määrittää joko eri laitteen ja/tai eri käyttäjän avulla. Oikeellisuus määritetään jollain tunnetulla, mieluiten sertifioidulla näytteellä, analysoiden näytteen ja vertaamalla saatuja tuloksia ilmoitettuihin tuloksiin. Oikeellisuutta voidaan myös arvioida saantokokeiden avulla.

8.3.1 Toistettavuus

Tässä työssä toistettavuus määritettiin kahdella näytteellä: Neste Oyj:n omalla bensiiinäytteellä ja omalla referenssinäytteellä RM1654. Kumpikin näyte analysoitiin kaasukromatografilla 15 kertaa peräkkäin ja saaduista tuloksista laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Jokainen näyte integroitiin mahdollisimman samalla tavalla, mutta integroinnissa tapahtuneet pakolliset eroavaisuudet vaikuttivat jonkin verran hajontoihin. Piikkien pinta-alat saattoivat myös vaihdella näytteiden välillä. Toistettavuudessa tarkasteltiin ryhmiä, alaryhmiä, alaryhmiä hiililuvuittain ja 17 yksittäistä komponenttia. Molempien näytteiden tulokset kokonaisuudessaan ovat liitteessä 3.

RM1654

Referenssinäytteen, RM1654, suhteelliset keskihajonnat ryhmä- ja alaryhmätasolla olivat korkeimmillaan kolme prosenttia ja näiden mediaani oli 1 %. Alaryhmien hiililukutasolla suhteellinen keskihajonta oli pääosin alle kymmenen prosenttia, mutta myös poikkeuksia oli, kuten hiililuvun 11 n-olefinit, joiden suhteellinen keskihajonta oli jopa 30 %: Toisaalta niiden konsentraation keskiarvo oli vain 0,006 p- % eli alle määritysrajan. Alaryhmien hiililukutasolla suhteellisten keskihajontojen mediaani oli 2,5 %. Yksittäisillä komponenteilla suhteellinen keskihajonta oli 0,3-6,5 %.

Bensiininäyte

Bensiininäytteen suhteellinen keskihajonta ryhmä ja alaryhmätasolla oli pääosin 0,7-2,4 %, poikkeuksena hyvin pienienpitoisuuden omaavat alaryhmät, joissa suhteellinen keskihajonta oli yli kymmenen painoprosenttia. Pääryhmä- ja alaryhmätasolla suhteellisten keskihajontojen mediaani oli 1,4 %. Alaryhmien hiililukutasolla suhteellinen keskihajonta oli alle 10 %, lukuun ottamatta paria, esimerkiksi hiililuku kuudentoista n-parafiineja, joiden suhteellinen keskihajonta oli 20 %. Kyseistä alaryhmää oli keskiarvoltaan vain 0,0003 p- %, eli alle määrittäjärajan, mikä selittää poikkeuksellisen korkean suhteellisen keskihajonnan. Alaryhmien hiililukutasolla suhteellisten keskihajontojen mediaani oli 2,5 %. Yksittäisillä komponenteilla suhteellinen keskihajonta oli 0,6-3,6 %, poikkeuksena n-butaani ja 3-metyyliheksaani, joiden suhteellinen keskihajonta oli lähempänä kymmentä prosenttia.

Toistettavuutta arvioitiin myös muiden validoinnissa käytettyjen näytteiden avulla. Taulukossa 6 on koottu kaikkien validoinnissa käytettyjen näytteiden suhteelliset keskihajonnat PONA-ryhmä tasolla. Taulukon 6 mukaan kaikkien näytteiden kaikkien pääryhmien suhteelliset keskihajonnat ovat todella hyviä.

Taulukko 6. Eri näytteiden suhteelliset keskihajonnat ryhmätasolla

Ryhmä	Bensiininäyte	RM1654 Ilona	RM1654 Tiitus	PONA Standard	Gasoline.M
Analyysien lkm	15	15	6	5	6
Parafiinit (rsd %)	1,71	0,781	0,602	0,393	0,272
Olefiinit (rsd %)	1,34	1,06	0,592	1,28	1,001
Nafteenit (rsd %)	1,11	0,576	0,862	2,08	0,256
Aromaattit (rsd %)	1,42	1,201	0,879	3,51	0,405

8.3.2 Uusittavuus

Eri käyttäjän uusittavuuden määrittäminen olisi vaatinut joko toisen MS-tunnistuksen, tai toinen tekninen olisi integroinut valmiin mallin mukaisesti, jolloin integroinnissa ei olisi ollut käyttäjäkohtaista eroa, joten uusittavuutta ei määritetty tällä tavalla. Tässä validoinnissa uusittavuus määritettiin sisäisenä, pitkän aikavälin uusittavuutena, tarkastellen laitteen toiminnan uusittavuutta yhdeksän viikon ajan. Tuloksia saatiin yhteensä 47 kappaletta, joista yksi hylättiin. Uusittavuutta varten käytettiin aiemmin mainittua bensiininäytettä. Uusittavuudessa laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta ryhmä-, alaryhmä-, alaryhmien hiililuku- ja komponenttitasolla (17 yksittäistä). Menetelmän uusittavuutta tarkasteltiin myös toisen, samanlaisen, laitteen avulla ja tuloksia näiden kahden laitteen avulla vertailtiin pintapuolisesti suhteellisten keskihajontojen avulla pääryhmätasolla sekä t-testien avulla.

Kuten liitteestä 4 näkee, pääryhmätasolla bensiininäytteen uusittavuuden suhteellinen keskihajonta oli 0,5-1,3 %, ja alaryhmätasolla 0,5-2,4 %. Keskihajonnan mediaani pääryhmä ja alaryhmätasolla oli 1,3. Alaryhmien hiililukutasolla suhteellinen keskihajonta oli 0,8-10 %, lukuun ottamatta muutamaa poikkeusta, kuten n-parafiineja hiililuvulla 3, joiden suhteellinen keskihajonta oli 17 %. Kyseistä alaryhmää oli keskiarvoltaan vain 0,006 p- %. Edellä mainittu pitoisuus onkin reilusti alle menetelmän toteamisrajan, joten sen suhteellisen keskiarvon suuruuden voi sivuuttaa. Keskihajonnan mediaani alaryhmien hiililukutasolla oli 2,4 %. Tarkasteltavia yksittäisiä komponentteja valittiin jokaisesta alaryhmästä, yhteensä 17 kpl ja niiden suhteellinen keskihajonta oli 1-8 %. Uusittavuustuloksista voi todeta, että ainakin tällaiselle näytematriisille menetelmä on hyvinkin uusittava.

Menetelmän uusittavuutta arvioitiin analysoimalla RM1654 referenssinäytettä toisella samanlaisella kaasukromatografi -laitteella (Tiitus-nimisellä), joka sisälsi saman kolonnin ja samanlaisen ajo-ohjelman kuin muuten validoinnissa käytetty Ilona-laite. Menetelmän uusittavuutta tutkittiin analysoimalla sama näyte kahdella laitteella ja laskemalla tulosten keskiarvojen välinen keskihajonta. Tulokset löytyvät koottuna taulukossa 7 ja kokonaisuudessaan liitteestä 4.

Taulukko 7. Kahden laitteen sisäisen uusittavuuden suhteellinen keskihajonta ryhmätasolla

Ryhmä	Tiitus (keskiarvo, p- %)	Ilona (keskiarvo, p-%)	Suhteellinen keskihajonta (RSD %)
Parafiinit	43,5	42,7	1,26
Olefiinit	5,67	5,59	1,02
Nafteenit	4,31	4,30	0,263
Aromaattit	35,8	36,5	1,31

Kromatogrammissa oli pieniä eroja Tiituksen ja Ilonan välillä:

- Tiituksesta yhdisteet eluoituivat kolonnista minuuttia kahta aiemmin kuin Ilonasta.
- Erotuskyky myös joillakin yhdisteillä oli parempi Tiituksella, esimerkiksi 3-metyyli-syklohekseeni ja 2,4-dimetyyliheksaani erottuivat omiksi piikeikseen.
- Tiituksella syklohekseeni ei erottunut omaksi piikikseen vaan oli 3-metyyliheksaanin piikin alla.

Menetelmän uusittavuutta arvioitiin lisäksi T-testeillä pääryhmätasolla. Ensin tehtiin F-testit, joista saatiin tulokseksi, että parafiinien, olefiinien, nafteenien ja aromaattien varianssit kahden laitteen välillä eivät eroa tilastollisesti merkittävästi toisistaan 95 %:n luottamustasolla. Valittiin siis kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtä suuriksi. T-testien mukaan nafteenitulokset eivät eroa tilastollisesti merkittävästi toisistaan 95 %:n luottamustasolla, mutta parafiini-, olefiini-, ja aromaattipitoisuudet eroavat merkittävästi toisistaan 95 %:n luottamustasolla. Käytetyt tulokset ja testit löytyvät liitteestä 4.

Tiitus- ja Ilona-laitteen RM1654 referenssin ryhmätason tulokset olivat prosentin tarkkuudella samat, olipa kyseessä Ilona tai Tiitus. Tiitus-laitteella suhteelliset keskihajonnat olivat alle prosentin luokkaa ja Ilonalla vähän enemmän, Tiitus-laitteella tosin oli vähemmän mittaustuloksia, koska näyte analysoitiin vain kuusi kertaa verrattuna Ilona-laitteeseen, jolla näyte analysoitiin 15 kertaa. Tuloksista voi päätellä, että PONA-menetelmä toimii hyvin kummallakin laitteella ja sillä on hyvä uusittavuus.

8.3.3 Oikeellisuus

Oikeellisuus määritettiin analysoimalla viisi kertaa kaupallista, ei-sertifioitua, DHA PONA Standard-näytettä, joka oli komponenttitason referenssi ja kuusi kertaa sertifioitua Gasoline M ref M3 -näytettä, joka oli ryhmätason referenssi.

Näytteet integroitiin mahdollisimman samalla tavalla, laskettiin tulokset laskentapohjalla ja vertailtiin ilmoitettuja pitoisuuksia analyysissa saatuihin pitoisuuksiin. Oikeellisuutta tarkasteltiin PONA Standardin avulla pääryhmä-, alaryhmä-, alaryhmien hiililuku- ja komponenttitasolla ja Gasoline M -näytteen kohdalla vain pääryhmä ja alaryhmien hiililukutasolla. Oikeellisuudessa laskettiin poikkeama (bias). Taulukossa 8 on koottu oikeellisuustuloksia pääryhmätasolla. Oikeellisuustulokset kokonaisuudessaan löytyvät liitteestä 5.

Taulukko 8. Oikeellisuustulosten suhteelliset keskihajonnat ryhmätasolla

Ryhmä	PONA Standard (bias %)	Gasoline M (bias %)
Parafiinit	7,12	4,38
Olefiinit	4,89	17,8
Nafteenit	7,14	6,56
Aromaatit	27,8	4,53

DHA PONA

Massatunnistus ei ollut täydellinen verrattuna PONA Standardin "ainesosaluetteloon", joka löytyy liitteestä 1 taulukoista 2 ja 3. PONA Standardissa parafiineja analysoitiin noin kolme painoprosenttia liian vähän. Olefiineja tunnistettiin hyvinkin tarkasti. Nafteeneja analysoitiin noin yksi painoprosentti liikaa. Aromaatteja analysoitiin systemaattisesti yläkanttiin, jopa viisi painoprosenttia.

Kuten liitteestä 5 näkee, pääryhmätasolla PONA Standardissa suhteellinen keskihajonta oli 1-4 % ja alaryhmätasolla 0,5-18 %. Alaryhmien hiililukutasolla, riippuen ryhmästä, suhteellinen keskihajonta oli 0,6-30 %, lukuun ottamatta muutamaa poikkeusta, esimerkiksi isoparafiinit hiililuvulla 4, joiden suhteellinen keskihajonta oli 38 %. Kyseistä alaryhmää oli keskiarvo pitoisuudeltaan vain 0,06 p- %, joka on alle menetelmän määrittämissä rajat. Tarkasteltavia yksittäisiä komponentteja oli 127 kpl ja niiden suhteellinen keskihajonta oli 1-10 prosenttiyksikön luokkaa, lukuun ottamatta noin kymmentä, pienen pitoisuuden yhdistettä, joilla suhteellinen keskihajonta oli 30–40 prosentin luokkaa.

Poikkeama (bias) komponenttitasolla oli monien yhdisteiden kohdalla todella suuri, jopa 99 %. Vain murto-osa yhdisteistä tunnistettiin hyvällä, alle 10 %:n, poikkeamalla. Mitä suurempi virheeseen vaikutti suuresti se, että MS-tunnistuksen luotettavuuteen ei keskitytty. Muutamia huomion arvoisia, korkeaan poikkeamaan, vaikuttavia tekijöitä:

- Suoraketjuisia hiililuvun 3 parafiineja piti PONA Standardissa olla 0,25 p- % ja tässä validoinnissa niitä tunnistettiin vain 0,003 p- %.
- Hiililuvun 4 isoparafiinisia yhdisteitä piti olla 0,7 p- %, mutta niitä analysoitiin vain 0,06 p- %.
- Olefiinisia nafteneita ei PONA Standardissa pitänyt olla ollenkaan, mutta validoinnissa niitä tunnistettiin kuitenkin 0,04 p- %.
- Tuntemattomia/muita kuin PONA yhdisteitä ei PONA Standardissa pitänyt olla ollenkaan, mutta validoinnissa niitä saatiin 0,1 p- %.
- Kaikkia yhdisteitä ei pystytty tunnistamaan tarkasti, joten PONA Standardin yhdisteitä piti niputtaa yleisempiin ryhmiin kuten yleistasolla i-parafiineihin, joissa on kahdeksan hiiliatomia. Esimerkiksi 2,2-dimetyyliheptaani, 2,2,3-trimetyylihexaani, 2,5-dimetyyliheptaani, 2,3-dimetyyliheptaani, 3,4-dimetyyliheptaani, 2,4-dimetyyliheptaani, 3,5-dimetyyliheptaani, 3,3-dimetyyliheptaani ja 2,2,4-trimetyyliheksaani käsiteltiin yhtenä ryhmänä, dimetyyliheptaanina.
- Osaa yhdisteistä ei tunnistettu (tunnistettiin numerolla tuntematon).
- PONA Standardin yhdisteiden painoprosentit oli analysoitu erilaisella menetelmällä (tarkemmin sanottuna, erilaisella kolonnilla ja lämpötilaohjelmalla).
- PONA Standard sisälsi paljon yhdisteitä, joita oli todella pieniä pitoisuuksia, vain paria prosentin sadasosaa.

Gasoline M

Sertifioitu Gasoline M -näyte antoi parempia oikeellisuustuloksia kuin PONA Standard, kuten taulukosta 8 näkee. Kuten PONA Standard- näytteen kohdalla, myöskään Gasoline M-näytteen massatunnistusta ei arvioitu. Gasoline M -näytteen tulokset olivat sertifikaatissa tilavuusprosentteina, joten poikkeuksellisesti sen oikeellisuustulokset ovat myös tässä validointiparametrissa tilavuusprosentteina. Gasoline M -näytteen sisältö on liitteessä 1 taulukossa 1.

Kuten liitteestä 5 näkee, Gasoline M -näytteestä saatiin parafiineja noin yksi t- % vähemmän kuin sertifikaatti kertoi. Olefiineja saatiin reilu yli t- % vähemmän, nafteeneja saatiin noin yksi t- % enemmän ja aromaatteja saatiin yli yksi t- % enemmän.

Pääryhmätasolla Gasoline M -näytteen suhteelliset keskihajonnat olivat korkeimmillaan kaksi prosenttia. Alaryhmien hiililukutasolla suhteelliset keskihajonnat olivat myös hyviä, pääosin alle 6 %, lukuun ottamatta paria pienen pitoisuuden hiililukua, joilla suhteellinen keskihajonta oli parinkymmen prosentin luokkaa.

Gasoline M -näyte toki olikin vain ryhmätason referenssi, joten oletuskin oli, että saataisiin parempia tuloksia kuin PONA Standard- näytteestä. Esimerkkikuva Gasoline M -näytteen integroinnista löytyy paloitetuna liitteestä 1 kuvista 1, 2 ja 3.

8.4 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuutta arvioitiin oikeellisuusnäytteiden, PONA Standard ja Gasoline M, avulla. PONA Standardissa ei ollut ilmoitettu mittausvirhettä, mutta sitä käytettiin kuitenkin oikeellisuuden mittaamiseen komponenttitasolla, koska se oli ainut saatavilla oleva. Näytteistä laskettiin mittausepävarmuutta ryhmä- ja alaryhmien hiililukutasolla.

Mittausepävarmuutta varten laskettiin seuraavia tekijöitä [18/Neste]:

- poikkeama, bias (%), kaavalla:

$$bias \% = \frac{tulosten\ keskiarvo - tiedetty\ pitoisuus}{tiedetty\ pitoisuus} * 100 \quad (4)$$

- laajempi poikkeama, U (bias), kaavalla:

$$U(bias) = \sqrt{bias\ \%^2 + \left(\frac{rsd\ \%}{\sqrt{5}}\right)^2} \quad (5)$$

- vertailumateriaalin varmennetun pitoisuuden epävarmuus, U_c , kaavalla:

$$U_c = \sqrt{U(bias)^2 + rsd\ \% (uusittavuus\ näyte)^2} \quad (6)$$

- laajennettu mittausepävarmuus, U, kaavalla:

$$U = U_c * 2 \quad (7)$$

Mittausepävarmuustulokset molemmille näytteille löytyvät kokonaisuudessaan liitteestä 6.

Kuten taulukosta 9 näkee, PONA Standardissa saatiin laajennetusta mittausepävarmuudesta 95 % luottamustasolla pääryhmille 13–59 %, mediaaniluvulla 17 % ja alaryhmien hiililukutasolla pääosin 5–80 %, poikkeuksena esimerkiksi parafiinit hiililuvulla 3, joita ei tunnistettu ollenkaan. Laajennettujen mittausepävarmuuksien mediaanit alaryhmien hiililukutasolla olivat muutaman kymmenen prosentin luokkaa.

Gasoline M -näytteessä saatiin taulukon 9 mukaan, laajennetusta mittausepävarmuudesta 95 % luottamustasolla pääryhmille 9–36 %, mediaaniluvulla 12 % ja alaryhmien hiililukutasolla pääosin 4–50 %. Mediaani alaryhmien hiililukutasolla oli 31 %.

Laajennetun mittausepävarmuuden olisi ollut hyvä olla 10, mutta siihen päästiin vain hyvin harvalla alaryhmän hiililuvulla ja vain yhdellä pääryhmällä. Pienimpiä mittausepävarmuuksia saivat C7-parafiinit, nafteenit ja aromaattit molemmissa näytteissä. Muita yhtäläisyyksiä näytteiden välillä ei juurikaan havaittu.

Taulukko 9. Laajennetut mittausepävarmuudet pääryhmätasolla 95 %:n luottamustasolla

Ryhmä	PONA Standard (U)	Gasoline M (U)
Parafiinit	19	10
Olefiinit	13	36
Nafteenit	15	13
Aromaattit	59	11

Mittausepävarmuuksien korkeisiin, huonoihin, tuloksiin vaikutti menetelmän haastavuus. Integrointi ja massatunnistus olivat haasteellisia johtuen piikkien suuresta lukumäärästä ja pienistä pitoisuuksista. Menetelmä oli myöskin sisäinen menetelmä, jolle ei ole tehty esim. rengaskokeita. Myös inhimilliset virheet ovat mahdollisia tunnistuksessa ja tulosten siirrossa excel-makroon.

9 Yhteenveto

Tässä opinnäytetyössä validoitiin todella laaja menetelmä, siltä osin mitä oli mahdollista. Validoinnissa keskityttiin kvantitatiiviseen GC-FID-osaan. Kvalitatiiviseen GC-MS tunnistukseen ei otettu kantaa. Validoinnissa käytettiin Neste Oyj:n kemikaaleja, omaa bensii-ninäytettä, omaa sisäistä referenssinäytettä ja kaupallisia, sertifioituja ja ei-sertifioituja referenssimateriaaleja.

Validoinnissa laskettiin:

- mittausrajoja ja lineaarisuutta, tekemällä 64 näytettä 16 hiilivety-yhdisteestä ja muodostaen niistä kuvaajia
- toistettavuutta, analysoimalla kahta näytettä 15 kertaa lyhyen ajan sisällä sekä vertailemalla kaikkien validoinnissa käytettyjen näytteiden RSD % -arvoja pääryhmätasolla
- uusittavuutta, tarkastellen laitteen toimintaa yhdeksän viikon ajan, analysoimalla viikoittain samaa bensiniäytettä sekä vertaamalla kahta kaasukromatografiaa, analysoimalla sama näyte kummallakin ja laskemalla t-testejä ja vertaamalla saatuja RSD % arvoja pääryhmätasolla
- oikeellisuutta, analysoimalla kahta kaupallista näytettä ja vertaamalla saatuja arvoja sertifikaatteihin
- mittausepävarmuutta, laskemalla tunnettujen näytteiden ja pitkäaikaisen uusittavuuden RSD % arvojen avulla oikeellisuuspäätöksille mittausepävarmuuden tekijöitä.

