



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Henri Pönkä

CHN-analysaattorin käyttöönotto ja Labtium-menetelmän validointi musta- lipeälle

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

8.10.2019

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Henri Pönkä CHN-analysointilaboratorion käyttöönotto ja Labtium-menetelmän validointi mustalipeälle 38 sivua + 6 liitettä 8.10.2019
Tutkinto	Laboratorioanalytiikka (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	Laboratoriopäällikkö Kaarina Fagerholm, Eurofins Labtium Oy Yliopettaja Jukka Niiranen, Metropolia AMK
<p>Opinnäytetyö suoritettiin Eurofins Labtium Oy:n Espoon toimipisteen tutkimuslaboratoriossa, jonka tavoitteena oli käyttöönottaa Elementar Vario MAX CHN -analysointilaboratorio sekä validoida se mittaamaan Labtiumin 2.2.2.820L-menetelmän mukaan metsäteollisuudesta saapuvia mustalipeänäytteitä. Vario MAX CHN -analysointilaboratorio on ollut aikaisemmin Kuopion toimipisteen käytössä, jossa sen aikaisemman validoinnin toteutti kemisti Timo Myöhänen. Espoon toimipisteeseen tehdyn laitesieron jälkeen sen validointi suoritettiin Timo Myöhänen tekemän validoinnin pohjalta.</p> <p>Mustalipeä eli sulfaattijätelipeä on paperimassan tuotannossa reagoitua valkolipeää, jonka käyttötarkoituksena on toimia paperitehtaan energiantuotannon polttoaineena. CHN-analyysin tarkoituksena on määrittää mustalipeästä sen vety- ja hiilipitoisuus mustalipeän lämpöarvon laskeutumiseksi. Määritettyä hiilipitoisuutta käytetään lämpöarvon korreloimiseen ja typpipitoisuutta suuntaa antavasti NOx-päästöjen valvontaan.</p> <p>Laitteen validointi suoritettiin tekemällä sillä erilaisia suorituskykytestejä, laitteen toimintakyvyn arvioimiseksi. Tunnettuja CHN-pitoisuuksia sisältäviä näytteitä mittaamalla sekä näytesarjojen seassa aikaisemmin mitattuja laadunvalvontanäytteiden tuloksia tarkastelemalla saatiin arvioitua laitteen uusittavuutta, toistettavuutta ja tulosten oikeellisuutta.</p> <p>Validoinnin loputtua raportoinnin uusiksi määritysrajoiksi menetelmän mukaisella 170 mg:n näytepunnituksella asetettiin hiilelle, vedylle sekä typelle 0,6 m-%, 0,7 m-% ja 0,1 m-%. Mittausepävarmuuksiksi määritysrajoille saatiin 1,8 %, 6,2 % ja 38 %. Syynä typen korkealle mittausepävarmuudelle on mustalipeän alhainen typpipitoisuus, joka on lähellä CHN-analysointilaboratorion mittausalueen alarajaa tai ajoittain sen alapuolella. Tästä syystä tulosten raportoinnissa typen pienimmäksi pitoisuudeksi on yleensä ilmoitettu < 0,1 m-%.</p> <p>Menetelmälle saadut määritysrajat ovat riittävällä tasolla, sillä mustalipeä sisältää tyypillisesti noin 32–35 m-% hiiltä, 3,1–3,6 m-% vetyä ja 0,1–0,3 m-% typpeä. Mustalipeiden CHN-pitoisuuksien välillä on tavallisesti paljon vaihtelua.</p> <p>Opinnäytetyö saatiin suoritettua suunnitelmien mukaisesti.</p>	
Avainsanat	CHN, hiili, vety, typpi, mustalipeä, validointi