Tarkasteltaville 16 yhdisteelle, kaikille muille paitsi pentaanille, menetelmällä saatiin hyviä määritysrajoja, toteamisrajoja ja lineaarisuuksia kuten taulukossa 5 todettiin. Määritysrajat olivat 0,004-0,014 p- %, poikkeuksena pentaani, jonka määritysraja oli 0,0257 p- % ja toteamisrajat olivat 0,002-0,004 p- %, poikkeuksena pentaani, jonka toteamisraja oli 0,008 p- %. Vasteet olivat suurelta alueelta lineaarisia ja selitysasteet olivat vähintään 0,99.

Toistettavuudesta ja uusittavuudesta saatiin todella hyviä tuloksia pienillä 1-4 RSD % arvoilla pääryhmätasolla kuten taulukoista 6 ja 7 näki. Oikeellisuudesta ja mittausepävarmuuksista saatiin aika heikkoja tuloksia: suhteelliset keskihajonnat näytteillä olivat hyvät kuten liitteestä 5 näkee, mutta poikkeamat olivat valtaosalla tarkasteltavista alaryhmistä ja alaryhmien hiililuvuista yli 10 %. Se oli vähän odotettavissakin, kun kyseessä oli sisäinen menetelmä.

Oikeellisuus- ja mittausepävarmuustuloksia olisi voinut hioa enemmänkin, jotta menetelmälle olisi saatu parempia tuloksia, mutta se ei ollut validoinnin pääasiallinen tarkoitus.

Validoinnin tarkoituksena ei ollut kehittää menetelmää eikä ottaa kantaa massatunnistukseen, vaan saada selville menetelmän luotettavuutta, oikeellisuutta ja mahdollisia heikkouksia.

Opinnäytetyöstä voi todeta menetelmän olevan toimiva, mutta aina on kehittämisen varaa. Opinnäytetyöstä saatiin arvokasta lisätietoa menetelmän toimivuudesta. Pääryhmätasolla menetelmä on hyvinkin luotettava, mutta mitä tarkempiin yhdisteisiin tai alaryhmiin mennään sitä suuremmaksi menetelmän epävarmuus kasvaa. Tämä kertoo myös Neste Oyj:n projekteille lisätietoa menetelmästä ja tulosten tarkastelusta, kun tiedetään menetelmän mittausvirheet. Validointia voi myös hyödyntää vaihtoehtoisen menetelmän, Reformulyzer-laitteen, validointiin ja vertailuun.

Lähteet

- 1 Neste. Tietoa meistä. Juuremme. Verkkoaineisto. <<https://www.neste.com/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/juuremme>> Luettu 5.10.2018
- 2 Kilpilahti. Verkkoaineisto. <<https://www.kilpilahti.fi/yritykset-kilpilahdessa/neste/>> Luettu 5.10.2018
- 3 Corporate Knights. 2018. Global 100 results. 22.01.2018. Verkkoaineisto. <<https://www.corporateknights.com/magazines/2018-global-100-issue/2018-global-100-results-15166618/>> Luettu 10.12.2018
- 4 Encyclopedia britannica. Hydrocarbon. Verkkoaineisto. <<https://www.britannica.com/science/hydrocarbon>> Luettu 18.10.2018
- 5 e-Education Institute. PennState College of Earth and Mineral Sciences. Paraffins. Verkkoaineisto. <<https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/paraffins>> Luettu 24.10.2018
- 6 Encyclopedia britannica. Olefin. Verkkoaineisto. <<https://www.britannica.com/science/olefin>> Luettu 24.10.2018
- 7 Encyclopedia Britannica. Cycloalkanes. Verkkoaineisto. <<https://www.britannica.com/science/hydrocarbon/Cycloalkanes>> Luettu 25.10.2018
- 8 Encyclopedia britannica. Aromatic compound. Verkkoaineisto. <<https://www.britannica.com/science/aromatic-compound>> Luettu 25.10.2018
- 9 Quora. What is gas chromatography? 2019. Verkkoaineisto. <<https://www.quora.com/What-is-gas-chromatography>> , Luettu 5.10.2018
- 10 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5, uudistettu painos. Helsinki: Edita Prima Oy.
- 11 Jennings, Mittlefehldt, Stremple, 1997. Analytical gas chromatography. USA: Academic Press
- 12 Riekkola, Marja-Liisa & Hyötyläinen, Tuulia. 2002. Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat. 2. painos. Helsinki: Yliopistopaino.
- 13 Suomen Standardisoimisliitto SFS. SFS-EN 12177. 1998. Nestemäiset öljytuotteet. Lyijytön moottoribensiini. Bentseenipitoisuuden kaasukromatografinen määrittäminen. Helsinki. Luettu 3.12.2018

- 14 Menetelmäohje NM40. Happipitoisuus bensiinistä kaasukromatografisesti atomiemiSSIDetektorilla. 2016. Tutkimus ja kehitys. Neste Oyj. Luettu 3.12.2018
- 15 ASTM International. D7096 Standard. 2016. Standard Test Method for Determination of the Boiling Range Distribution of Gasoline by Wide-Bore Capillary Gas Chromatography. USA. Luettu 30.11.2018
- 16 Suomen Standardisoimisliitto SFS. SFS-EN ISO 22854. 2016. Liquid petroleum products. Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline and in ethanol (E85) automotive fuel. Multidimensional gas chromatography method. Helsinki. Luettu 30.11.2018
- 17 ASTM International. D8071. 2017. Standard Test Method for Determination of Hydrocarbon Group Types and Select Hydrocarbon and Oxygenate Compounds in Autommotive Spark-Ignition Engine Fuel Using Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Detection (GC-VUV). USA. Luettu 3.12.2018
- 18 Fortum Oil and Gas. 2001. Toimintajärjestelmä OQD-1518. Analyysimenetelmän validointi. Luettu 7.11.2018
- 19 Pubchem open chemistry database. Pentaani. Iso-oktaani. Dekaaani. Dodekaani. 1-hekseeni. 1-okteeni. 1-noneeni. 1-dodekeeni. Sykloheksaani. Metyylisykloheksaani. Propyyllisykloheksaani. Pentyyllisykloheksaani. Tolueeni. p-ksyleeni. Propyylibentseeni. 1,2,4-trimetyylibentseeni. Verkkoaineisto. <<https://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>> Luettu 11.10.2018
- 20 ASTM International. D6730 Standard. 2016. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography. USA. Luettu 7.11.2018
- 21 Menetelmäohje NM291. PONA/PiONA-analyysi: Hiilivetyjen komponentti –ja ryhmäanalyysi kevyille öljytuotteille. 2015. Tutkimus ja kehitys. Neste Oyj. Luettu 1.10.2018
- 22 International conference on harmonisation of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use. 2005. Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1). Luettu 23.11.2018

Liite 1: Kaupallisten näytteiden ainesosaluettelot ja kromatogrammit

Tämä liite sisältää validointimittauksiin käytettyjen kaupallisten näytteiden sisällysluettelot ja esimerkkikromatogrammin.

Taulukko 1. Gasoline M -referenssin sisältö

Gasoline M									
Component	% (v/v)								
Benzene	0,73								
Saturates	48,9								
Olefins	8,1								
Aromatics	38								
Oxygenates	5								
Cnr	p-nafteenit	parafiinit	o-nafteenit	olefiinit	aromaatit	oxygenaatit	Nafteenit	Total	
1	-								
2	-					4,95			
3	-								
4	-	0,29		0,08					
5	0,12	4,33	0,14	3,31		0,01	0,26		
6	3,26	6,52	0,36	2,19	0,73	0,04	3,62		
7	6,53	9,96	0,31	0,8	10,49		6,84		
8	5,49	7,56	0,11	0,46	13,87		5,6		
9	1,58	2,32	0,02	0,25	11,63		1,6		
10	0,26	0,38	0,01	0,05	0,9		0,27		
11	-	0,27			0,38		0		
Poly	0,04	-	-		-	-	0,04	-	
Total	17,28	31,62	0,95	7,15	38	5	18,23	100	

Liite 1: Kaupallisten näytteiden ainesosaluettelot ja kromatogrammit

Taulukko 2. PONA Standard sisältö, osa 1

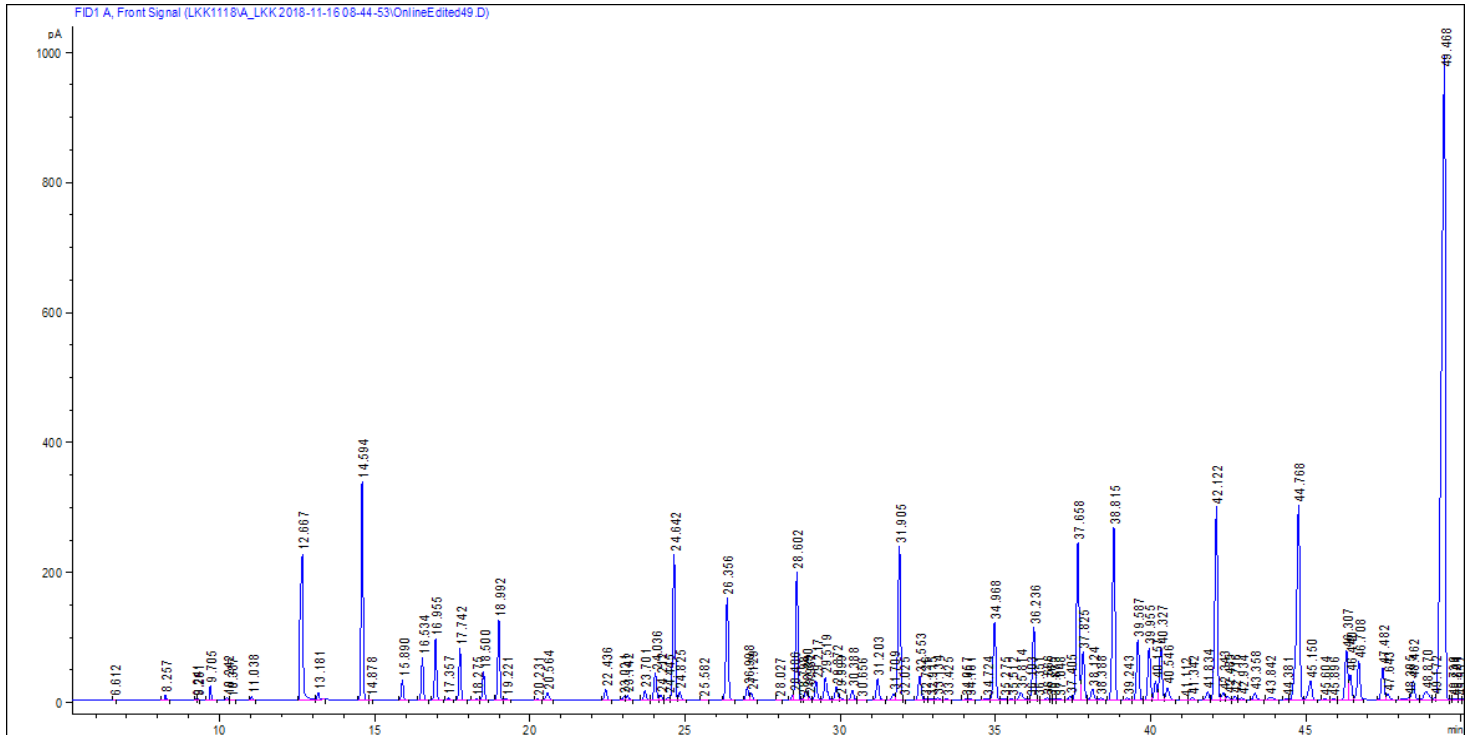
nro	Ryhmä	RT (min)	Yhdiste	wt-%	nro	Ryhmä	RT (min)	Yhdiste	wt-%
1	P3	9,962	Propane	0,251	58	N8	36,909	1,1,3-Trimethylcyclopentane	0,044
2	I4	10,561	Isobutane	0,7	59	I8	37,591	2,5-Dimethylhexane	1,156
3	X1	10,657	Methanol	0,953	60	N7	38,139	Ethylcyclopentane	0,592
4	P4	11,077	N-Butane	2,086	61	I8	38,42	2,2,3-Trimethylpentane	0,825
5	I5	11,334	2,2-Dimethylpropane	0,02	62	I8	38,42	2,4-Dimethylhexane	0,287
6	X2	12,316	Ethanol	5,761	63	N8	39,331	ctc-1,2,4-Trimethylcyclopentane	0,04
7	O5	12,268	3-Methyl-1-Butene	0,133	64	I8	39,461	C8 Isoparaffin	0,029
8	O5	13,31	1,4-Pentadiene	0,004	65	N8	40,164	ctc-1,2,3-Trimethylcyclopentane	0,211
9	I5	12,965	Isopentane	3,249	66	N8	40,363	tcc-1,2,3-Trimethylcyclopentane	0,032
10	O5	13,391	1-Pentene	0,763	67	A7	41,772	Toluene	3,031
11	X3	13,597	Isopropanol	0,048	68	I8	42,218	2,3-Dimethylhexane	0,041
12	O5	13,673	2-Methyl-1-Butene	0,193	69	I8	42,428	C8 Isoparaffin	0,004
13	P5	13,991	N-Pentane	4,093	70	N8	42,501	1,1,2-Trimethylcyclopentane	0,018
14	O5	14,13	2-Methyl-1,3-Butadiene	0,32	71	I8	42,922	2-Methylheptane	1,286
15	O5	14,215	trans-2-Pentene	0,248	72	I8	43,141	4-Methylheptane	0,411
16	O5	14,613	cis-2-Pentene	0,096	73	N8	43,44	1c,3-Dimethylcyclohexane	0,007
17	X4	15,052	tert-Butanol	0,886	74	I8	43,468	C8 Isoparaffin	0,009
18	I6	15,914	2,2-Dimethylbutane	0,233	75	I8	43,949	3-Methylheptane	1,455
19	O6	17,163	4-Methyl-1-Pentene	0,295	76	I8	44,115	3-Ethylhexane	0,103
20	N5	17,974	Cyclopentane	0,532	77	N8	44,644	trans-1,4-Dimethylcyclohexane	0,344
21	I6	17,974	2,3-Dimethylbutane	0,985	78	N8	45,44	2t-Ethylmethylcyclopentane	0,036
22	X5	18,214	MTBE	0,476	79	I8	45,801	C8 Isoparaffin	0,007
23	I6	18,272	2-Methylpentane	3,408	80	O8	45,83	1-Octene	0,986
24	I6	19,462	3-Methylpentane	3,369	81	I9	46,074	2,2,4-Trimethylhexane	0,006
25	O6	19,841	1-Hexene	0,978	82	N8	46,405	1-Ethyl-1-Methylcyclopentane	0,082
26	P6	21,006	N-Hexane	3,882	83	N8	46,983	trans-1,2-Dimethylcyclohexane	0,152
27	O6	21,29	trans-Hexene-3	0,026	84	P8	47,4	N-Octane	1,403
28	O6	21,415	cis-Hexene-3	0,008	85	N8	47,615	1c,4-Dimethylcyclohexane	0,003
29	O6	21,555	trans-2-Hexene	0,141	86	N8	47,534	ccc-1,2,3-Trimethylcyclopentane	0,045
30	O6	21,561	2-Methyl-2-Pentene	0,299	87	O8	47,786	trans-2-Octene	0,3
31	O6	22,278	cis-2-Hexene	0,254	88	N8	48,748	Isopropylcyclopentane	0,076
32	O6	23,145	3-methyl-t-Pentene-2	0,009	89	O8	48,838	cis-2-Octene	0,201
33	I7	23,455	2,2-Dimethylpentane	0,623	90	N8	49,497	N3	0,004
34	N6	23,821	Methylcyclopentane	1,238	91	I9	50,369	C9 isoparaffin	0,018
35	I7	24,103	2,4-Dimethylpentane	1,356	92	N8	50,877	cis-1,2-Dimethylcyclohexane	0,599
36	I7	24,762	2,2,3-Trimethylbutane	0,158	93	I9	51,136	2,2-Dimethylheptane	0,042
37	A6	26,782	Benzene	1,752	94	N9	51,283	1,1,4-Trimethylcyclohexane	0,376
38	I7	27,096	3,3-Dimethylpentane	0,528	95	I9	51,505	2,2,3-Trimethylhexane	0,064
39	N6	27,711	Cyclohexane	1,422	96	I8	51,951	2,4-Dimethylheptane	0,058
40	I7	28,706	2-Methylhexane	1,909	97	I9	52,018	2,5-Dimethylheptane	0,813
41	I7	28,991	2,3-Dimethylpentane	1,129	98	I9	52,244	3,5-Dimethylheptane	0,463
42	N7	29,482	1,1-Dimethylcyclopentane	0,099	99	I9	52,244	3,3-Dimethylheptane	0,355
43	X6	30,013	TAME	1,332	100	N8	52,349	N-Propylcyclopentane	0,25
44	I7	30,011	3-Methylhexane	1,36	101	N9	52,349	ctt-1,2,4-Trimethylcyclohexane	0,103
45	N7	30,991	cis-1,3-Dimethylcyclopentane	0,174	102	N9	53,671	ccc-1,3,5-Trimethylcyclohexane	0,131
46	N7	31,4	trans-1,3-Dimethylcyclopentane	0,326	103	A8	53,866	Ethylbenzene	1,425
47	I7	31,408	3-Ethylpentane	0,374	104	I9	54,392	2,3-Dimethylheptane	0,242
48	N7	31,796	trans-1,2-Dimethylcyclopentane	0,43	105	I9	54,538	3,4-Dimethylheptane	0,166
49	O7	31,706	1-Heptene	0,59	106	A8	54,83	M-Xylene	0,756
50	O7	33,091	trans-3-Heptene	0,326	107	A8	54,939	P-Xylene	0,248
51	P7	33,498	N-Heptane	2,479	108	N9	55,226	N14	0,04
52	O7	33,575	cis-3-Heptene	0,088	109	I9	55,318	2-Methyloctane	0,308
53	O7	34,097	trans-2-Heptene	0,046	110	I9	56,093	3-Methyloctane	1,432
54	O7	35,28	cis-2-Heptene	0,297	111	N9	56,336	ctc-1,2,3-Trimethylcyclohexane	0,207
55	I8	36,429	C8 Isoparaffin	0,018	112	N9	56,483	ctc-1,2,4-Trimethylcyclohexane	0,06
56	N7	36,56	Methylcyclohexane	1,968	113	I9	56,559	3,3-Diethylpentane	0,378
57	I8	36,514	2,2-Dimethylhexane	0,155	114	N9	57,14	1,1,2-Trimethylcyclohexane	0,103

Liite 1: Kaupallisten näytteiden ainesosaluettelot ja kromatogrammit

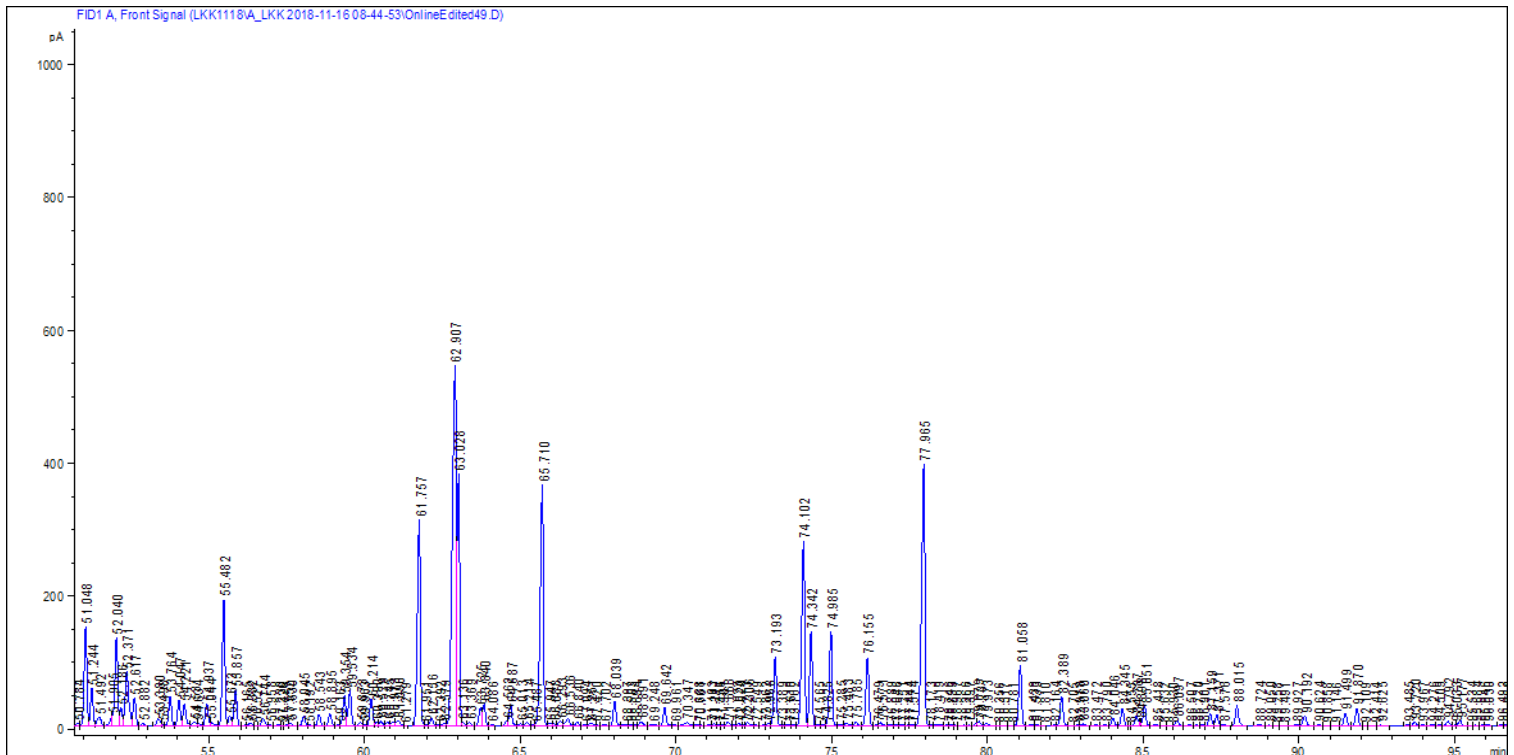
Taulukko 3. PONA Standard sisältö, osa 2

nro	Ryhmä	RT (min)	Yhdiste	wt-%	nro	Ryhmä	RT (min)	Yhdiste	wt-%
115	A8	57,467	O-Xylene	0,57	152	A10	69,486	sec-Butylbenzene	0,519
116	O9	57,815	1-Nonene	0,601	153	I11	70,3	C11 isoparaffin	0,004
117	I9	58,131	I9	0,005	154	A10	70,339	1-Methyl-3-Isopropylbenzene	0,179
118	N9	58,341	Isobutylcyclopentane	0,075	155	A10	70,664	1-Methyl-4-Isopropylbenzene	0,692
119	O9	58,557	cis-4-Nonene	0,379	156	A10	72,082	1-Methyl-2-Isopropylbenzene	0,47
120	O9	58,557	trans-3-Nonene	0,202	157	A10	72,749	1,4-Diethylbenzene	0,005
121	O9	58,77	cis-3-Nonene	0,263	158	A10	73,003	1-Methyl-3-n-Propylbenzene	0,35
122	P9	59,106	N-Nonane	1,048	159	A10	73,363	1-Methyl-4-n-Propylbenzene	0,348
123	O9	59,345	trans-2-Nonene	0,199	160	A10	73,465	N-Butylbenzene	0,349
124	N9	59,965	N26	0,007	161	A10	73,559	1,3-Dimethyl-5-Ethylbenzene	0,068
125	A9	60,969	Isopropylbenzene	0,353	162	A10	74,438	1-Methyl-2-n-Propylbenzene	0,36
126	I10	61,12	2,2-Dimethyloctane	0,416	163	A10	75,257	1,4-Dimethyl-2-Ethylbenzene	0,348
127	N9	61,837	N29	0,004	164	A10	75,948	1,2-Dimethyl-4-Ethylbenzene	0,153
128	I10	62,244	2,5-Dimethyloctane	0,004	165	A11	76,757	1,4-methyl-t-Butylbenzene	0,004
129	N9	62,361	N-Butylcyclopentane	0,008	166	P11	77,52	N-Undecane	0,941
130	N10	62,767	N30	0,008	167	A10	77,757	1,2-Dimethyl-3-Ethylbenzene	0,361
131	I10	62,832	3,3-Dimethyloctane	0,158	168	A10	77,757	1,3-Dimethyl-2-Ethylbenzene	0,134
132	A9	63,853	N-Propylbenzene	0,519	169	A10	78,674	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	0,144
133	A9	64,73	1-Methyl-3-Ethylbenzene	0,48	170	A11	78,803	2-Methylbutylbenzene	0,02
134	A9	64,93	1-Methyl-4-Ethylbenzene	0,357	171	A11	80,13	tert-1-Butyl-2-Methylbenzene	0,349
135	I10	65,325	I15	0,004	172	N12	81,726	t-1-Methyl-2-(4-Methylphenyl)cyclopent	0,203
136	A9	65,464	1,3,5-Trimethylbenzene	0,092	173	A11	81,834	Pentylbenzene	0,345
137	I10	65,703	2-Methylnonane	0,32	174	I12	82,277	C12 isoparaffin	0,008
138	I10	65,935	3-Ethyl-octane	0,211	175	A12	82,491	1,2-Di-isopropylbenzene	0,012
139	I10	66,361	3-Methylnonane	1,047	176	I12	83,36	I45	0,007
140	A9	66,385	1-Methyl-2-Ethylbenzene	0,264	177	A12	83,782	tert-1-Butyl-4-Ethylbenzene	0,348
141	O10	67,373	2-Methyl-1-Nonene	0,297	178	P12	85,343	N-Dodecane	0,943
142	I10	67,742	I20	0,01	179	A12	86,584	1,3,5-Triethylbenzene	0,35
143	A9	67,92	1,2,4-Trimethylbenzene	0,362	180	A12	88,061	1,2,4-Triethylbenzene	0,171
144	A10	67,92	tert-Butylbenzene	0,345	181	A12	88,986	1,4-methyl-n-Pentylbenzene	0,006
145	N10	67,87	Isobutylcyclohexane	0,207	182	A12	89,587	Hexylbenzene	0,865
146	O10	67,865	1-Decene	0,197	183	P13	92,553	N-Tridecane	0,941
147	N10	68,184	N37	0,011	184	X11	93,475	Methyl decanoate	0,019
148	I10	68,504	I24	0,003	185	A13	94,075	tert-1-Butyl-3,4,5-Trimethylbenzene	0,563
149	P10	68,893	N-Decane	0,966	186	P14	99,27	N-Tetradecane	0,947
150	N10	68,881	t-1-Methyl-2-N-Propylcyclohexane	0,263	187	I15	103,854	C15 isoparaffin	0,007
151	A10	69,214	Isobutylbenzene	0,52	188	P15	105,578	N-Pentadecane	0,947

Liite 1: Kaupallisten näytteiden ainesosaluettelot ja kromatogrammit

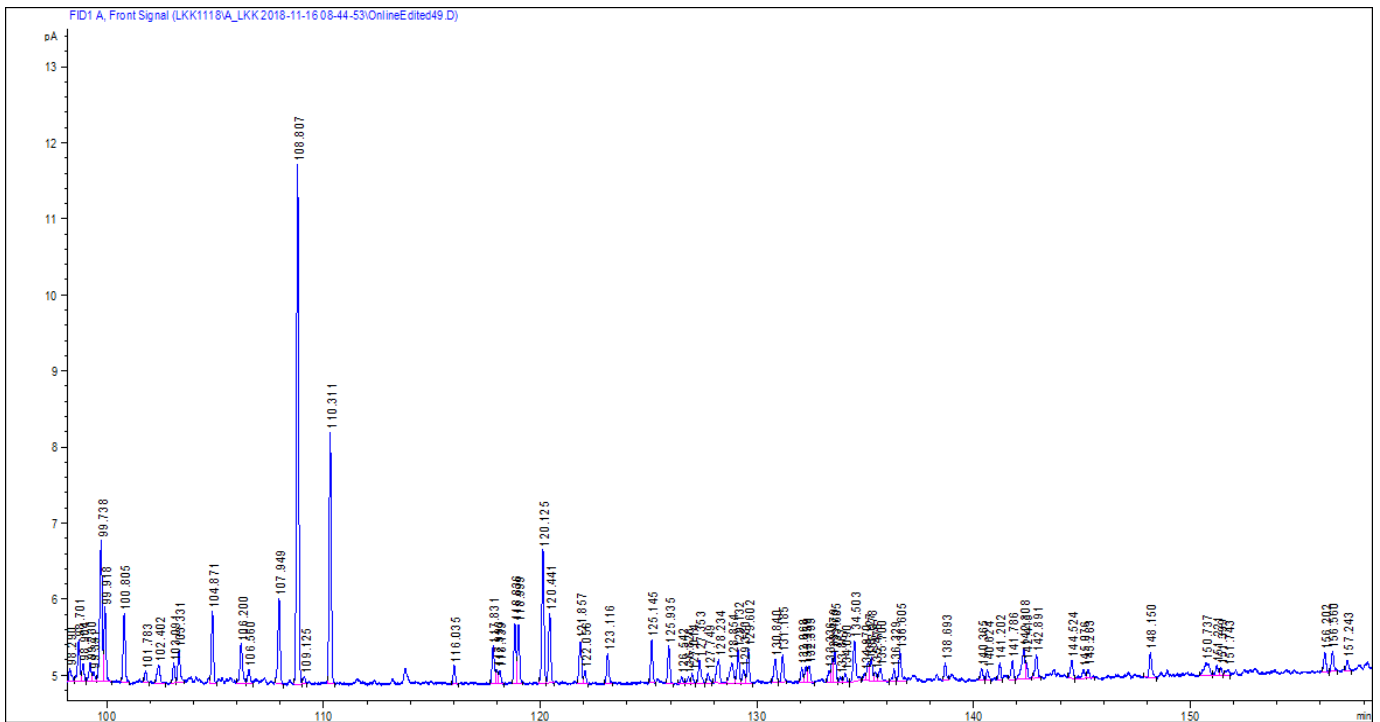


Kuva 1. Gasoline M-näytteen kromatogrammi, osa 1



Kuva 2. Gasoline M-näytteen kromatogrammi, osa 2

Liite 1: Kaupallisten näytteiden ainesosaluettelot ja kromatogrammit

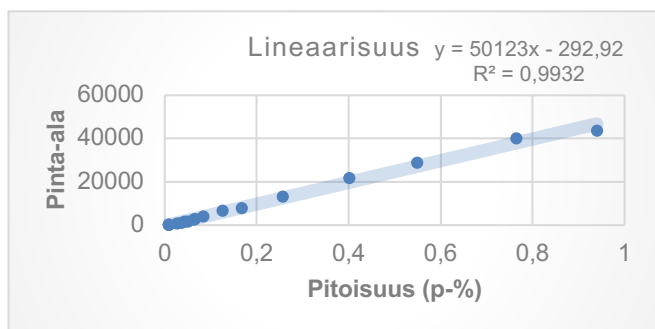
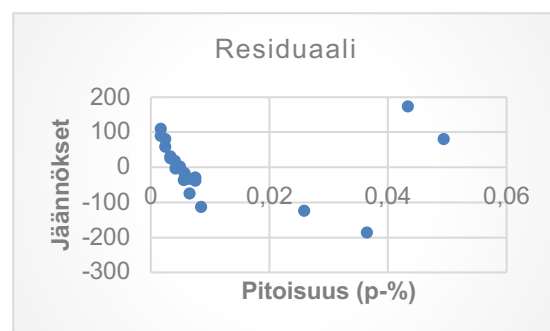
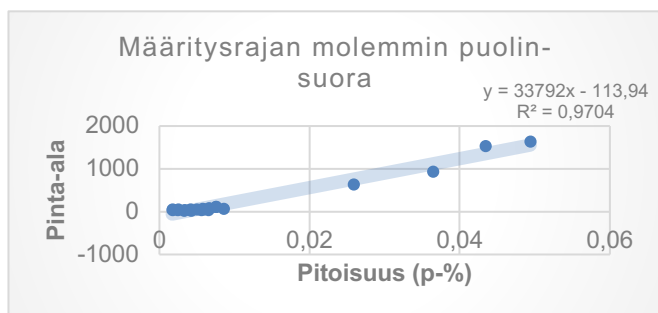


Kuva 3. Gasoline M-näytteen kromatogrammi, osa 3. (Huomaa eri skaalaus)

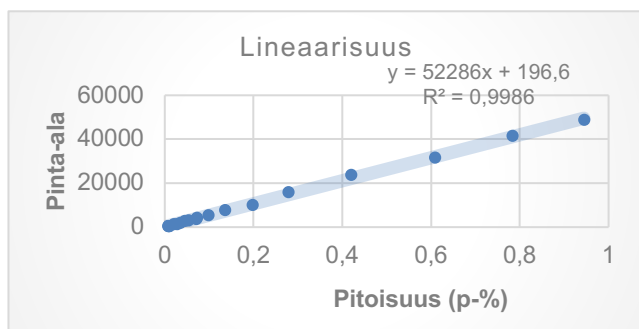
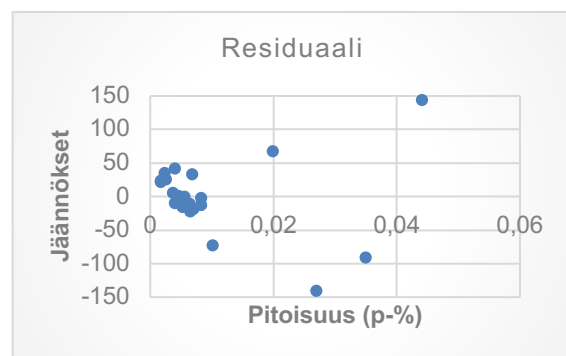
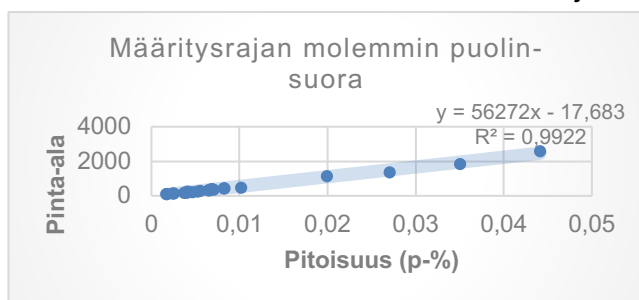
Liite 2: Yhdisteiden kuvaajat

Tämä liite sisältää 16:n yhdisteen LOQ-suorat, lineaarisuussuorat ja residuaalikuvaajat kiehumispisteiden mukaisessa järjestyksessä.

Pentaanin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

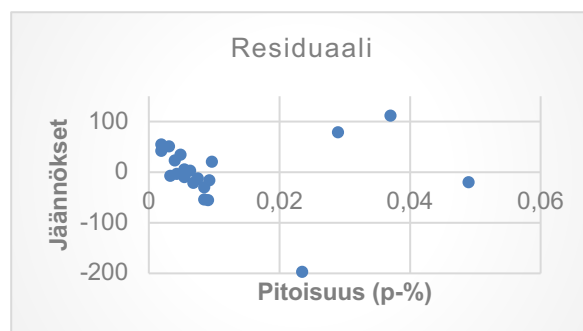
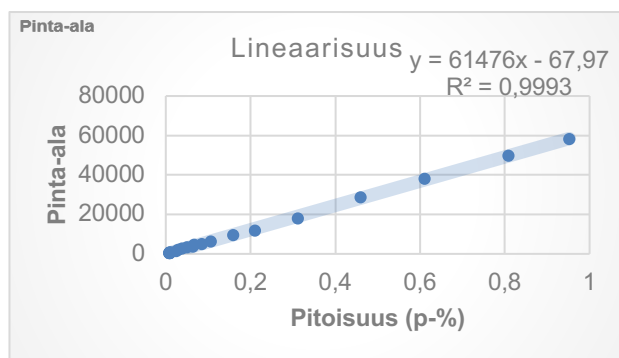
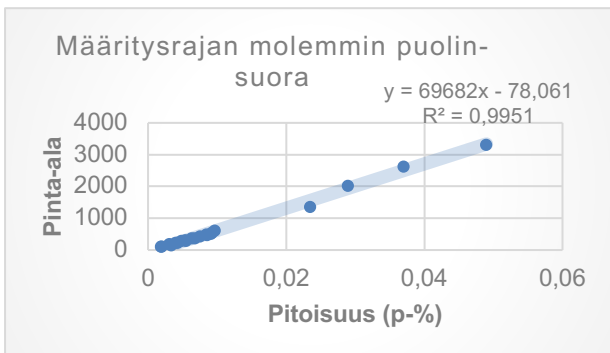


1-hekseenin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

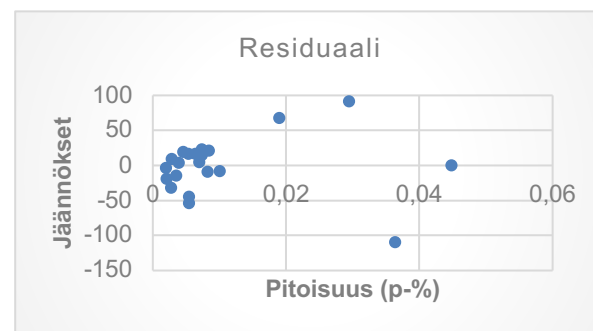
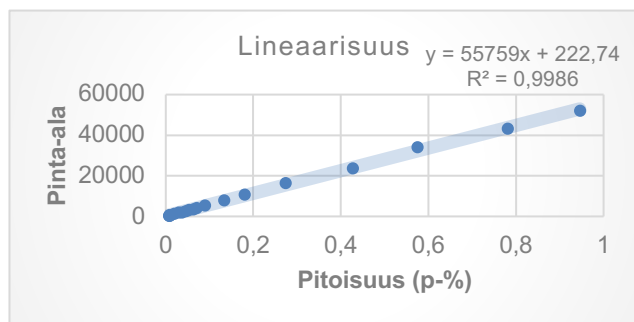
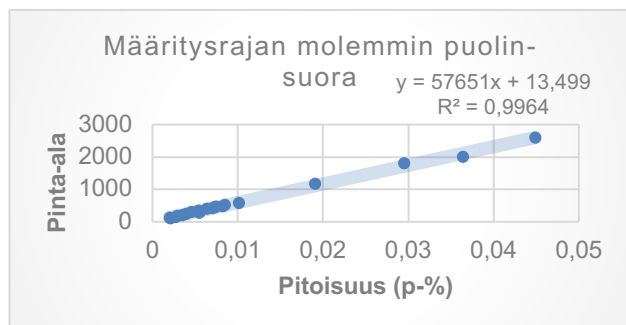


Liite 2: Yhdisteiden kuvaajat

Sykloheksaanin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

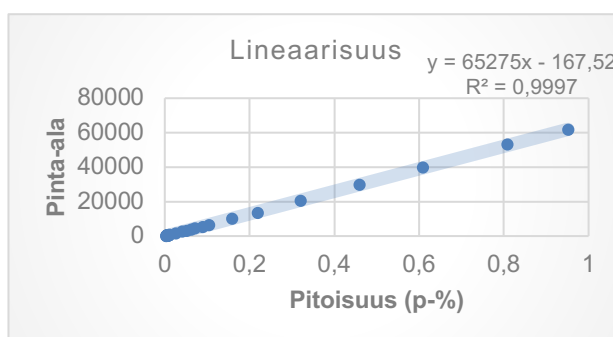
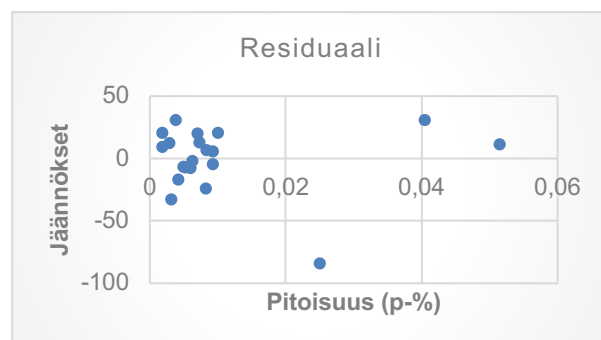
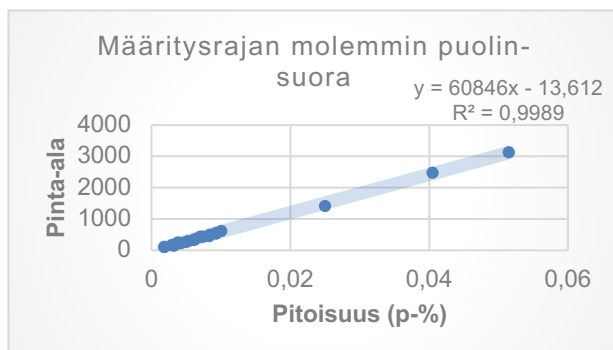