Author Title	Henri Pönkä Commissioning of the CHN analyser and Validation of the Labtium Method for Black Liquor
Number of Pages Date	38 pages + 17 appendices 8 October 2019
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Kaarina Fagerholm, Laboratory Manager, Eurofins Labtium Oy Jukka Niiranen, Principal lecturer, Metropolia UAS
<p>This thesis study was carried out at Eurofins Labtium Oy's research laboratory unit in Espoo. The aim of the study was to commission the Elementar Vario MAX CHN analyser and validate it to analyse black liquor samples from the pulp and paper industry with the Labtium's 2.2.2.820L method. The Elementar Vario MAX CHN analyser was previously located in Kuopio, where it had been validated by Chemist Timo Myöhänen. After transportation the validation was carried out based on the validation made by Timo Myöhänen.</p> <p>Black liquor, also known as sulphate waste liquor, is formed from the white liquor pulp manufacturing process, which is used as a fuel for the paper mill's energy production. The purpose of CHN analysis is to determine the hydrogen content of black liquor, to calculate its heat of combustion. Determined carbon content is used to correlate the heat of combustion and nitrogen content and is used indicatively for NO_x emissions controlling.</p> <p>Validation of the apparatus was executed by performing different performance measurements to assess the performance of the apparatus. By measuring samples of known CHN concentrations and by examining results of previously measured quality control samples, it was possible to determine reproducibility, reproducibility, and accuracy of the analyser.</p> <p>At the end of the validation, the new reporting limits for quantification with the 170 mg sample weight according to the method were set to 0.6 m-%, 0.7 m-% and 0.1 m-% for carbon, hydrogen and nitrogen, respectively. Measurement uncertainties for the limits of quantification were 1.8 %, 6.2 % and 38 %. The reason for the high value of nitrogen measurement uncertainty is the low nitrogen content of black liquor, which is close to or occasionally below the measuring range of the CHN analyser. For this reason, the lowest amount of nitrogen content in reporting is usually reported as < 0.1 m-%.</p> <p>The limits of quantification for the method are satisfactory, since black liquor typically contains about 32–35 m-% carbon, 3.1–3.6 m-% hydrogen and 0.1–0.3 m-% nitrogen. There is usually much variation in the CHN concentrations in black liquors.</p> <p>The thesis was completed according to plan.</p>	
Keywords	CHN, carbon, hydrogen, nitrogen, black liquor, validation

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Musta- ja valkolipeä	1
3	Opinnäytetyön aikataulu ja suoritus	3
4	CHN-analysaattorin toimintaperiaate	5
4.1	Polttouuni, palokaasujen käsittely ja puhdistus	6
4.1.1	Polttoputki	7
4.1.2	Jälkipolttoputki	8
4.1.3	Pelkistysputki	9
4.2	Näytekaasujen kuivaus, erottelu ja detektointi	11
4.3	Lämmönjohtokykydetektori	11
5	Elementar Vario MAX -laitteiston operointi	12
5.1	Laitetiedot	13
5.2	Mittausasetukset	13
5.3	Laitteen laskema tulos	14
5.4	Välineet	15
5.5	Reagenssit ja kaasut	16
5.6	Laitteenhuolto	17
5.7	Labtiumin analyysimenetelmä 2.2.2.820L	17
6	Validointi	19
6.1	Mittausalueen määrittäminen	19
6.2	Toteamis- ja määritysrajan määrittäminen	25
6.3	Tarkkuus ja systemaattinen virhe	30
6.4	Toistettavuus	30
6.5	Uusittavuus	34
6.6	Mittausepävarmuus	35
6.7	Kaksisuuntainen t-testi fenyylialaniinistandardille	36
7	Johtopäätökset	37

Liitteet

Liite 1. CHN mittausalueen signaalit ja CHN massat

Liite 2. Hiilen määritysrajan riippuvuus näytepunnituksesta

Liite 3. Vertailumateriaalien tulokset

Liite 4. Mittausalueen näytesarja

Liite 5. Toteamis- ja määritysrajatestien näytesarja

Liite 6. Tunnettujen mustalipeänäytteiden näytesarja

Lyhenteet

CHN	Hiili, vety ja typpi.
LOD	Toteamisraja (limit of detection).
LOQ	Määrittäysraja (limit of quantification).
NO _x	Yhteisnimi typen oksideille.
RSD	Suhteellinen keskihajonta (Relative Standard Deviation), joka ilmaistaan prosentteina.
SO _x	Yhteisnimi rikin oksideille.
TCD	Lämmönjohtokykydetektori (Thermal Conductivity Detector).

1 Johdanto

Opinnäytetyön tavoitteena oli käyttöönottaa Elementar Vario MAX CHN -analysaattori Eurofins Labtium Oy:n käyttöön sekä validoida se mittaamaan metsäteollisuudesta saapuvien mustalipeänäytteiden hiili-, vety- ja typpipitoisuudet Labtiumin 2.2.2.820L-menetelmän mukaisesti. Määritettävistä CHN-pitoisuuksista vetypitoisuutta käytetään mustalipeän lämpöarvon laskemiseen ja hiilipitoisuutta sen korreloimiseen. Määritettyä typpipitoisuutta voidaan käyttää suuntaa antavasti NO_x-päästöjen valvontaan, mutta tarkan typpipitoisuuden kvantitoimiseen on käytettävä muuta mittausmenetelmää, CHN-analysaattorin alhaisen mittausalueen takia. [1.]