Iso-oktaanin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

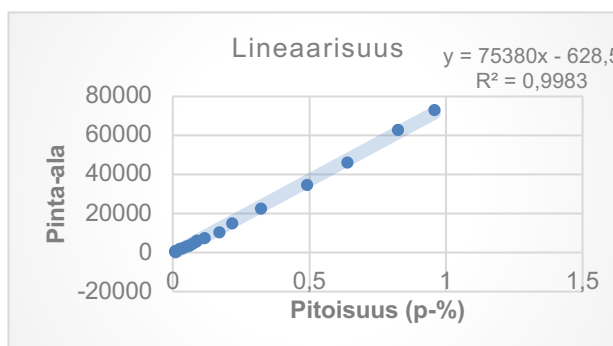
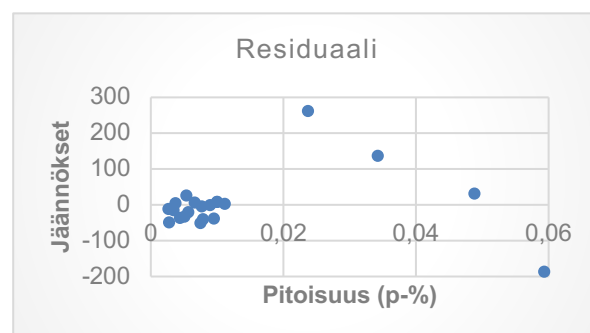
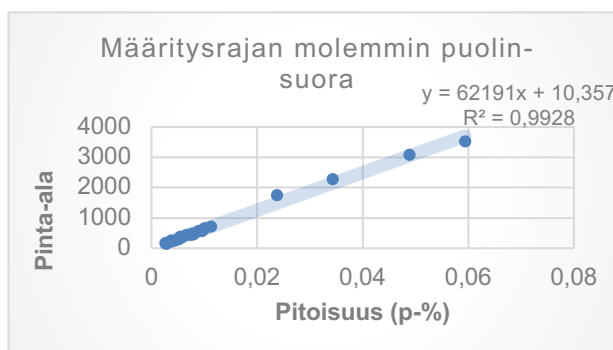


Liite 2: Yhdisteiden kuvaajat

Metyyli-sykloheksaanin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

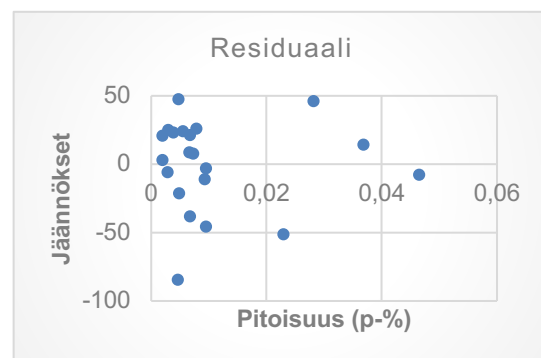
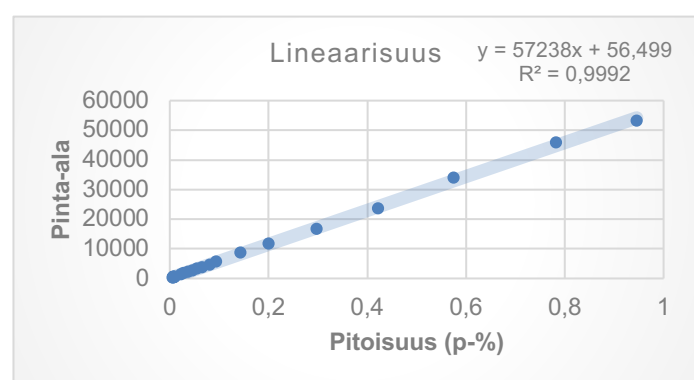
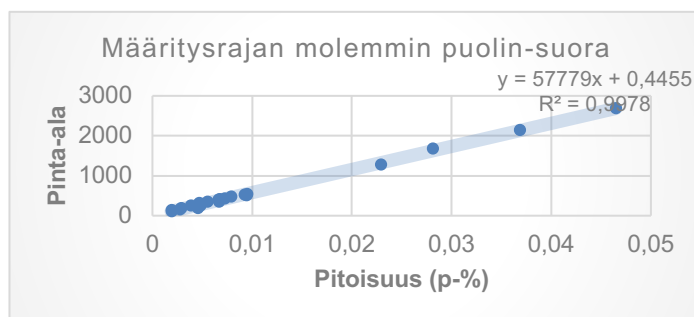


Tolueenin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

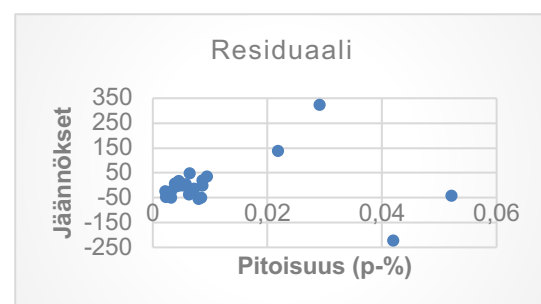
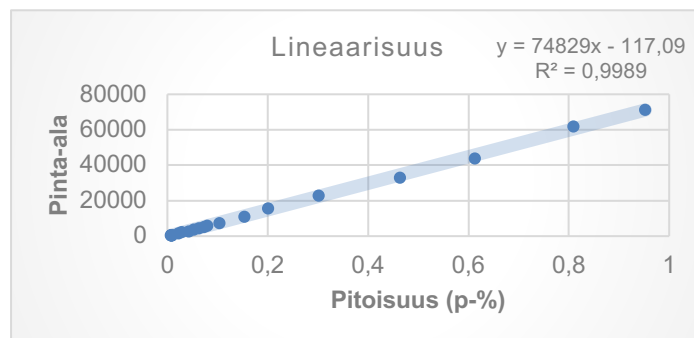
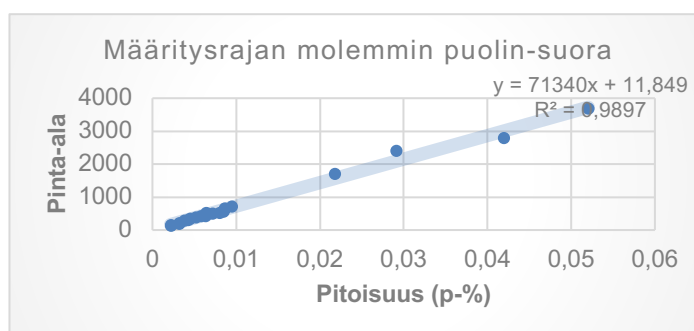


Liite 2: Yhdisteiden kuvaajat

1-okteenin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

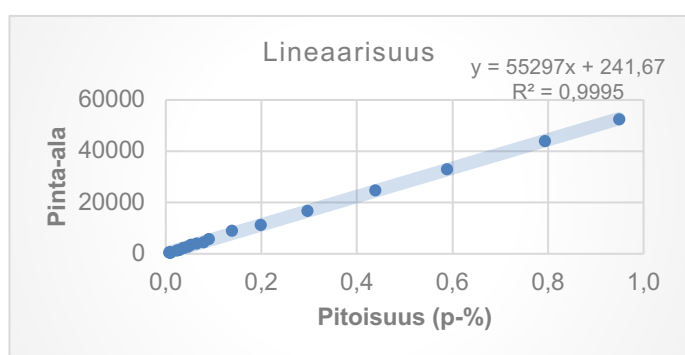
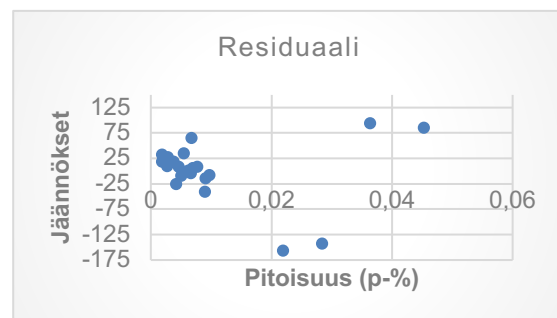
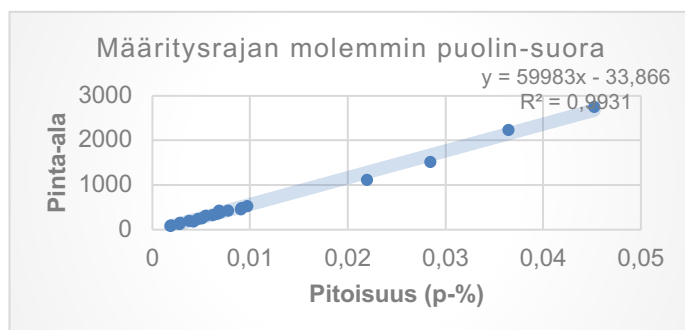


p-ksyleenin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

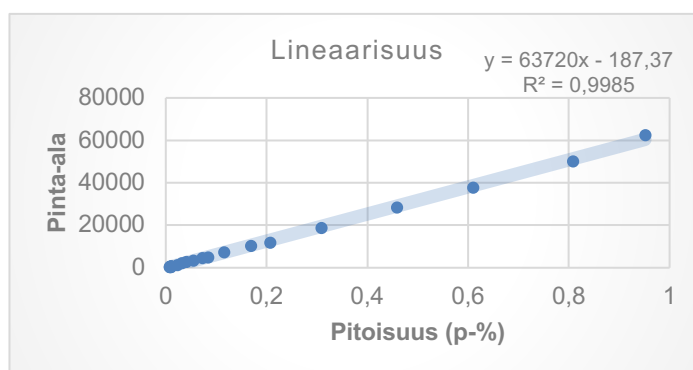
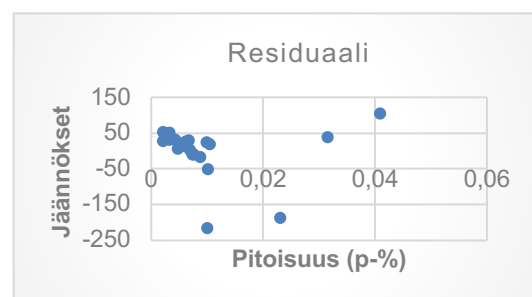
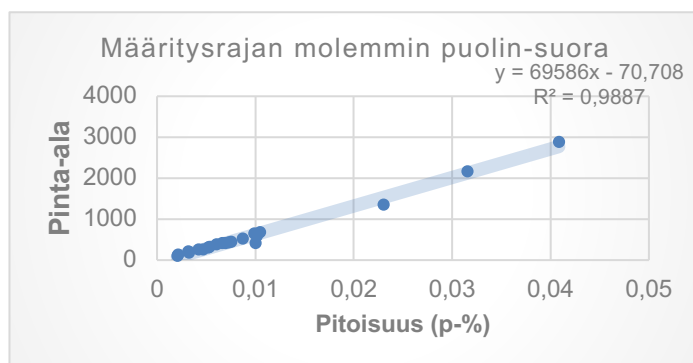


Liite 2: Yhdisteiden kuvaajat

1-nonenin LOQ-suora, lineaarisuus ja residuaalikuvaaja

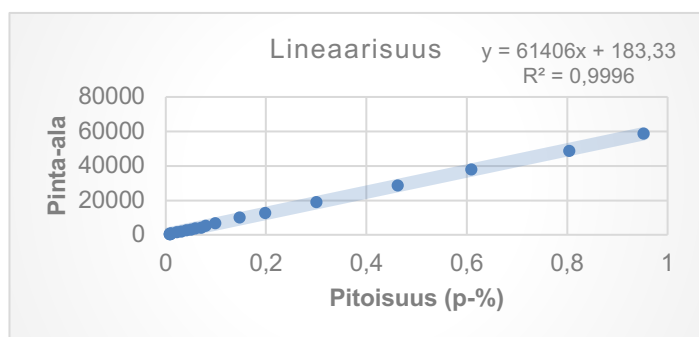
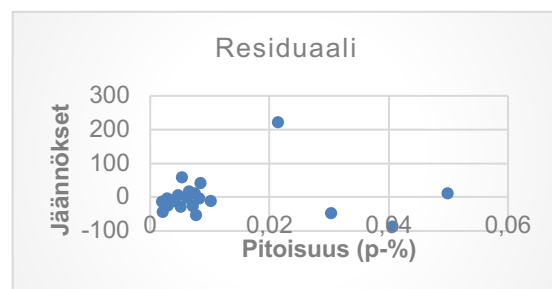
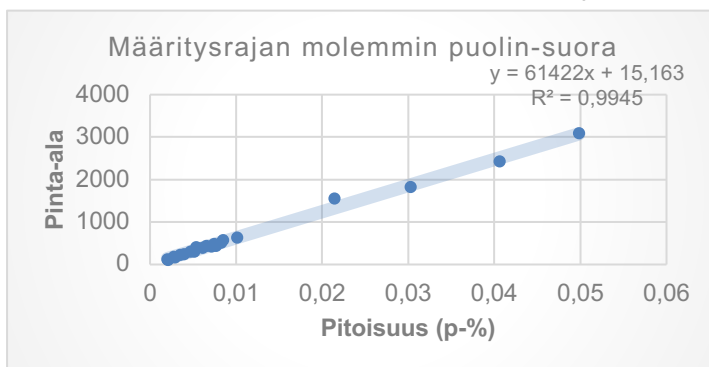


Propyyli sykloheksaanin LOQ-suora, lineaarisuus ja residuaalikuvaaja

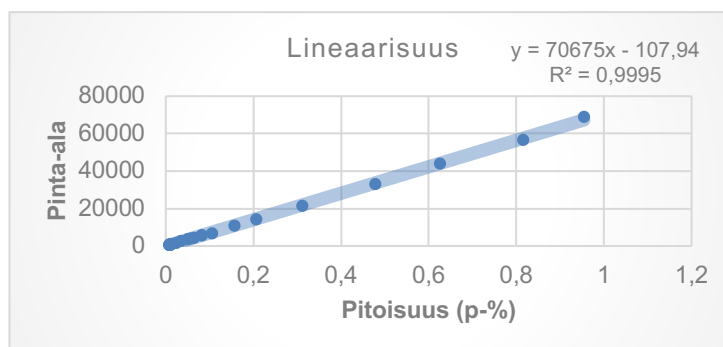
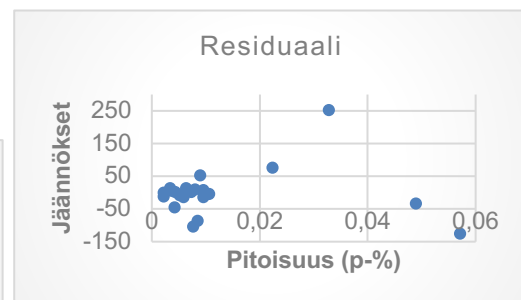
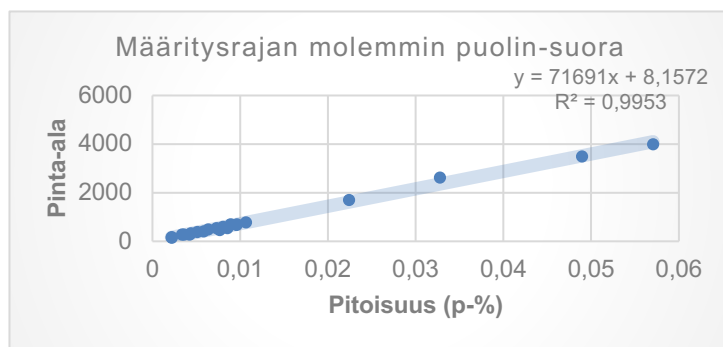


Liite 2: Yhdisteiden kuvaajat

Dodekaanin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

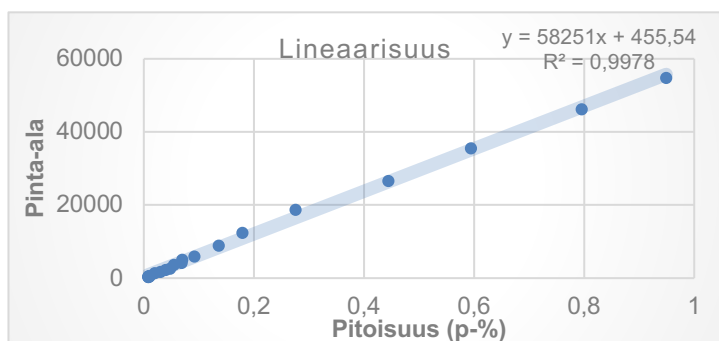
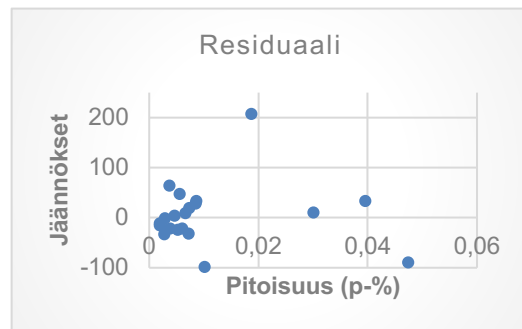
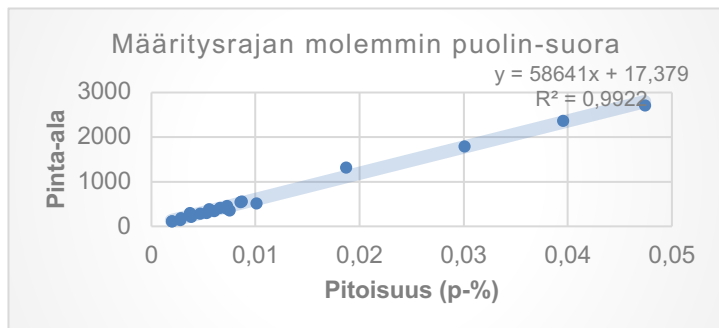


1,2,4-trimetyylibentseenin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

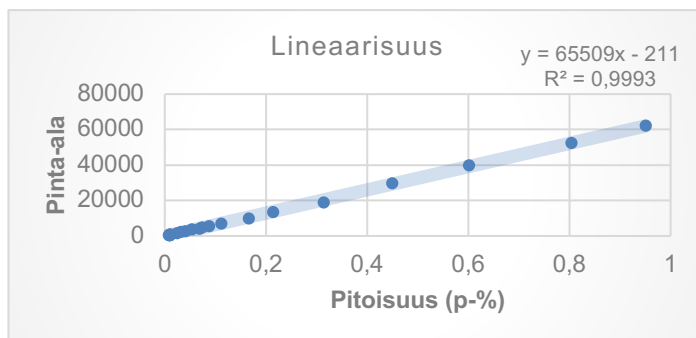
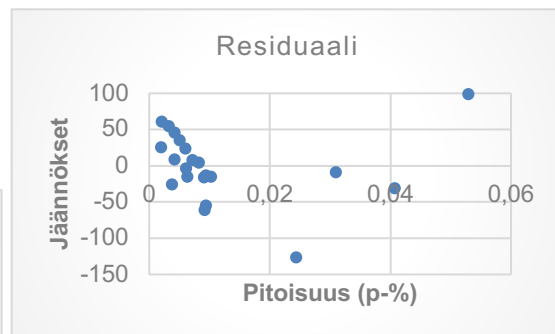
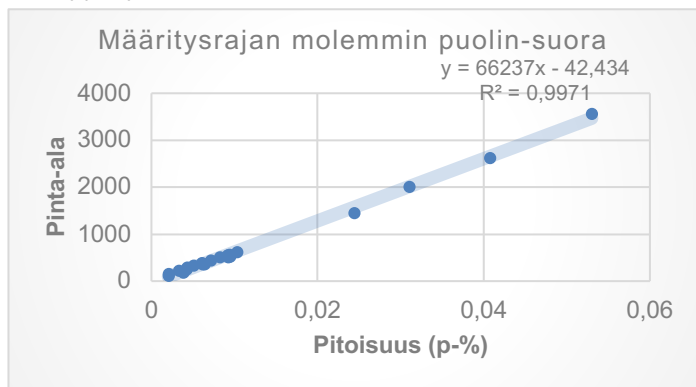


Liite 2: Yhdisteiden kuvaajat

Dekaanin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

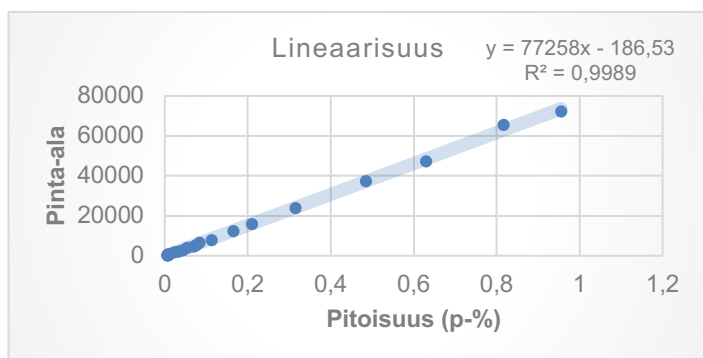
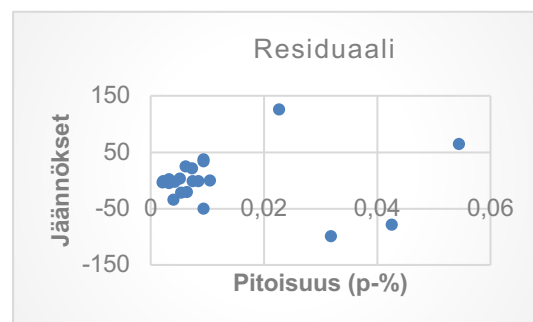
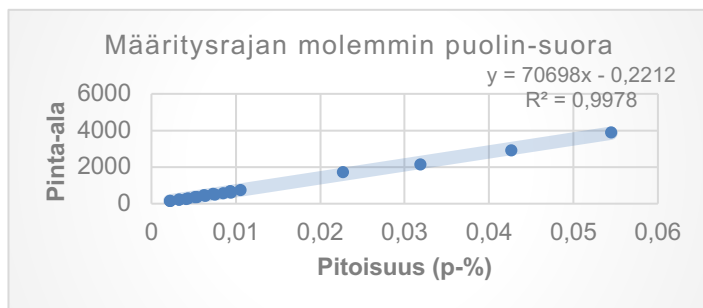


Pentyyli sykloheksaanin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja

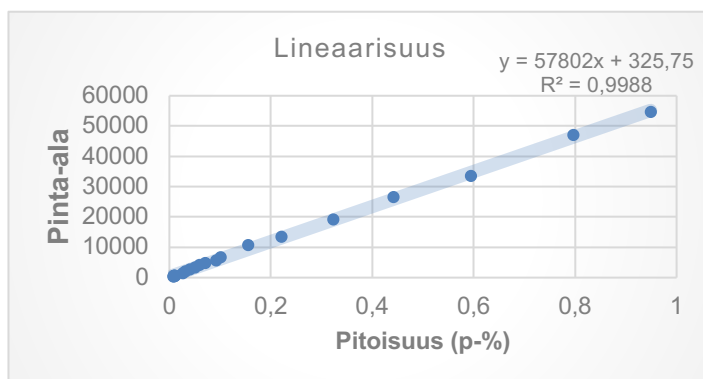
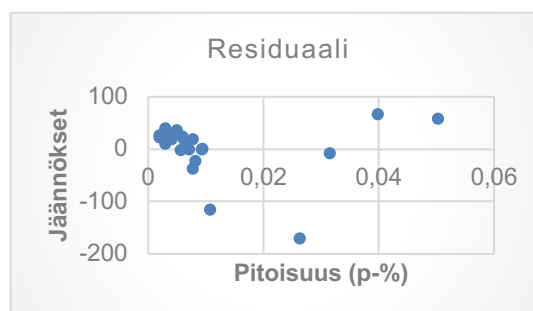
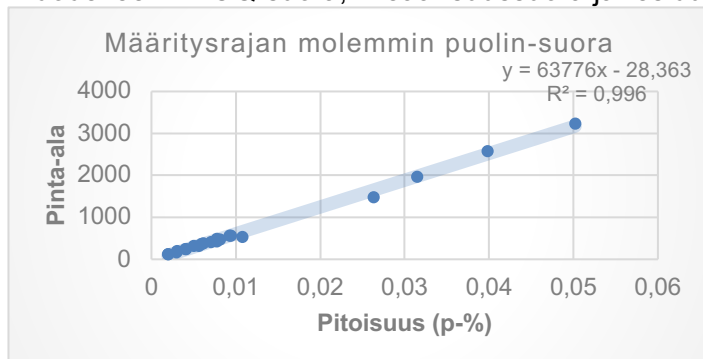


Liite 2: Yhdisteiden kuvaajat

Propyylibentseenin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja



1-dodekeenin LOQ-suora, lineaarisuussuora ja residuaalikuvaaja



Liite 3: Toistettavuus

Tämä liite sisältää bensiininäytteen toistettavuustulokset sekä kahdella laitteella ajettujen toistettavuustulokset referenssinäytteestä RM1654.

Referenssinäyte RM1654:n toistettavuustulokset Ilona-laitteelta, osa 1

Component		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Average	sd	rsd %	Md	
yht.		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00					
P		42,42	42,31	42,62	42,71	42,57	42,60	42,92	42,89	42,92	43,16	41,87	43,20	42,61	42,67	42,73	42,68	0,33	0,78	0,99	ryhmätason
O		5,54	5,51	5,57	5,59	5,55	5,59	5,65	5,62	5,63	5,67	5,47	5,69	5,58	5,62	5,58	5,59	0,06	1,06		
N		4,31	4,31	4,31	4,33	4,27	4,30	4,28	4,26	4,30	4,26	4,28	4,35	4,29	4,30	4,30	4,30	0,02	0,58		
A		36,81	36,90	36,47	36,43	36,65	36,60	36,17	36,29	36,17	35,89	37,58	35,74	36,60	36,45	36,45	36,48	0,44	1,20		
OX		10,92	10,97	11,02	10,94	10,95	10,92	10,97	10,94	10,97	11,02	10,80	11,02	10,93	10,96	10,95	10,95	0,05	0,49		
M		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-		
iP		35,59	35,68	35,80	35,79	35,69	35,70	35,83	35,77	35,84	35,92	35,38	35,94	35,71	35,76	35,76	35,74	0,13	0,38		
nP		6,82	6,63	6,82	6,92	6,88	6,90	7,09	7,12	7,08	7,24	6,48	7,26	6,89	6,92	6,97	6,94	0,21	3,00		
Di		0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,00	1,49		
iO		2,97	2,95	2,99	2,98	2,97	2,98	3,03	3,00	3,02	3,03	2,93	3,03	2,97	3,00	2,98	2,99	0,03	0,99		
nO		2,45	2,45	2,46	2,49	2,47	2,49	2,51	2,50	2,49	2,53	2,42	2,55	2,48	2,50	2,48	2,49	0,03	1,30		
oN		0,91	0,92	0,91	0,92	0,91	0,92	0,91	0,90	0,91	0,90	0,92	0,92	0,91	0,92	0,90	0,91	0,01	0,83		
pN		3,40	3,39	3,41	3,41	3,37	3,38	3,38	3,36	3,39	3,36	3,36	3,43	3,38	3,38	3,39	3,39	0,02	0,63		
A		36,81	36,90	36,47	36,43	36,65	36,60	36,17	36,29	36,17	35,89	37,58	35,74	36,60	36,45	36,45	36,48	0,44	1,20		
NA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-		
OX		10,92	10,97	11,02	10,94	10,95	10,92	10,97	10,94	10,97	11,02	10,80	11,02	10,93	10,96	10,95	10,95	0,05	0,49		
n-paraf	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	20,14		
n-paraf	4	2,50	2,35	2,48	2,56	2,55	2,56	2,71	2,75	2,72	2,85	2,23	2,84	2,57	2,57	2,62	2,59	0,17	6,50		
n-paraf	5	1,95	1,93	1,97	1,98	1,96	1,97	2,02	2,01	2,00	2,04	1,88	2,04	1,96	1,98	1,98	1,98	0,04	2,11		
n-paraf	6	1,17	1,15	1,17	1,18	1,17	1,17	1,18	1,17	1,17	1,17	1,16	1,19	1,16	1,17	1,18	1,17	0,01	0,71		
n-paraf	7	0,82	0,82	0,82	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,82	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,00	0,45		
n-paraf	8	0,23	0,23	0,23	0,22	0,23	0,23	0,22	0,22	0,22	0,22	0,23	0,23	0,22	0,22	0,23	0,23	0,00	1,11		
n-paraf	9	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,00	2,41		
n-paraf	10	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	2,69		
n-paraf	11	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	4,83		
n-paraf	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	27,47		
n-paraf	13	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	2,09		
n-paraf	14	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	2,80		
i-paraf	4	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,09	0,10	0,07	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,01	9,18		
i-paraf	5	5,18	5,11	5,24	5,29	5,23	5,26	5,41	5,40	5,38	5,50	4,95	5,49	5,24	5,29	5,29	5,28	0,14	2,73		
i-paraf	6	9,87	9,87	9,99	9,96	9,90	9,90	10,03	9,97	9,99	10,07	9,68	10,09	9,88	9,95	9,95	9,94	0,10	0,99		
i-paraf	7	3,83	3,83	3,84	3,81	3,82	3,80	3,81	3,80	3,82	3,81	3,81	3,82	3,81	3,81	3,82	3,82	0,01	0,32		
i-paraf	8	14,08	14,14	14,12	14,01	14,07	14,01	13,96	13,96	14,03	13,93	14,16	13,91	14,06	13,98	14,07	14,03	0,08	0,55		
i-paraf	9	0,92	0,93	0,92	0,92	0,91	0,92	0,90	0,91	0,90	0,90	0,95	0,90	0,93	0,93	0,93	0,92	0,01	1,57		
i-paraf	10	0,25	0,27	0,25	0,27	0,25	0,27	0,25	0,25	0,25	0,24	0,28	0,25	0,27	0,27	0,25	0,26	0,01	4,42		
i-paraf	11	0,48	0,51	0,47	0,50	0,49	0,50	0,47	0,48	0,47	0,47	0,52	0,48	0,50	0,51	0,48	0,49	0,02	3,43		
i-paraf	12	0,86	0,91	0,86	0,91	0,89	0,91	0,87	0,87	0,85	0,86	0,92	0,86	0,90	0,91	0,85	0,88	0,02	2,80		
i-paraf	13	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	4,13		
i-paraf	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,34		
n-olefiinit	4	0,32	0,30	0,31	0,32	0,32	0,34	0,34	0,34	0,35	0,28	0,35	0,32	0,32	0,33	0,33	0,02	5,71			
n-olefiinit	5	1,01	1,00	1,02	1,02	1,01	1,02	1,04	1,04	1,03	1,05	0,97	1,05	1,01	1,02	1,02	1,02	0,02	2,02		
n-olefiinit	6	0,45	0,44	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,44	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,00	0,62		
n-olefiinit	7	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,29	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,00	0,52		
n-olefiinit	8	0,20	0,20	0,20	0,19	0,20	0,20	0,20	0,19	0,19	0,20	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	1,87		
n-olefiinit	9	0,13	0,14	0,13	0,14	0,13	0,14	0,13	0,14	0,13	0,13	0,15	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,01	4,20		
n-olefiinit	10	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,00	11,67		
n-olefiinit	11	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	30,32		
n-olefiinit	12	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	5,71		

Liite 3: Toistettavuus

Referenssinäyte RM1654:n toistettavuustulokset Tiitus-laitteelta, osa 1

Component	p-%	p-%						Average	sd	rsd	Md
		1	2	3	4	5	6				
yht.		100	100	100	100	100	100				
P		43,86	43,40	43,12	43,41	43,63	43,27	43,45	0,26	0,60	
O		5,71	5,67	5,64	5,68	5,71	5,63	5,67	0,03	0,59	
N		4,24	4,32	4,31	4,35	4,33	4,32	4,31	0,04	0,86	
A		35,39	35,82	36,22	35,81	35,53	36,08	35,81	0,31	0,88	
OX		10,79	10,78	10,71	10,74	10,81	10,70	10,76	0,04	0,42	
M		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	
iP		35,62	35,62	35,44	35,55	35,65	35,40	35,55	0,10	0,29	
nP		8,23	7,78	7,68	7,86	7,98	7,86	7,90	0,19	2,43	
Di		0,13	0,12	0,12	0,12	0,09	0,09	0,11	0,02	14,89	
iO		2,99	2,98	2,96	3,01	2,98	2,96	2,98	0,02	0,64	
nO		2,59	2,57	2,57	2,55	2,64	2,58	2,58	0,03	1,22	
oN		0,89	0,93	0,93	1,02	0,95	0,95	0,95	0,04	4,23	
pN		3,35	3,39	3,37	3,34	3,38	3,37	3,37	0,02	0,62	
A		35,39	35,82	36,22	35,81	35,53	36,08	35,81	0,31	0,88	
NA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	
OX		10,79	10,78	10,71	10,74	10,81	10,70	10,76	0,04	0,42	0,86 ryhmätason
ryhmä	hiililuku										
n-paraf	3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	11,85	
n-paraf	4	3,80	3,40	3,34	3,48	3,60	3,51	3,52	0,17	4,69	
n-paraf	5	2,10	2,05	2,01	2,05	2,08	2,03	2,05	0,03	1,68	
n-paraf	6	1,15	1,16	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	0,01	0,81	
n-paraf	7	0,79	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79	0,79	0,00	0,47	
n-paraf	8	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,00	0,84	
n-paraf	9	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,00	2,81	
n-paraf	10	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	0,01	30,02	
n-paraf	11	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	2,84	
n-paraf	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	30,02	
n-paraf	13	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	2,06	
n-paraf	14	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	55,20	
i-paraf	4	0,16	0,14	0,13	0,14	0,15	0,14	0,14	0,01	6,17	
i-paraf	5	5,87	5,65	5,54	5,69	5,78	5,64	5,69	0,12	2,06	
i-paraf	6	9,92	9,87	9,74	9,83	9,90	9,74	9,83	0,08	0,81	
i-paraf	7	3,70	3,73	3,72	3,71	3,70	3,70	3,71	0,01	0,39	
i-paraf	8	13,56	13,73	13,78	13,65	13,60	13,66	13,66	0,08	0,59	
i-paraf	9	0,89	0,92	0,89	0,91	0,90	0,91	0,90	0,01	1,14	
i-paraf	10	0,22	0,25	0,25	0,26	0,23	0,22	0,24	0,02	7,89	
i-paraf	11	0,48	0,50	0,51	0,48	0,51	0,50	0,49	0,01	2,87	
i-paraf	12	0,80	0,81	0,85	0,85	0,84	0,86	0,83	0,03	3,00	
i-paraf	13	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	20,56	
i-paraf	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,62	
n-olefiinit	4	0,45	0,41	0,40	0,42	0,43	0,42	0,42	0,02	4,30	
n-olefiinit	5	1,08	1,05	1,03	1,05	1,07	1,04	1,05	0,02	1,64	
n-olefiinit	6	0,44	0,44	0,43	0,44	0,44	0,43	0,44	0,00	0,53	
n-olefiinit	7	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,00	0,54	
n-olefiinit	8	0,17	0,19	0,20	0,14	0,20	0,19	0,18	0,02	12,51	
n-olefiinit	9	0,12	0,14	0,16	0,15	0,14	0,14	0,14	0,01	9,45	
n-olefiinit	10	0,03	0,02	0,02	0,04	0,05	0,03	0,03	0,01	33,88	
n-olefiinit	11	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	10,88	
n-olefiinit	12	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	2,52	

Liite 3: Toistettavuus

Referenssinäyte RM1654:n toistettavuustulokset Tiitus-laitteelta, osa 2

i-olefiinit	4	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	5,00	
i-olefiinit	5	0,96	0,93	0,92	0,95	0,96	0,93	0,94	0,02	1,96	
i-olefiinit	6	1,59	1,61	1,60	1,61	1,58	1,60	1,60	0,01	0,77	
i-olefiinit	7	0,41	0,42	0,41	0,42	0,41	0,41	0,41	0,01	1,53	
dieneit	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,67	
dieneit	5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	2,21	
dieneit	6	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	2,75	
dieneit	8	0,06	0,04	0,04	0,05	0,02	0,02	0,04	0,02	45,27	
dieneit	9	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	10,90	
p-nafteenit	5	0,42	0,41	0,40	0,41	0,41	0,40	0,41	0,01	1,46	
p-nafteenit	6	1,76	1,75	1,74	1,74	1,74	1,73	1,74	0,01	0,66	
p-nafteenit	7	0,65	0,67	0,66	0,65	0,65	0,65	0,65	0,01	1,22	
p-nafteenit	8	0,37	0,37	0,38	0,34	0,36	0,35	0,36	0,02	4,74	
p-nafteenit	9	0,11	0,14	0,13	0,15	0,15	0,16	0,14	0,02	11,94	
p-nafteenit	10	0,04	0,06	0,06	0,06	0,08	0,08	0,06	0,02	25,43	
o-nafteenit	5	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,00	1,62	
o-nafteenit	6	0,24	0,24	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,00	1,42	
o-nafteenit	7	0,24	0,25	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,00	1,68	
o-nafteenit	8	0,17	0,17	0,19	0,26	0,20	0,21	0,20	0,03	16,22	
o-nafteenit	9	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,01	20,58	
o-nafteenit	10	0,08	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,00	5,95	
o-nafteenit	11	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	30,78	
aromaatit	6	0,41	0,41	0,40	0,40	0,40	0,40	0,41	0,00	0,78	
aromaatit	7	9,89	9,95	9,97	9,87	9,81	9,86	9,89	0,06	0,58	
aromaatit	8	11,78	11,93	12,07	11,92	11,81	11,96	11,91	0,10	0,87	
aromaatit	9	9,86	10,01	10,20	10,10	10,02	10,23	10,07	0,14	1,35	
aromaatit	10	3,00	3,06	3,13	3,07	3,03	3,15	3,07	0,06	1,88	
aromaatit	11	0,33	0,35	0,34	0,34	0,34	0,35	0,34	0,01	2,80	
aromaatit	12	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,00	4,05	
aromaatit	13	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	1,89	
aromaatit	14	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	3,87	
aromaatit	15	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	11,97	
aromaatit	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,96	
oxygenaatit	2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,00	
oxygenaatit	4	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	7,71	
oxygenaatit	5	5,26	5,23	5,16	5,21	5,26	5,16	5,21	0,05	0,90	
oxygenaatit	6	5,02	5,04	5,04	5,02	5,03	5,02	5,03	0,01	0,24	
oxygenaatit	7	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,51	0,50	0,00	0,80	2,81 hiililukutason
Yksittäiset komponentit											
N-PENTAANI	nP	2,10	2,05	2,01	2,05	2,08	2,03	2,05	0,03	1,68	
N-BUTAANI	nP	3,80	3,40	3,34	3,48	3,60	3,51	3,52	0,17	4,69	
ISOPENTAANI	iP	5,85	5,63	5,52	5,67	5,76	5,62	5,67	0,12	2,05	
2,2,4-TRIME-PENTAANI=ISO-OKTAANI	iP	6,83	6,92	6,94	6,88	6,87	6,88	6,89	0,04	0,56	
HEKSADIEENI	Di	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,47	
1-HEKSEENI	nO	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,00	0,75	
CIS-2-BUTEENI	nO	0,21	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,01	4,11	
3-ME-1-BUTEENI	iO	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,00	2,57	
TRANS-4-ME-2-PENTEENI	iO	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,00	0,63	
ME-SYKLOHEKSAANI	pN	0,26	0,25	0,25	0,26	0,25	0,25	0,25	0,00	1,69	
ME-SYKLOPENTAANI	pN	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,01	0,74	
SYKLOHEKSEENI	oN	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	24,65	
SYKLOPENTEENI	oN	0,14	0,13	0,13	0,13	0,14	0,13	0,13	0,00	1,61	
TOLUEENI	A	9,89	9,95	9,97	9,87	9,81	9,86	9,89	0,06	0,58	
META-KSYLEENI	A	4,80	4,85	4,92	4,87	4,81	4,87	4,85	0,04	0,89	
MTBE=METYyli-TERT-BUTYYli-HEETTERI	OX	5,24	5,21	5,13	5,19	5,24	5,14	5,19	0,05	0,91	
TAME=TERT. AMYyliMETYyliHEETTERI	OX	5,02	5,04	5,04	5,02	5,03	5,02	5,03	0,01	0,24	