Käyttöön otettava CHN-analysaattori on alun perin hankittu Otaniemen toimipisteeseen vuonna 2010, jonka jälkeen se on siirretty väliaikaisesti Kuopion toimipisteen käyttöön. Analysaattorin takaisinsiirron jälkeen opinnäytetyössä käytetyn Labtium-menetelmän validointi suoritettiin Kuopiossa kemisti Timo Myöhäsen tekemän validoinnin pohjalta.

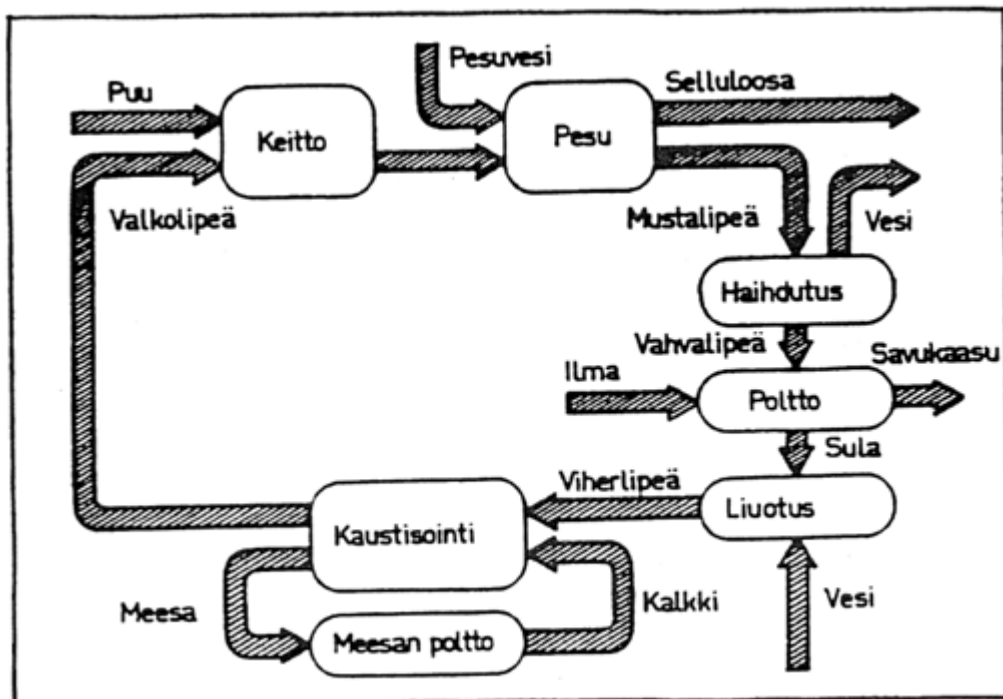
2 Musta- ja valkolipeä

Mustalipeä eli sulfaattijätelipeä on paperimassan tuotannossa tehdyn sulfaattikeiton aikana reagoimutta valkolipeää [2]. Teollisuudessa mustalipeää käytetään polttoaineena paperitehtaan energiantuottoon. Poltetun mustalipeän epäorgaanisista yhdisteistä tuotetaan lopulta uutta valkolipeää. Mustalipeän koostumus muodostuu pääasiassa sulfaattiligniinistä, polysakkaridiperäisistä yhdisteistä ja pienimolekyylisistä yhdisteistä [3, s. 256]. Tyypillisesti sekalaisista puulajeista syntyneessä mustalipeässä on

- hiiltä 36,9 m-%
- vetyä 3,9 m-%
- typpeä 0,3 m-%
- happea 36,3 m-%
- rikkiä 2,5 m-%
- natriumia 18,6 m-% [4, s. 19].

Tietyistä puulajeista syntyneen mustalipeän koostumus voi hieman poiketa sekalaisen puulajien mustalipeästä eri alkuaineiden kohdalla [4, s. 18–19]. Nykyään tuotannon aikana mustalipeästä on alettu eristämään ligniiniä muita teollisuuden sovelluksia varten ennen sen polttamista. Ligniinin eristyksellä on CHN-pitoisuutta muutamalla prosentilla alentava vaikutus. Esimerkiksi nykyään käytetyssä prosessissa, jossa mustalipeästä on eristetty 20 % sen ligniinistä, on noin 32,3 m-% hiiltä ja 3,3 m-% vetyä. Ligniinin eristys pienentää mustalipeän lämpöarvoa mutta 20 % eristyksen on todettu olevan optimaalinen energiantuotannon takaamiseksi. [5, s. 6–7, 17.]