Liite 3: Toistettavuus**Bensiininäytteen toistettavuustulokset, osa 1**

Component	Toistettavuus p-%															Toistettavuuden					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Average	sd	rsd %	Md		
yht.	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99				
P	29,83	30,06	29,94	28,73	29,06	28,94	29,17	28,91	28,51	28,63	28,45	28,86	28,86	28,91	29,01		29,06	0,50	1,71		
O	6,40	6,45	6,44	6,27	6,30	6,25	6,30	6,27	6,19	6,16	6,20	6,34	6,28	6,28	6,31		6,30	0,08	1,34		
N	9,62	9,59	9,58	9,83	9,77	9,81	9,75	9,84	9,90	9,94	9,88	9,80	9,79	9,81	9,76		9,78	0,11	1,11		
A	31,37	31,16	31,15	32,12	31,92	32,15	31,82	32,27	32,59	32,64	32,41	31,96	31,99	32,03	31,89		31,96	0,45	1,42		
OX	22,77	22,74	22,88	23,04	22,95	22,82	22,95	22,70	22,80	22,62	23,04	23,03	23,06	22,96	23,02		22,89	0,14	0,62		
M	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01		0,01	0,00	11,65		
iP	16,83	16,92	16,89	16,43	16,56	16,50	16,60	16,47	16,32	16,35	16,32	16,48	16,48	16,48	16,53		16,54	0,19	1,16		
nP	12,99	13,13	13,05	12,30	12,50	12,45	12,56	12,45	12,19	12,28	12,14	12,38	12,39	12,43	12,48		12,51	0,31	2,44		
Di	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09		0,09	0,00	1,76		
iO	2,33	2,34	2,34	2,30	2,30	2,29	2,31	2,29	2,26	2,24	2,27	2,33	2,30	2,29	2,31		2,30	0,03	1,22		
nO	3,97	4,00	4,01	3,87	3,89	3,86	3,89	3,87	3,83	3,82	3,82	3,91	3,88	3,88	3,90		3,89	0,06	1,51		
oN	1,43	1,43	1,43	1,46	1,45	1,45	1,44	1,45	1,46	1,47	1,46	1,45	1,45	1,46	1,45		1,45	0,01	0,85		
pN	8,19	8,16	8,15	8,37	8,32	8,37	8,31	8,39	8,44	8,47	8,42	8,34	8,34	8,36	8,32		8,33	0,10	1,16		
A	31,37	31,16	31,15	32,12	31,92	32,15	31,82	32,27	32,59	32,64	32,41	31,96	31,99	32,03	31,89		31,96	0,45	1,42		
NA	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01		0,01	0,00	12,17		
OX	22,77	22,74	22,88	23,04	22,95	22,82	22,95	22,70	22,80	22,62	23,04	23,03	23,06	22,96	23,02		22,89	0,14	0,62	1,38 rymätason	
n-paraf	3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01		0,01	0,00	29,64		
n-paraf	4	1,75	1,82	1,75	1,39	1,50	1,51	1,54	1,52	1,41	1,47	1,33	1,45	1,45	1,47	1,49		1,52	0,14	9,30	
n-paraf	5	8,02	8,11	8,09	7,64	7,74	7,68	7,77	7,67	7,50	7,53	7,51	7,69	7,68	7,73		7,74	0,19	2,49		
n-paraf	6	0,55	0,55	0,56	0,55	0,56	0,55	0,55	0,54	0,55	0,56	0,56	0,53	0,55	0,55		0,55	0,01	1,44		
n-paraf	7	1,36	1,35	1,36	1,38	1,37	1,37	1,37	1,36	1,37	1,36	1,38	1,38	1,38	1,38		1,37	0,01	0,63		
n-paraf	8	0,77	0,76	0,77	0,79	0,78	0,78	0,78	0,78	0,79	0,79	0,79	0,78	0,78	0,78		0,78	0,01	1,15		
n-paraf	9	0,43	0,43	0,43	0,44	0,44	0,45	0,44	0,45	0,46	0,46	0,45	0,44	0,45	0,45		0,44	0,01	1,97		
n-paraf	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	31,91		
n-paraf	11	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03		0,03	0,00	3,64		
n-paraf	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	9,50		
n-paraf	13	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06		0,06	0,00	3,61		
n-paraf	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	12,18		
n-paraf	15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	14,18		
n-paraf	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	19,50		
i-paraf	4	0,22	0,24	0,22	0,16	0,18	0,18	0,19	0,18	0,17	0,18	0,15	0,17	0,17	0,18		0,18	0,02	13,34		
i-paraf	5	6,91	7,01	6,97	6,40	6,55	6,50	6,59	6,51	6,31	6,37	6,27	6,48	6,48	6,49	6,53		6,56	0,23	3,47	
i-paraf	6	1,16	1,17	1,17	1,16	1,16	1,15	1,16	1,14	1,14	1,13	1,15	1,16	1,16	1,16		1,15	0,01	0,88		
i-paraf	7	3,69	3,67	3,68	3,74	3,71	3,70	3,71	3,68	3,70	3,68	3,74	3,73	3,72	3,72		3,71	0,02	0,59		
i-paraf	8	3,29	3,27	3,28	3,35	3,35	3,34	3,34	3,31	3,34	3,32	3,36	3,32	3,34	3,32		3,32	0,03	0,82		
i-paraf	9	0,98	0,98	0,97	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,03	1,03	1,03	1,00	1,00	1,01		1,01	0,02	1,73		
i-paraf	10	0,37	0,37	0,37	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,39	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38		0,38	0,01	2,28		
i-paraf	11	0,13	0,14	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14		0,14	0,01	3,69		
i-paraf	12	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08		0,08	0,00	3,24		
i-paraf	13	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01		0,01	0,00	29,09		
i-paraf	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	9,09		
n-olefiinit	4	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01		0,01	0,00	7,40		
n-olefiinit	5	3,05	3,08	3,08	2,93	2,96	2,94	2,97	2,94	2,88	2,89	2,89	2,95	2,94	2,94		2,96	0,06	2,19		
n-olefiinit	6	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,27	0,28	0,27	0,27	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28		0,28	0,00	0,62		
n-olefiinit	7	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,28	0,27		0,27	0,00	0,69		
n-olefiinit	8	0,26	0,26	0,27	0,27	0,27	0,26	0,26	0,28	0,29	0,28	0,28	0,29	0,27	0,28		0,27	0,01	3,87		
n-olefiinit	9	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08		0,08	0,00	2,24		
n-olefiinit	10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01		0,01	0,00	4,47		
i-olefiinit	4	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02	0,00	10,45		
i-olefiinit	5	0,91	0,92	0,92	0,88	0,88	0,88	0,89	0,88	0,86	0,84	0,86	0,91	0,88	0,87	0,89		0,88	0,02	2,56	
i-olefiinit	6	0,63	0,64	0,64	0,64	0,63	0,63	0,64	0,63	0,62	0,62	0,64	0,64	0,63	0,63		0,63	0,00	0,72		
i-olefiinit	7	0,72	0,72	0,72	0,73	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,71	0,72	0,73	0,72	0,72		0,72	0,00	0,46		
i-olefiinit	8	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04		0,04	0,00	0,88		

Liite 4: Uusittavuus

Bensiininäytteen uusittavuustulokset, osa 4

Yksiköt																																				
MPENTANI	MP	8,02	7,72	7,52	7,52	7,71	7,48	7,77	7,73	7,68	7,60	7,82	7,58	7,63	7,76	7,80	7,49	7,36	7,33	7,47	7,39	7,62	7,54	7,38	7,44	7,87	7,83	7,93	7,88	7,74	7,73	7,79	7,73	7,67	0,18	2,35
NBUJANI	NP	1,75	1,49	1,39	1,43	1,45	1,33	1,43	1,47	1,44	1,38	1,53	1,39	1,45	1,54	1,53	1,42	1,24	1,25	1,41	1,35	1,44	1,43	1,35	1,38	1,62	1,60	1,66	1,59	1,54	1,52	1,53	1,53	1,48	0,12	8,02
ISOPENTANI	IP	6,90	6,51	6,31	6,33	6,50	6,25	6,55	6,52	6,44	6,39	6,63	6,38	6,42	6,61	6,63	6,32	6,08	6,10	6,30	6,20	6,42	6,38	6,22	6,28	6,74	6,70	6,82	6,73	6,59	6,57	6,63	6,59	6,49	0,20	3,15
3-MEHSANI	IP	1,40	1,42	1,42	1,41	1,42	1,43	1,42	1,42	1,43	1,41	1,41	1,41	1,42	1,41	1,42	1,42	1,44	1,43	1,41	1,41	1,43	1,42	1,42	1,42	1,40	1,41	1,40	1,40	1,41	1,40	1,41	1,40	1,40	0,05	3,46
HEKSANI	DI	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,89	
OS-2-HEPTENI	NO	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,00	1,43
TRANS-2-HEPTENI	NO	2,10	2,03	1,98	1,98	2,03	1,98	2,05	2,04	2,02	2,01	2,05	2,00	2,01	2,04	2,05	1,98	1,94	1,93	1,97	1,95	2,00	1,98	1,94	1,96	2,06	2,05	2,08	2,07	2,03	2,03	2,05	2,03	2,02	0,04	2,77
3-ME-1-BUTEENI	IO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	3,87	
2,3-DIME-1-PENTENI	IO	0,30	0,31	0,30	0,30	0,31	0,30	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30	0,30	0,31	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,30	0,30	0,31	0,31	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,00	1,00
MESYKLOHEKSANI	PI	0,78	0,79	0,79	0,79	0,79	0,80	0,79	0,79	0,80	0,78	0,78	0,78	0,80	0,79	0,79	0,81	0,80	0,79	0,79	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79	0,79	0,78	0,78	0,79	0,79	0,78	0,78	0,78	0,78	0,01	1,00
MESYKLOHEKSANI	PI	0,55	0,56	0,55	0,55	0,56	0,55	0,56	0,56	0,56	0,55	0,55	0,55	0,56	0,55	0,54	0,56	0,55	0,54	0,54	0,56	0,56	0,55	0,54	0,56	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,00	0,87	
SYKLOHEKSANI	ON	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	1,66		
SYKLOPENTANI	ON	0,21	0,21	0,20	0,20	0,21	0,20	0,21	0,21	0,21	0,20	0,21	0,20	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,00	1,83	
TOLUENI	A	9,00	9,13	9,13	9,13	9,13	9,18	9,10	9,11	9,19	9,02	8,99	9,02	9,19	9,08	9,07	9,15	9,24	9,27	9,16	9,16	9,20	9,17	9,17	9,12	9,06	9,04	8,95	8,95	9,10	9,06	9,02	9,02	9,08	0,09	0,99
METAKSILEENI	A	4,68	4,76	4,83	4,85	4,77	4,65	4,74	4,77	4,78	4,80	4,74	4,80	4,81	4,76	4,74	4,87	4,90	4,91	4,88	4,92	4,81	4,83	4,91	4,90	4,74	4,73	4,69	4,74	4,80	4,79	4,77	4,79	4,79	0,06	1,34
ETBE	OK	21,36	21,63	21,68	21,58	21,61	21,72	21,84	21,64	21,65	21,79	21,68	21,74	21,51	21,56	21,70	21,59	21,70	21,69	21,43	21,51	21,57	21,60	21,57	21,62	21,44	21,54	21,55	21,53	21,45	21,47	21,57	21,45	21,38	0,12	0,56
ETANOLI	OK	0,73	0,67	0,66	0,66	0,67	0,65	0,68	0,67	0,66	0,67	0,68	0,68	0,65	0,68	0,69	0,66	0,63	0,64	0,65	0,65	0,66	0,66	0,65	0,66	0,69	0,69	0,70	0,70	0,67	0,67	0,68	0,68	0,67	0,02	2,99

Liite 4: Uusittavuus

Kahden laitteen parafiinitulokset

Parafiinit	Laite 2 (Tiitus) (p-%)	Laite 1 (Ilona) (p-%)
	43,86	42,41803368
	43,40	42,31220262
	43,12	42,62482574
	43,41	42,70509186
	43,63	42,56957606
	43,27	42,59882744
Keskiarvo	43,45	42,54
Otoskeskihajonta	0,26171126	0,13262211

Kahden laitteen F-testi parafiinipitoisuuksille

F-Test Two-Sample for Variances		
	Variable 1	Variable 2
Mean	43,44832	42,5380929
Variance	0,068493	0,02110635
Observations	6	6
df	5	5
F	3,245127	
P(F<=f) one-tail	0,111133	0,222
F Critical one-tail	5,050329	
p-arvo=0,222>0,05, joten H0 ei hylätä		
varianssit eivät eroa tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95%		

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtä suuriksi parafiinipitoisuuksille

t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances		
	Variable 1	Variable 2
Mean	43,44832	42,53809
Variance	0,068493	0,021106
Observations	6	6
Pooled Variance	0,0448	
Hypothesized Mean Diffe	0	
df	10	
t Stat	7,448555	
P(T<=t) one-tail	1,09E-05	
t Critical one-tail	1,812461	
P(T<=t) two-tail	2,19E-05	
t Critical two-tail	2,228139	
t_laskettu = 7,45 > 2,23 = t-kriittinen, joten H_0 hylätään		
Laitteet eroavat tilastollisesti merkittävästi toisistaan luottamustasolla 95%		

Liite 4: Uusittavuus

Kahden laitteen olefiinitulokset

Olefiinit	Laite 2 (Tiitus) (p-%)	Laite 1 (Ilona) (p-%)
	5,714317155	5,54245025
	5,66690517	5,513358402
	5,641652852	5,574018537
	5,677111917	5,593859433
	5,707137289	5,554134991
	5,63130828	5,587213591
Keskiarvo	5,67	5,56
Otoskeskihajonta	0,033607525	0,030322155

Kahden laitteen F-testi olefiinipitoisuuksille

F-Test Two-Sample for Variances		
	Variable 1	Variable 2
Mean	5,673072	5,5608392
Variance	0,001129	0,00091943
Observations	6	6
df	5	5
F	1,228437	
P(F<=f) one-tail	0,413443	0,827
F Critical one-tail	5,050329	
p-arvo=0,827>0,05, joten H0 ei hylätä		
varianssit eivät eroa tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95%		

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtä suuriksi olefiinipitoisuuksille

t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances		
	Variable 1	Variable 2
Mean	5,673072	5,560839
Variance	0,001129	0,000919
Observations	6	6
Pooled Variance	0,001024	
Hypothesized Mean Diffe	0	
df	10	
t Stat	6,073452	
P(T<=t) one-tail	5,99E-05	
t Critical one-tail	1,812461	
P(T<=t) two-tail	0,00012	
t Critical two-tail	2,228139	
t_laskettu = 6,07 > 2,23 = t-kriittinen, joten H_0 hylätään		
Laitteet eroavat tilastollisesti merkittävästi toisistaan luottamustasolla 95%		

Liite 4: Uusittavuus

Kahden laitteen nafteenitulokset

Nafteenit	Laite 2 (Tiitus) (p-%)	Laite 1 (Ilona) (p-%)
	4,243671896	4,308653086
	4,323345241	4,309997325
	4,306117692	4,313188543
	4,352256925	4,334448854
	4,331534914	4,27220354
	4,320899155	4,298130946
Keskiarvo	4,31	4,31
Otoskeskihajonta	0,037169388	0,020435695

Kahden laitteen F-testi nafteenipitoisuuksille

F-Test Two-Sample for Variances		
	Variable 1	Variable 2
Mean	4,312971	4,30610372
Variance	0,001382	0,00041762
Observations	6	6
df	5	5
F	3,308202	
P(F<=f) one-tail	0,107581	0,215
F Critical one-tail	5,050329	
p-arvo=0,215>0,05, joten H0 ei hylätä		
varianssit eivät eroa tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95%		

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtä suuriksi nafteenipitoisuuksille

t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances		
	Variable 1	Variable 2
Mean	4,312971	4,306104
Variance	0,001382	0,000418
Observations	6	6
Pooled Variance	0,0009	
Hypothesized Mean Diffe	0	
df	10	
t Stat	0,396571	
P(T<=t) one-tail	0,350007	
t Critical one-tail	1,812461	
P(T<=t) two-tail	0,700014	
t Critical two-tail	2,228139	
t_laskettu = 0,39 > 2,23 = t-kriittinen, joten H_0 ei hylätä		
Laitteet eivät eroavat tilastollisesti merkittävästi toisistaan luottamustasolla 95%		

Liite 4: Uusittavuus

Kahden laitteen aromaattitulokset

Aromaattit	Laite 2 (Tiitus) (p-%)	Laite 1 (Ilona) (p-%)
	35,39371845	36,8113369
	35,82140148	36,89883486
	36,2188779	36,46705718
	35,81462934	36,42670339
	35,526122	36,65482126
	36,08252446	36,59679413
Keskiarvo	35,81	36,64
Otoskeskihajonta	0,31479452	0,186441737

Kahden laitteen F-testi aromaattipitoisuuksille

F-Test Two-Sample for Variances		
	Variable 1	Variable 2
Mean	35,80955	36,6425913
Variance	0,099096	0,03476052
Observations	6	6
df	5	5
F	2,850808	
P(F<=f) one-tail	0,13747	0,275
F Critical one-tail	5,050329	
p-arvo=0,275>0,05, joten H0 ei hylätä		
varianssit eivät eroa tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95%		

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtä suuriksi aromaattipitoisuuksille

t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances		
	Variable 1	Variable 2
Mean	35,80955	36,64259
Variance	0,099096	0,034761
Observations	6	6
Pooled Variance	0,066928	
Hypothesized Mean Diffe	0	
df	10	
t Stat	-5,57732	
P(T<=t) one-tail	0,000117	
t Critical one-tail	1,812461	
P(T<=t) two-tail	0,000235	
t Critical two-tail	2,228139	
t_laskettu = 5,57 > 2,23 = t-kriittinen, joten H_0 hylätään		
Laitteet eroavat tilastollisesti merkittävästi toisistaan luottamustasolla 95%		

Liite 5: Oikeellisuus

Tämä liite sisältää validoinnin kahden näytteen oikeellisuustulokset.

PONA Standardin oikeellisuustulokset ryhmä, alaryhmä ja hiililukutasolla

Component		p-% ("oikea arvo)	1	2	3	4	5	average	sd	rsd %	bias %	U(bias)
P		52,66	48,84	49,09	49,05	48,95	48,61	48,91	0,19	0,39	7,12	7,12
O		8,74	8,41	8,36	8,37	8,28	8,14	8,31	0,11	1,32	4,89	4,92
N		10,53	11,65	11,38	11,06	11,14	11,18	11,28	0,24	2,11	7,14	7,19
A		18,59	22,92	23,37	23,48	23,88	25,10	23,75	0,83	3,50	27,79	27,82
n-parafiinit		20,93	19,05	19,21	19,49	19,48	19,67	19,38	0,25	1,27	7,39	7,41
i-parafiinit		31,73	29,79	29,87	29,56	29,47	28,93	29,53	0,37	1,25	6,94	6,96
n-olefiinit		7,19	7,50	7,49	7,49	7,44	7,41	7,46	0,04	0,54	3,83	3,83
i-olefiinit		1,23	0,73	0,72	0,72	0,69	0,61	0,70	0,05	6,92	43,24	43,33
dieenit		0,32	0,17	0,16	0,16	0,15	0,11	0,15	0,02	14,80	53,22	53,56
p-nafteenit		10,53	11,61	11,34	11,01	11,09	11,13	11,24	0,24	2,16	6,70	6,76
o-nafteenit		0,00	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	10,58	-	-
Aromaattit		18,59	22,92	23,37	23,48	23,88	25,10	23,75	0,83	3,50	27,79	27,82
oxygenaattit		9,48	8,07	7,69	7,93	7,62	6,84	7,63	0,48	6,23	19,46	19,62
Muut		0,00	0,10	0,09	0,10	0,11	0,12	0,10	0,01	7,87	-	-
Ryhmä	Hiililuku											
n-paraf	3	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	32,77	98,90	99,80
n-paraf	4	2,09	0,39	0,35	0,36	0,30	0,14	0,31	0,10	32,49	85,12	86,15
n-paraf	5	4,09	2,43	2,30	2,30	2,13	1,65	2,16	0,31	14,24	47,23	47,59
n-paraf	6	3,88	3,30	3,23	3,24	3,18	2,99	3,19	0,12	3,66	17,89	17,96
n-paraf	7	2,48	2,44	2,45	2,37	2,45	2,47	2,44	0,04	1,68	1,74	1,87
n-paraf	8	1,40	1,61	1,63	1,56	1,58	1,61	1,60	0,03	1,71	13,84	13,86
n-paraf	9	1,05	1,32	1,36	1,35	1,38	1,42	1,37	0,04	2,65	30,39	30,41
n-paraf	10	0,97	1,21	1,27	1,32	1,30	1,42	1,31	0,08	5,91	35,10	35,18
n-paraf	11	0,94	1,26	1,31	1,38	1,41	1,57	1,39	0,12	8,51	47,21	47,34
n-paraf	12	0,94	1,27	1,32	1,39	1,43	1,60	1,40	0,13	9,05	48,67	48,81
n-paraf	13	0,94	1,26	1,32	1,39	1,42	1,59	1,40	0,13	9,01	48,51	48,65
n-paraf	14	0,95	1,28	1,34	1,41	1,45	1,61	1,42	0,13	8,88	49,96	50,09
n-paraf	15	0,95	1,27	1,34	1,41	1,44	1,60	1,41	0,12	8,73	49,03	49,16
i-paraf	4	0,70	0,08	0,07	0,07	0,06	0,02	0,06	0,02	37,90	91,61	92,90
i-paraf	5	3,27	1,73	1,60	1,61	1,46	1,04	1,49	0,27	17,90	54,46	54,95
i-paraf	6	8,00	6,54	6,36	6,36	6,18	5,66	6,22	0,34	5,47	22,21	22,32
i-paraf	7	7,44	7,16	7,10	7,02	7,02	6,97	7,05	0,07	1,05	5,15	5,16
i-paraf	8	5,79	6,24	6,59	6,41	6,50	6,67	6,48	0,17	2,57	12,05	12,10
i-paraf	9	4,28	5,10	5,14	5,00	5,09	5,20	5,11	0,07	1,47	19,33	19,34
i-paraf	10	2,24	2,90	2,98	3,06	3,13	3,33	3,08	0,16	5,29	37,33	37,39
i-paraf	11	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	5,02	491,55	491,55
i-paraf	12	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	7,13	35,14	35,26
n-olefiinit	5	1,11	0,60	0,56	0,57	0,53	0,42	0,53	0,07	13,23	51,81	52,09
n-olefiinit	6	1,41	1,19	1,16	1,16	1,13	1,06	1,14	0,05	4,33	19,04	19,12
n-olefiinit	7	1,35	1,33	1,31	1,36	1,30	1,31	1,32	0,02	1,73	1,80	1,93
n-olefiinit	8	1,49	1,81	1,82	1,76	1,79	1,83	1,80	0,03	1,65	21,22	21,23
n-olefiinit	9	1,64	2,04	2,07	2,07	2,10	2,17	2,09	0,05	2,38	27,34	27,35
n-olefiinit	10	0,20	0,54	0,56	0,57	0,58	0,62	0,57	0,03	5,18	190,77	190,78
i-olefiinit	4	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	18,92	-	-
i-olefiinit	5	0,33	0,18	0,18	0,18	0,17	0,13	0,17	0,02	14,19	48,57	48,92
i-olefiinit	6	0,60	0,54	0,53	0,53	0,52	0,48	0,52	0,03	4,92	13,63	13,78
i-olefiinit	10	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	100,00	-
dieenit	5	0,32	0,17	0,16	0,16	0,15	0,11	0,15	0,02	14,56	53,33	53,66
p-nafteenit	5	0,53	0,50	0,48	0,48	0,45	0,40	0,46	0,04	8,25	13,40	13,81
p-nafteenit	6	2,66	2,38	2,33	2,28	2,26	2,19	2,29	0,07	3,22	14,00	14,06
p-nafteenit	7	3,59	3,90	3,55	3,43	3,44	3,47	3,56	0,20	5,55	0,89	2,43
p-nafteenit	8	1,94	2,42	2,44	2,29	2,33	2,35	2,37	0,06	2,61	21,73	21,76
p-nafteenit	9	1,11	1,21	1,30	1,25	1,27	1,30	1,27	0,04	2,95	13,79	13,84
p-nafteenit	10	0,49	0,93	0,96	0,98	1,03	1,09	1,00	0,06	6,28	103,76	103,80
p-nafteenit	12	0,00	0,27	0,28	0,30	0,31	0,34	0,30	0,03	8,73	-	-
p-nafteenit	13	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	57,25	99,28	102,00
o-nafteenit	8	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	5,74	-	-
o-nafteenit	9	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	15,68	-	-
o-nafteenit	10	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	10,57	-	-
aromaattit	6	1,75	1,45	1,42	1,41	1,39	1,34	1,40	0,04	2,92	19,88	19,92
aromaattit	7	3,03	2,93	2,91	2,78	2,81	2,84	2,85	0,06	2,22	5,90	5,97
aromaattit	8	3,00	3,80	3,84	3,59	3,64	3,64	3,70	0,11	2,97	23,34	23,37
aromaattit	9	2,43	3,27	3,35	3,33	3,40	3,50	3,37	0,09	2,54	38,78	38,79
aromaattit	10	5,35	7,25	7,46	7,73	7,91	8,51	7,77	0,48	6,22	45,38	45,45
aromaattit	11	0,72	1,00	1,04	1,09	1,11	1,23	1,09	0,09	7,99	52,33	52,44
aromaattit	12	1,75	2,44	2,53	2,68	2,74	3,06	2,69	0,24	8,90	53,58	53,70
aromaattit	13	0,56	0,79	0,82	0,87	0,89	0,99	0,87	0,08	8,86	55,13	55,25
oxygenaattit	1	0,95	0,43	0,37	0,38	0,33	0,19	0,34	0,09	26,53	64,14	65,05
oxygenaattit	2	5,76	4,97	4,69	4,89	4,65	4,03	4,65	0,37	7,91	19,35	19,62
oxygenaattit	3	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	4,45	40,55	40,59
oxygenaattit	4	0,89	0,84	0,82	0,86	0,85	0,84	0,84	0,01	1,70	5,12	5,17
oxygenaattit	5	0,48	0,36	0,35	0,35	0,34	0,31	0,34	0,02	6,07	27,87	27,98
oxygenaattit	6	1,33	1,42	1,41	1,40	1,40	1,42	1,41	0,01	0,65	5,86	5,87
oxygenaattit	11	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	7,79	10,95	11,40

Liite 5: Oikeellisuus

PONA Standardin oikeellisuustulokset komponenttitasolla, osa 1

PONA-mix yhdiste/ryhmä	p% PONA-mix	PIONA NRO	Nimi PIONA-taulukko	1	2	3	4	5	average	sd	rsd	bias%	U(bias)
Propane	0,251	5	PROPAANI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	32,77	98,90	98,92
Isobutane	0,7	10	ISOBUTAANI	0,08	0,07	0,07	0,06	0,02	0,06	0,02	37,90	91,61	91,64
Methanol	0,953	11	METANOLI	0,43	0,37	0,38	0,33	0,19	0,34	0,09	26,53	64,15	64,18
N-Butane	2,086	14	N-BUTAANI	0,39	0,35	0,36	0,30	0,14	0,31	0,10	32,49	85,12	85,16
2,2-Dimethylpropane	0,02	17	2,2-DIME-PROPAANI	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	28,97	74,29	74,33
Ethanol	5,761	21	ETANOLI	4,97	4,69	4,89	4,65	4,03	4,65	0,37	7,91	19,36	19,39
3-Methyl-1-Butene	0,133	22	3-ME-1-BUTEENI	0,07	0,07	0,07	0,07	0,05	0,06	0,01	14,53	52,01	52,04
1,4-Pentadiene	0,004	26	1,4-PENTADIEENI	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	62,80	30,89	31,06
Isopentane	3,249	25	ISOPENTAANI	1,72	1,60	1,60	1,46	1,04	1,48	0,27	17,86	54,34	54,36
1-Pentene	0,763	28	1-PENTEENI	0,37	0,34	0,34	0,31	0,23	0,32	0,05	16,76	57,99	58,02
Isopropanol	0,048	29	IPA=ISOPROPANOLI	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	4,45	40,55	40,56
2-Methyl-1-Butene	0,193	31	2-ME-1-BUTEENI	0,12	0,11	0,11	0,10	0,08	0,10	0,02	14,67	46,21	46,23
N-Pentane	4,093	32	N-PENTAANI	2,43	2,30	2,30	2,13	1,65	2,16	0,31	14,24	47,23	47,26
2-Methyl-1,3-Butadiene	0,32	33	2-ME-1,3-BUTADIEENI=ISOPREENI	0,17	0,16	0,16	0,15	0,11	0,15	0,02	14,83	53,50	53,52
2-Pentene*	0,344	34	TRANS-2-PENTEENI	0,23	0,22	0,22	0,21	0,18	0,21	0,02	7,93	38,09	38,10
tert-Butanol	0,886	38	TBA=TERT-BUTYYLI ALKOHOLI	0,84	0,82	0,86	0,85	0,84	0,84	0,01	1,70	5,12	5,15
2,2-Dimethylbutane	0,233	42	2,2-DIME-BUTAANI	0,18	0,17	0,17	0,16	0,14	0,16	0,02	9,32	29,53	29,55
4-Methyl-1-Pentene	0,295	46	4-ME-1-PENTEENI	0,23	0,23	0,23	0,22	0,19	0,22	0,02	7,18	25,42	25,44
Cyclopentane	0,532	48	SYKLOPENTAANI	0,50	0,48	0,48	0,45	0,40	0,46	0,04	8,25	13,40	13,45
2,3-Dimethylbutane	0,985	49	2,3-DIME-BUTAANI	0,73	0,70	0,70	0,68	0,62	0,68	0,04	6,07	30,46	30,48
MTBE	0,476	51	MTBE	0,36	0,35	0,35	0,34	0,31	0,34	0,02	6,07	27,87	27,89
2-Methylpentane	3,408	53	2-ME-PENTAANI	2,80	2,72	2,73	2,65	2,41	2,66	0,15	5,64	21,87	21,89
3-Methylpentane	3,369	58	3-ME-PENTAANI	2,84	2,76	2,76	2,69	2,49	2,71	0,13	4,91	19,63	19,65
1-Hexene	0,978	61	1-HEKSEENI	0,83	0,82	0,82	0,80	0,74	0,80	0,04	4,56	18,11	18,13
N-Hexane	3,882	63	N-HEKSAANI	3,30	3,23	3,24	3,18	2,99	3,19	0,12	3,66	17,89	17,91
Hexene-3*	0,034	64	TRANS-3-HEKSEENI	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	6,83	14,24	14,28
trans-2-Hexene	0,141	66	TRANS-2-HEKSEENI	0,13	0,12	0,12	0,12	0,11	0,12	0,01	4,92	15,41	15,43
2-Methyl-2-Pentene	0,299	67	2-ME-2-PENTEENI	0,26	0,26	0,26	0,25	0,24	0,25	0,01	3,55	15,06	15,08
cis-2-Hexene	0,254	71	CIS-2-HEKSEENI	0,23	0,22	0,22	0,22	0,21	0,22	0,01	3,36	13,81	13,83
3-methyl-1-Pentene-2	0,009	72	TRANS-3-ME-2-PENTEENI	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	2,84	0,74	1,01
2,2-Dimethylpentane	0,623	76	2,2-DIME-PENTAANI	0,60	0,60	0,59	0,59	0,57	0,59	0,01	2,00	5,32	5,35
Methylcyclopentane	1,238	77	ME-SYKLOPENTAANI	1,09	1,06	1,05	1,04	0,99	1,05	0,04	3,46	15,54	15,55
2,4-Dimethylpentane	1,356	81	2,4-DIME-PENTAANI	1,31	1,30	1,29	1,29	1,26	1,29	0,02	1,51	4,78	4,81
2,2,3-Trimethylbutane	0,158	86	2,2,3-TRIME-BUTAANI	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15	0,00	2,57	2,57	2,65
Benzene	1,752	93	BENTSEENI	1,45	1,42	1,41	1,39	1,34	1,40	0,04	2,92	19,88	19,90
3,3-Dimethylpentane	0,528	102	3,3-DIME-PENTAANI	0,53	0,52	0,51	0,51	0,50	0,51	0,01	1,97	3,14	3,19
Cyclohexane	1,422	104	SYKLOHEKSAANI	1,29	1,27	1,23	1,22	1,20	1,24	0,04	3,09	12,66	12,68
2-Methylhexane	1,909	114	2-ME-HEKSAANI	1,90	1,88	1,87	1,88	1,88	1,88	0,01	0,49	1,43	1,46
2,3-Dimethylpentane	1,129	115	2,3-DIME-PENTAANI	1,09	1,09	1,07	1,06	1,07	1,08	0,01	1,29	4,75	4,78
1,1-Dimethylcyclopentane	0,099	116	1,1-DIME-SYKLOPENTAANI	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,00	0,65	10,77	10,78
TAME	1,332	117	TAME	1,42	1,41	1,40	1,40	1,42	1,41	0,01	0,65	5,86	5,87
3-Methylhexane	1,36	119	3-ME-HEKSAANI	1,33	1,32	1,31	1,31	1,31	1,32	0,01	0,66	3,22	3,24
cis-1,3-Dimethylcyclopentane	0,174	121	CIS-1,3-DIME-SYKLOPENTAANI	0,17	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,00	1,32	6,48	6,49
trans-1,3-Dimethylcyclopentane	0,326	122	TRANS-1,3-DIME-SYKLOPENTAANI	0,47	0,46	0,45	0,45	0,45	0,46	0,01	3,35	40,28	40,28
3-Ethylpentane	0,374	123	3-ET-PENTAANI	0,24	0,24	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00	1,14	37,27	37,28
trans-1,2-Dimethylcyclopentane	0,43	124	TRANS-1,2-DIME-SYKLOPENTAANI	0,42	0,42	0,41	0,41	0,41	0,41	0,01	1,74	3,86	3,90
1-Heptene	0,59	127	1-HEPTEENI	0,60	0,59	0,59	0,59	0,60	0,59	0,00	0,39	0,61	0,66
trans-3-Heptene	0,326	133	TRANS-3-HEPTEENI	0,31	0,31	0,30	0,31	0,31	0,31	0,00	0,57	5,89	5,90
N-Heptane	2,479	135	N-HEPTAANI	2,44	2,45	2,37	2,45	2,47	2,44	0,04	1,68	1,75	1,82
cis-3-Heptene	0,088	136	CIS-3-HEPTEENI	0,08	0,07	0,12	0,06	0,06	0,08	0,03	34,65	11,27	11,52
trans-2-Heptene	0,046	139	TRANS-2-HEPTEENI	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,00	0,69	3,09	3,11
cis-2-Heptene	0,297	144	CIS-2-HEPTEENI	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,00	0,69	0,37	0,50
C8 Isoparaffin*	0,067	165	3,3-DIME-HEKSAANI	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,00	2,21	6,01	6,05
Methylcyclohexane	1,968	147	ME-SYKLOHEKSAANI	2,23	1,89	1,81	1,82	1,84	1,92	0,17	9,10	2,49	2,78
2,2-Dimethylhexane*	1,639	149	2,2-DIME-HEKSAANI	1,64	1,89	2,00	2,02	2,03	1,92	0,16	8,52	16,92	16,96
Ethylcyclopentane	0,592	152	ET-SYKLOPENTAANI	0,51	0,50	0,48	0,49	0,49	0,49	0,01	1,95	16,42	16,43
2,2,3-Trimethylpentane	0,825	159	2,2,3-TRIME-PENTAANI	0,86	0,94	0,77	0,78	0,84	0,84	0,07	8,56	1,65	2,03
Trimethylcyclopentane*	0,39	161	1-TRANS-2-CIS-3-TRIME-SYKLOPENTAANI	0,31	0,31	0,29	0,30	0,30	0,30	0,01	1,81	22,51	22,51
Toluene	3,031	174	TOLUEENI	2,93	2,91	2,78	2,81	2,84	2,85	0,06	2,22	5,90	5,93
2-Methylheptane	1,286	188	2-ME-HEPTAANI	1,47	1,47	1,43	1,46	1,50	1,47	0,02	1,57	13,94	13,95
4-Methylheptane	0,411	190	4-ME-HEPTAANI	0,46	0,46	0,45	0,46	0,47	0,46	0,01	1,63	11,79	11,80
1c-Dimethylcyclohexane*	0,01	217	1-CIS-3-DIME-SYKLOHEKSAANI	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	2,84	400,02	400,02
3-Methylheptane	1,455	194	3-ME-HEPTAANI	1,64	1,66	1,60	1,62	1,67	1,64	0,03	1,61	12,66	12,67
3-Ethylhexane	0,103	195	3-ET-HEKSAANI	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00	1,84	4,42	4,46
trans-1,4-Dimethylcyclohexane	0,344	198	TRANS-1,3-DIME-SYKLOHEKSAANI	0,19	0,19	0,18	0,18	0,18	0,18	0,00	2,58	47,29	47,30
2t-Ethylmethylcyclopentane*	0,867	200	C8H16-NAFTEENI	1,49	1,49	1,39	1,41	1,43	1,44	0,04	3,04	66,32	66,32
1-Octene	0,986	204	C8-H16-OLEFIINI	1,19	1,20	1,16	1,17	1,21	1,18	0,02	1,64	20,00	20,00
1-Ethyl-1-Methylcyclopentane	0,082	205	CIS-1-ME-3-ET-SYKLOPENTAANI	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	3,54	84,27	84,27
N-Octane	1,403	214	N-OKTAANI	1,61	1,63	1,56	1,58	1,61	1,60	0,03	1,71	13,84	13,85
trans-2-Octene	0,3	216	TRANS-2-OKTEENI	0,39	0,39	0,37	0,38	0,39	0,38	0,01	1,71	27,90	27,91
cis-2-Octene	0,201	222	CIS-2-OKTEENI	0,23	0,24	0,23	0,23	0,24	0,23	0,00	1,64	16,71	16,71
Dimethylheptane*	2,209	501	2,3-DIME-HEPTAANI	1,09	1,11	1,07	1,09	1,11	1,09	0,02	1,71	50,49	50,49
1,1,4-Trimethylcyclohexane	0,376	241	1,1,3-TRIME-SYKLOHEKSAANI	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	32,48	94,85	94,88
N-Propylcyclopentane	0,25	235	N-PROPYLYLSYKLOPENTAANI	0,38	0,39	0,37	0,38	0,37	0,38	0,01	2,53	50,71	50,71

Liite 5: Oikeellisuus

PONA Standardin oikeellisuustulokset komponenttitasolla, osa 2

ctt-1,2,4-Trimethylcyclohexane*	0,143	251	1,2,4-TRIME-SYKLOHEKSAANI	0,20	0,20	0,19	0,18	0,20	0,19	0,01	4,86	34,04	34,05
Ethylbenzene	1,425	250	ET-BENTSEENI	1,75	1,76	1,64	1,67	1,68	1,70	0,05	2,95	19,22	19,23
M-Xylene	0,756	257	META-KSYLEENI	1,15	1,16	1,09	1,11	1,11	1,13	0,03	2,52	48,86	48,86
P-Xylene	0,248	258	PARA-KSYLEENI	0,25	0,25	0,23	0,23	0,23	0,23	0,01	4,40	5,51	5,57
2-Methyloctane	0,308	268	2-ME-OKTAANI	0,40	0,40	0,40	0,41	0,40	0,33	0,16	48,55	6,60	7,19
3-Methyloctane	1,432	273	3-ME-OKTAANI	1,79	0,01	1,80	1,83	1,86	1,46	0,81	55,45	1,68	3,48
ctc-1,2,3-Trimethylcyclohexane*	0,37	282	C3-SYKLOHEKSAANI	0,41	2,56	0,48	0,50	0,49	0,89	0,94	105,63	139,73	139,80
3,3-Diethylpentane*	0,401	261	C9-PARAFIINI	1,78	1,61	1,68	1,70	1,74	1,70	0,07	3,83	324,13	324,13
O-Xylene	0,57	276	ORTO-KSYLEENI	0,66	0,42	0,62	0,63	0,62	0,59	0,10	16,15	3,74	4,08
1-Nonene	0,601	281	1-NONEENI	0,75	0,02	0,75	0,76	0,79	0,61	0,33	54,21	2,18	3,71
Isobutylcyclopentane*	0,213	280	C9-H18-NAFTEENI	0,15	1,09	0,15	0,15	0,15	0,34	0,42	124,92	58,72	58,89
cis-4-Nonene	0,379	283	4-NONEENI	0,71	0,11	0,72	0,74	0,76	0,61	0,28	46,22	60,63	60,69
3-Nonene*	0,664	284	C9-H18-OLEFIINI	0,58	2,09	0,59	0,60	0,62	0,89	0,67	74,46	34,79	34,97
N-Nonane	1,048	287	N-NONAANI	1,32	0,33	1,35	1,38	1,42	1,16	0,47	40,08	10,80	11,10
Isopropylbenzene	0,353	296	ISOPROPYLIBENTSEENI	0,47	0,01	0,47	0,48	0,48	0,38	0,21	54,84	8,36	8,89
2,2-Dimethyloctane*	0,595	300	C10-PARAFIINI	0,79	0,55	0,81	0,83	0,88	0,77	0,13	16,65	29,92	29,97
N29*	0,012	306	PROPYLISYKLOHEKSAANI	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	51,99	30,25	30,39
N30*	0,489	304	C10-H20-NAFTEENI	0,93	1,02	0,98	1,03	1,08	1,01	0,06	5,83	105,89	105,89
N-Propylbenzene	0,519	312	N-PROPYLIBENTSEENI	0,70	0,71	0,70	0,71	0,73	0,71	0,01	1,58	36,67	36,67
1-Methyl-3-Ethylbenzene*	0,744	316	META-ET-TOLUEENI	0,62	0,64	0,63	0,65	0,66	0,64	0,02	2,42	13,95	13,97
1-Methyl-4-Ethylbenzene	0,357	317	PARA-ET-TOLUEENI	0,49	0,50	0,50	0,51	0,52	0,51	0,01	2,29	41,54	41,55
1,3,5-Trimethylbenzene	0,092	321	1,3,5-TRIME-BENTSEENI	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,12	0,00	2,98	31,06	31,07
2-Methylnonane	0,32	325	2-ME-NONAANI	0,42	0,43	0,45	0,46	0,49	0,45	0,03	6,01	40,32	40,33
3-Ethyloctane	0,211	326	ORTO-ET-TOLUEENI	0,32	0,33	0,34	0,34	0,36	0,34	0,01	3,98	60,20	60,21
3-Methylnonane	1,047	327	3-ME-NONAANI	1,34	1,38	1,43	1,46	1,57	1,44	0,09	6,06	37,19	37,20
2-Methyl-1-Nonene*	0,494	345	C10-H20-OLEFIINI	0,54	0,55	0,57	0,58	0,61	0,57	0,03	5,18	15,24	15,27
1,2,4-Trimethylbenzene	0,362	331	1,2,4-TRIME-BENTSEENI	0,55	0,56	0,57	0,59	0,62	0,58	0,03	4,59	59,45	59,46
tert-Butylbenzene*	1,879	350	C4-BENTSEENI	2,67	2,76	2,86	2,92	3,17	2,88	0,19	6,67	53,16	53,17
N-Decane	0,966	340	N-DEKAANI	1,21	1,27	1,32	1,30	1,42	1,31	0,08	5,91	35,09	35,11
Isobutylbenzene	0,52	338	I-BUTYYLI-BENTSEENI	0,44	0,45	0,46	0,49	0,51	0,47	0,03	6,40	9,44	9,50
sec-Butylbenzene	0,519	341	SEC-BUTYYLI-BENTSEENI	0,72	0,74	0,76	0,77	0,82	0,76	0,04	4,90	47,18	47,19
C11 isoparaffin	0,004	329	C11-PARAFIINI	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	6,91	416,13	416,13
1-Methyl-3-Isopropylbenzene	0,179	374	1-ME-3-ISOPROPYYLI-BENTSEENI	0,26	0,27	0,27	0,28	0,30	0,28	0,02	5,77	54,23	54,24
1-Methyl-4-Isopropylbenzene	0,692	347	1-ME-4-ISOPROPYYLI-BENTSEENI	0,96	0,99	1,03	1,05	1,12	1,03	0,06	5,82	48,84	48,85
1,4-Diethylbenzene	0,005	362	1,3-DI-ET-BENTSEENI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,35	52,03	52,04
1-Methyl-3-n-Propylbenzene	0,35	363	1-ME-3-PROPYLI-BENTSEENI	0,50	0,51	0,53	0,55	0,59	0,54	0,03	6,50	53,37	53,38
1-Methyl-4-n-Propylbenzene	0,348	364	1-ME-4-PROPYLI-BENTSEENI	0,45	0,47	0,49	0,51	0,54	0,49	0,03	6,58	41,18	41,20
N-Butylbenzene	0,349	365	N-BUTYYLI-BENTSEENI	0,53	0,53	0,56	0,57	0,60	0,56	0,03	5,24	60,34	60,35
1-Methyl-2-n-Propylbenzene	0,36	368	1-ME-2-PROPYLI-BENTSEENI	0,50	0,52	0,54	0,55	0,59	0,54	0,04	6,51	50,20	50,21
pentylbenzene*	0,718	389	C5-BENTSEENI	1,00	1,04	1,09	1,11	1,23	1,09	0,09	8,02	52,28	52,29
N-Undecane	0,941	396	N-UNDEKAANI	1,26	1,31	1,38	1,41	1,57	1,39	0,12	8,51	47,21	47,22
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	0,144	401	1,2,4,5-TETRA-ME-BENTSEENI	0,20	0,21	0,22	0,23	0,25	0,22	0,02	7,61	54,22	54,23
t-1-Methyl-2(4-Methylphenyl)cyclopentane	0,203	418	C12-NAFTEENI	0,27	0,28	0,30	0,31	0,34	0,30	0,03	8,73	48,04	48,05
C12 isoparaffin*	0,015	408	C12-PARAFIINI	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	7,13	35,14	35,16
1,2-Di-isopropylbenzeneC12 isoparaffin*	1,752	432	C6-BENTSEENI	2,44	2,53	2,68	2,74	3,06	2,69	0,24	8,90	53,58	53,59
N-Dodecane	0,943	431	N-DODEKAANI	1,27	1,32	1,39	1,43	1,60	1,40	0,13	9,05	48,67	48,69
N-Tridecane	0,941	444	N-TRIDEKAANI	1,26	1,32	1,39	1,42	1,59	1,40	0,13	9,01	48,51	48,52
Methyl decanoate	0,019	521	C14H22O-FENOLINEN YHDISTE	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	9,15	9,69	9,77
tert-1-Butyl-3,4,5-Trimethylbenzene	0,563	451	C7-BENTSEENI	0,79	0,82	0,87	0,89	0,99	0,87	0,08	8,86	55,13	55,14
N-Tetradecane	0,947	452	N-TETRADEKAANI	1,28	1,34	1,41	1,45	1,61	1,42	0,13	8,88	49,96	49,97
C15 isoparaffin	0,007	455	C15-PARAFIINI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,39	70,91	70,92
N-Pentadecane	0,947	454	N-PENTADEKAANI	1,27	1,34	1,41	1,44	1,60	1,41	0,12	8,73	49,03	49,04