Mustalipeän syntyä on kuvattu kuvassa 1, jossa se syntyy keittovaiheen eli sulfaattikeiton aikana valkolipeästä. Keitosta ulostuleva massa menee pesuun, jossa mustalipeä pestään valkaisuun menevästä selluloosasta pois. Pesusta saatu mustalipeä on noin 14-prosenttista laihalipeää, josta valmistetaan vahvalipeää haihduttamalla siitä vettä, kunnes sen kuiva-ainepitoisuus on vähintään 80 %. [1; 3, s. 390.]



Kuva 1. Sulfaattiprosessin kemikaalikierto. [6].

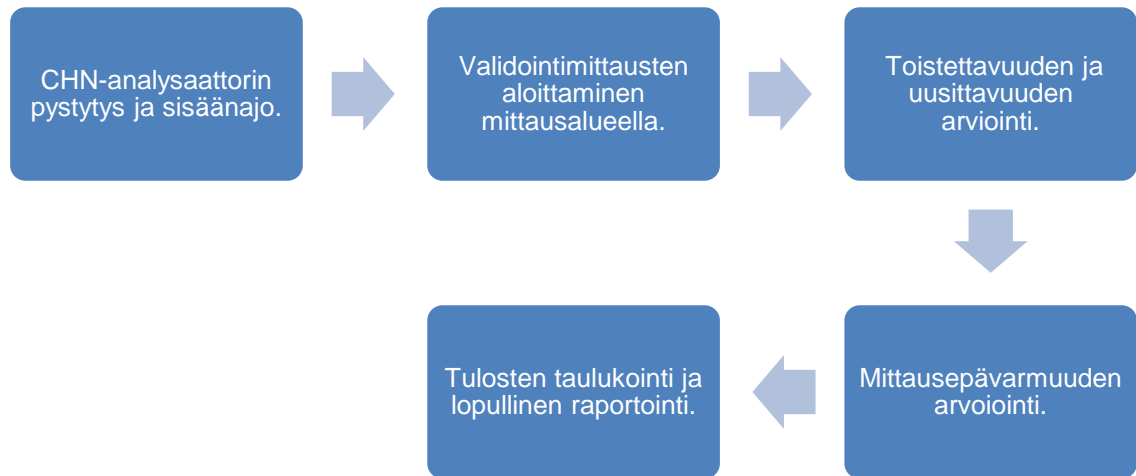
Valkolipeä on sulfaattikeitossa käytettävää emäksistä kemikaaliseosta, jonka tarkoituksena on liuottaa puuhakkeesta pois ligniiniä ja hiilihydraatteja. Valkolipeä koostuu useasta eri emäksisestä yhdisteestä, ja sen tärkeimmät vaikuttavat aineet ovat natriumhydroksidi ja natriumsulfidi. [2; 4, s. 127].

Sulfaattikeiton aikana valkolipeästä suurin osa kuluu hiilihydraattien pilkkoutumisesta syntyneiden orgaanisten happojen neutralointiin. Reaktiossa lipeästä kuluu toiseksi eniten ligniinifragmenttien neutraloitumiseen ja loput asetyyliryhmien saippuoitumiseen sekä uronihappojen neutralointiin. Orgaanisiin yhdisteisiin sitoutuneesta rikistä suurin osa regeneroituu alkuaine muotoon, josta muodostuu pieniä määriä polysulfidia. Reaktiossa kulunut rikki sitoutuu lopulta puumassaan sekä mustalipeän sisältämään ligniiniin ja hajuyhdisteisiin. [3, s. 256–257].

Massan sisältämät hiilihydraatit eivät kuluta reaktiossa rikkiä [3, s. 257]. Sulfaattikeitossa liuenneille ligniineille, ja hiilihydraateille tapahtuu tämän jälkeen useita eri jälkireaktioita, jotka vaikuttavat liuoksen väriin. Perimmäinen syy värjäytymiselle johtuu emäksisessä olosuhteessa massa muodostuvista leukokromoforisista rakenteista, jotka voivat ilman hapen vaikutuksesta hapettua värillisiksi kromoforeiksi. Tämän lisäksi keiton aikana sulfaattiligniinin väri tummenee koko reaktion ajan ja sen valon absorptio kasvaa. Liuoksen sisältämät hiilihydraatit aiheuttavat myös hieman värjäytymistä. [3, s. 262].