Liite 5: Oikeellisuus

Gasoline M:n oikeellisuustulokset

Component	hiililuku	1	2	3	4	5	6	Average	sd	rsd %	CRF (p-%)	bias (%)	U(bias)
P		30,12	30,20	30,19	30,25	30,32	30,33	30,24	0,08	0,27	31,62	-4,38	4,49
O		5,82	5,85	5,84	5,89	5,90	5,98	5,88	0,06	1,00	7,15	-17,75	17,78
N		19,49	19,43	19,41	19,47	19,40	19,35	19,43	0,05	0,26	18,23	6,56	6,64
A		39,84	39,71	39,83	39,78	39,75	39,41	39,72	0,16	0,41	38,00	4,53	4,64
OX		4,73	4,82	4,72	4,60	4,62	4,92	4,74	0,12	2,51	5,00	-5,28	5,47
P	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,74	0,00	-	-
P	4	0,18	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,19	0,01	4,83	0,29	-33,70	33,77
P	5	3,55	3,62	3,59	3,65	3,70	3,75	3,65	0,07	1,96	4,33	-15,82	15,87
P	6	6,07	6,12	6,08	6,13	6,15	6,17	6,12	0,04	0,63	6,52	-6,16	6,25
P	7	9,81	9,81	9,79	9,81	9,78	9,79	9,80	0,01	0,11	9,96	-1,63	1,91
P	8	8,00	7,98	8,01	7,96	7,97	8,13	8,01	0,06	0,78	7,56	5,93	6,02
P	9	2,04	2,02	2,05	2,04	2,04	2,03	2,04	0,01	0,53	2,32	-12,24	12,28
P	10	0,41	0,40	0,42	0,41	0,41	0,41	0,41	0,00	1,18	0,38	8,13	8,20
P	11	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,00	5,27	0,27	-78,23	78,27
O	4	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,00	4,29	0,08	-27,24	27,31
O	5	2,90	2,94	2,93	2,97	2,98	3,04	2,96	0,05	1,61	3,31	-10,59	10,66
O	6	1,95	1,96	1,95	1,97	1,97	1,98	1,96	0,01	0,55	2,19	-10,42	10,47
O	7	0,60	0,60	0,60	0,59	0,60	0,60	0,60	0,00	0,58	0,80	-25,21	25,23
O	8	0,22	0,21	0,21	0,21	0,20	0,21	0,21	0,00	2,18	0,46	-54,47	54,48
O	9	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,00	3,09	0,25	-64,39	64,41
O	10	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,24	0,05	-90,93	91,07
N	5	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25	0,25	0,24	0,00	1,02	0,26	-6,07	6,16
N	6	4,18	4,18	4,17	4,18	4,18	4,20	4,18	0,01	0,23	3,62	15,54	15,57
N	7	7,00	6,99	6,98	6,97	6,96	6,96	6,98	0,02	0,25	6,84	1,99	2,23
N	8	6,02	6,00	5,98	6,02	5,97	5,93	5,99	0,03	0,55	5,60	6,88	6,96
N	9	1,67	1,64	1,67	1,67	1,66	1,64	1,66	0,01	0,83	1,60	3,63	3,78
N	10	0,34	0,32	0,34	0,34	0,34	0,33	0,34	0,01	2,31	0,27	24,37	24,41
N	11	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	5,76	0,00	-	-
N	poly	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	2,22	0,04	-85,66	85,68
A	6	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,00	0,27	0,73	-70,21	70,21
A	7	10,39	10,37	10,36	10,34	10,33	10,27	10,34	0,04	0,41	10,49	-1,40	1,73
A	8	14,42	14,39	14,42	14,41	14,38	14,24	14,37	0,07	0,46	13,87	3,64	3,78
A	9	12,03	11,98	12,05	12,04	12,05	11,92	12,01	0,05	0,42	11,63	3,30	3,45
A	10	2,37	2,34	2,37	2,37	2,38	2,35	2,36	0,01	0,61	0,90	162,76	162,76
A	11	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,00	0,86	0,38	-36,46	36,47
A	poly	0,11	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10	0,11	0,00	1,97	0,00	-	-
OX	2	4,63	4,72	4,62	4,50	4,52	4,82	4,64	0,12	2,57	4,95	-6,34	6,50
OX	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,20	0,00	-	-
OX	5	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,00	0,77	0,01	812,06	812,06
OX	6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	13,37	0,04	-80,73	80,92

Liite 6: Mittausepävarmuus

Tämä liite sisältää kahden näytteen mittausepävarmuustulokset.

PONA Standardin mittausepävarmuudet pääryhmätasolla

Component		1	2	3	4	5	average	sd	rsd %	bias %	U(bias)	PONA p-%	rsd(bensa)	Uc	U	Md
parafiinit		48,84	49,09	49,05	48,95	48,61	48,91	0,19	0,39	7,12	7,12	52,66	1,49	9,33	18,65	
olefiinit		8,41	8,36	8,37	8,28	8,14	8,31	0,11	1,32	4,89	4,92	8,74	1,26	6,51	13,02	
nafteenit		11,64	11,38	10,76	11,14	11,18	11,22	0,33	2,91	6,56	6,66	10,53	0,92	7,51	15,03	
aromaatit		22,92	23,37	23,48	23,88	25,10	23,75	0,83	3,50	27,79	27,82	18,59	1,26	29,41	58,81	16,84
oxygenaatit		8,07	7,69	7,93	7,62	6,84	7,63	0,48	6,23	19,46	19,62	9,48	0,52	19,90	39,79	
parafiinit	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	32,77	98,90	99,80	0,25	24,29	689,56	1379,13	
parafiinit	4	0,47	0,42	0,44	0,36	0,16	0,37	0,12	33,34	86,75	87,81	2,79	8,35	157,46	314,92	
parafiinit	5	4,16	3,90	3,91	3,59	2,69	3,65	0,57	15,73	50,44	50,85	7,36	2,71	58,21	116,42	
parafiinit	6	9,84	9,59	9,60	9,36	8,65	9,41	0,46	4,85	20,80	20,89	11,88	0,73	21,43	42,86	
parafiinit	7	9,61	9,55	9,39	9,47	9,44	9,49	0,09	0,91	4,30	4,31	9,92	0,72	4,83	9,67	
parafiinit	8	7,85	8,22	7,97	8,08	8,29	8,08	0,18	2,20	12,40	12,43	7,19	1,02	13,47	26,95	
parafiinit	9	6,43	6,50	6,35	6,47	6,62	6,47	0,10	1,54	21,51	21,52	5,33	1,55	23,91	47,83	
parafiinit	10	4,12	4,25	4,38	4,43	4,75	4,39	0,24	5,44	36,66	36,72	3,21	1,98	40,64	81,28	
parafiinit	11	1,28	1,33	1,40	1,44	1,59	1,41	0,12	8,36	49,09	49,21	0,95	2,94	57,88	115,76	
parafiinit	poly	5,08	5,32	5,61	5,75	6,40	5,63	0,50	8,91	48,46	48,59	3,79	2,68	55,77	111,54	96,41
olefiinit	4	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	18,92	-	-	0,00	8,00	-	-	
olefiinit	5	0,95	0,90	0,91	0,84	0,66	0,85	0,12	13,61	51,49	51,79	1,76	2,15	56,42	112,83	
olefiinit	6	1,73	1,69	1,69	1,65	1,53	1,66	0,07	4,52	17,42	17,52	2,01	0,67	17,97	35,93	
olefiinit	7	1,33	1,31	1,36	1,30	1,31	1,32	0,02	1,73	1,80	1,93	1,35	0,91	2,77	5,54	
olefiinit	8	1,81	1,82	1,76	1,79	1,83	1,80	0,03	1,65	21,22	21,23	1,49	2,31	26,55	53,10	
olefiinit	9	2,04	2,07	2,07	2,10	2,17	2,09	0,05	2,38	27,34	27,35	1,64	2,78	35,09	70,18	
olefiinit	10	0,54	0,56	0,57	0,58	0,62	0,57	0,03	5,18	15,95	16,09	0,49	3,39	27,55	55,10	54,10
nafteenit	5	0,50	0,48	0,48	0,45	0,40	0,46	0,04	8,25	13,40	13,81	0,53	1,70	16,72	33,43	
nafteenit	6	2,38	2,33	2,28	2,26	2,19	2,29	0,07	3,22	14,00	14,06	2,66	0,86	14,80	29,61	
nafteenit	7	3,90	3,55	3,43	3,44	3,47	3,56	0,20	5,55	0,89	2,43	3,59	0,91	3,27	6,53	
nafteenit	8	2,43	2,45	2,30	2,34	2,36	2,38	0,06	2,59	22,28	22,30	1,94	1,21	23,77	47,55	
nafteenit	9	1,22	1,32	1,27	1,28	1,31	1,28	0,04	3,05	15,03	15,08	1,11	1,61	17,66	35,32	
nafteenit	10	0,95	0,98	1,00	1,05	1,11	1,02	0,06	6,34	108,24	108,27	0,49	1,84	111,64	223,29	
nafteenit	poly	0,27	0,28	0,30	0,31	0,34	0,30	0,03	8,87	48,76	48,90	0,20	9,87	146,30	292,61	35,32
aromaatit	6	1,45	1,42	1,41	1,39	1,34	1,40	0,04	2,92	19,88	19,92	1,75	0,88	20,70	41,39	
aromaatit	7	2,93	2,91	2,78	2,81	2,84	2,85	0,06	2,22	5,90	5,97	3,03	0,99	6,95	13,91	
aromaatit	8	3,80	3,84	3,59	3,64	3,64	3,70	0,11	2,97	23,34	23,37	3,00	1,30	25,07	50,15	
aromaatit	9	3,27	3,35	3,33	3,40	3,50	3,37	0,09	2,54	38,78	38,79	2,43	1,75	41,84	83,68	
aromaatit	10	7,25	7,46	7,73	7,91	8,51	7,77	0,48	6,22	45,38	45,45	5,35	2,31	50,79	101,57	
aromaatit	11	1,00	1,04	1,09	1,11	1,23	1,09	0,09	7,99	52,33	52,44	0,72	2,50	58,71	117,42	
aromaatit	poly	3,24	3,35	3,55	3,63	4,06	3,56	0,32	8,89	53,96	54,08	2,32	3,44	65,93	131,85	83,68
oxygenaatit	1	0,43	0,37	0,38	0,33	0,19	0,34	0,09	26,53	64,14	65,05	0,95	-	-	-	
oxygenaatit	2	4,97	4,69	4,89	4,65	4,03	4,65	0,37	7,91	19,35	19,62	5,76	2,99	28,55	57,09	
oxygenaatit	3	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	4,45	40,55	40,59	0,05	-	-	-	
oxygenaatit	4	0,84	0,82	0,86	0,85	0,84	0,84	0,01	1,70	5,12	5,17	0,89	1,94	8,94	17,87	
oxygenaatit	5	0,36	0,35	0,35	0,34	0,31	0,34	0,02	6,07	27,87	27,98	0,48	0,91	28,80	57,61	
oxygenaatit	6	1,42	1,41	1,40	1,40	1,42	1,41	0,01	0,65	5,86	5,87	1,33	0,56	6,18	12,36	
oxygenaatit	11	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	7,79	10,95	11,40	0,02	-	-	-	37,48

Liite 6: Mittausepävarmuus

Gasoline M-näytteen mittausepävarmuudet pääryhmätasolla

Component	hiililuku	1	2	3	4	5	6	Average	sd	rsd %	CRF (p-%)	bias (%)	U(bias)	rsd % (bensa)	Uc	U	Md (U)
P		30,12	30,20	30,19	30,25	30,32	30,33	30,24	0,08	0,27	31,62	-4,38	4,49	1,49	4,73	9,46	
O		5,82	5,85	5,84	5,89	5,90	5,98	5,88	0,06	1,00	7,15	-17,75	17,78	1,26	17,83	35,66	
N		19,49	19,43	19,41	19,47	19,40	19,35	19,43	0,05	0,26	18,23	6,56	6,64	0,92	6,70	13,40	
A		39,84	39,71	39,83	39,78	39,75	39,41	39,72	0,16	0,41	38,00	4,53	4,64	1,26	4,81	9,61	11,51
OX		4,73	4,82	4,72	4,60	4,62	4,92	4,74	0,12	2,51	5,00	-5,28	5,47	0,52	5,50	10,99	
P	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,74	0,00	-	-	24,29	-	-	
P	4	0,18	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,19	0,01	4,83	0,29	-33,70	33,77	8,35	34,79	69,57	
P	5	3,55	3,62	3,59	3,65	3,70	3,75	3,65	0,07	1,96	4,33	-15,82	15,87	2,71	16,10	32,20	
P	6	6,07	6,12	6,08	6,13	6,15	6,17	6,12	0,04	0,63	6,52	-6,16	6,25	0,73	6,29	12,59	
P	7	9,81	9,81	9,79	9,81	9,78	9,79	9,80	0,01	0,11	9,96	-1,63	1,91	0,72	2,04	4,08	
P	8	8,00	7,98	8,01	7,96	7,97	8,13	8,01	0,06	0,78	7,56	5,93	6,02	1,02	6,11	12,22	
P	9	2,04	2,02	2,05	2,04	2,04	2,03	2,04	0,01	0,53	2,32	-12,24	12,28	1,55	12,38	24,76	
P	10	0,41	0,40	0,42	0,41	0,41	0,41	0,41	0,00	1,18	0,38	8,13	8,20	1,98	8,44	16,87	
P	11	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,00	5,27	0,27	-78,23	78,27	2,94	78,32	156,64	20,82
O	4	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,00	4,29	0,08	-27,24	27,31	8,00	28,46	56,92	
O	5	2,90	2,94	2,93	2,97	2,98	3,04	2,96	0,05	1,61	3,31	-10,59	10,66	2,15	10,88	21,75	
O	6	1,95	1,96	1,95	1,97	1,97	1,98	1,96	0,01	0,55	2,19	-10,42	10,47	0,67	10,49	20,97	
O	7	0,60	0,60	0,60	0,59	0,60	0,60	0,60	0,00	0,58	0,80	-25,21	25,23	0,91	25,25	50,49	
O	8	0,22	0,21	0,21	0,21	0,20	0,21	0,21	0,00	2,18	0,46	-54,47	54,48	2,31	54,53	109,06	
O	9	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,00	3,09	0,25	-64,39	64,41	2,78	64,47	128,94	
O	10	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,24	0,05	-90,93	91,07	3,39	91,14	182,27	56,92
N	5	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25	0,25	0,24	0,00	1,02	0,26	-6,07	6,16	1,70	6,39	12,79	
N	6	4,18	4,18	4,17	4,18	4,18	4,20	4,18	0,01	0,23	3,62	15,54	15,57	0,86	15,59	31,18	
N	7	7,00	6,99	6,98	6,97	6,96	6,96	6,98	0,02	0,25	6,84	1,99	2,23	0,91	2,41	4,82	
N	8	6,02	6,00	5,98	6,02	5,97	5,93	5,99	0,03	0,55	5,60	6,88	6,96	1,21	7,06	14,13	
N	9	1,67	1,64	1,67	1,67	1,66	1,64	1,66	0,01	0,83	1,60	3,63	3,78	1,61	4,11	8,22	
N	10	0,34	0,32	0,34	0,34	0,34	0,33	0,34	0,01	2,31	0,27	24,37	24,41	1,84	24,48	48,95	
N	11	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	5,76	0,00	-	-	4,11	-	-	
N	poly	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	2,22	0,04	-85,66	85,68	9,87	86,24	172,48	14,13
A	6	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,00	0,27	0,73	-70,21	70,21	0,88	70,22	140,44	
A	7	10,39	10,37	10,36	10,34	10,33	10,27	10,34	0,04	0,41	10,49	-1,40	1,73	0,99	1,99	3,99	
A	8	14,42	14,39	14,42	14,41	14,38	14,24	14,37	0,07	0,46	13,87	3,64	3,78	1,30	4,00	8,00	
A	9	12,03	11,98	12,05	12,04	12,05	11,92	12,01	0,05	0,42	11,63	3,30	3,45	1,75	3,87	7,73	
A	10	2,37	2,34	2,37	2,37	2,38	2,35	2,36	0,01	0,61	0,90	162,76	162,76	2,31	162,78	325,56	
A	11	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,00	0,86	0,38	-36,46	36,47	2,50	36,56	73,12	
A	poly	0,11	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10	0,11	0,00	1,97	0,00	-	-	3,44	-	-	40,56
OX	2	4,63	4,72	4,62	4,50	4,52	4,82	4,64	0,12	2,57	4,95	-6,34	6,50	2,99	7,15	14,31	
OX	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,20	0,00	-	-	1,94	-	-	
OX	5	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,00	0,77	0,01	812,06	812,06	0,91	812,06	1624,12	
OX	6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	13,37	0,04	-80,73	80,92	0,56	80,92	161,85	161,85