3 Opinnäytetyön aikataulu ja suoritus

Opinnäytetyö suoritettiin Espoon Otaniemessä aikavälillä 1.4.2019–31.5.2019. Opinnäytetyön etenemistä on kuvattu kuvassa 2 esitetyllä kulkukaaviolla.



Kuva 2. Opinnäytetyön kulkukaavio.

CHN-analyssaattorin asennuksessa työpisteen seinään asennettiin kiinteät paineenalennusventtiilit ja kaasupullojen kiinnikkeet, minkä jälkeen laite siirrettiin paikalleen. CHN-analyssaattorin operoimista varten työpisteelle asennettiin tietokone ja laboratoriovaaka. Laitteen kaasulinjat asennettiin ja polttouunin reaktioputket täytettiin laitemanuaalin mukaisesti. Asennustöiden jälkeen reaktioputkien ja adsorptiokolonnien lämmitys kytkettiin päälle. Vakiolämpötilan saavutettua CHN-analyssaattorin liitosten pitävyyttä varmistettiin paineenvuototestillä, jossa laitelinjaston paineen vakautta seurattiin noin 10 minuutin ajan.

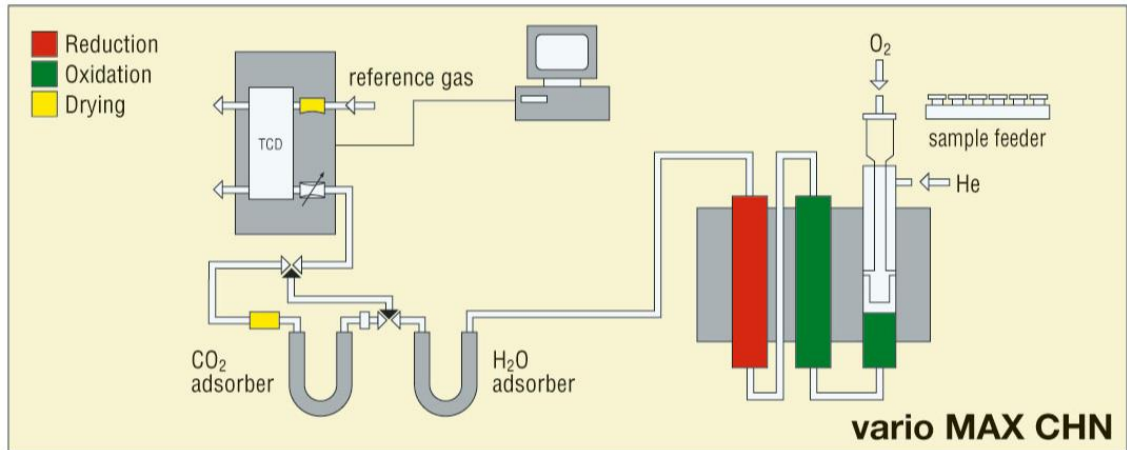
CHN-analyssaattorista ulostuleva pakoputki voitiin laitemanuaalin mukaan jättää joko laitteiston taakse tai johtaa vetokaappiin, riippuen analysoitavista näytteistä. Laitteesta ulos tulleet kaasut eivät ole erityisen haitallisia tai kuumia, mutta ne saattavat sisältää häkää, mikäli näyte ei ole palanut kunnolla. Suurten näytemäärien kohdalla ulos tulleet kaasut saattavat myös sisältää runsaasti hiilidioksidia. [7, s. 3.2]. Pakoputken poistotietku johdettiin vetokaappiin sisäänajomittausten aikana.

Laitteiston sisäänajo suoritettiin ajamalla pelkkiä nollanäytteitä nimellisellä 100 mg:n punnituksella, joiden tarkoituksena on poistaa linjaston ja reaktioputkien sisältämät signaalitasoon vaikuttavat epäpuhtaudet ulos laitteistosta. TCD:n näytettyä CHN-signaalien kohdalla sallittua pohjankohinaa siirryttiin ajamaan fenyylialaniinia, sekä näyteenä että standardinäytesarjoina. Sisäänajoa suoritettiin noin kaksi päivää, jonka jälkeen laitteen kuivausputkien kuivausaineet vaihdettiin uusiin, sisäänajon aikana niihin sitoutuneen kosteuden takia. Laitehuollon jälkeen suoritettiin uusi paineenvuototesti ja validointimitaukset aloitettiin.

4 CHN-analysaattorin toimintaperiaate

Tutkittava näyte punnitaan taarattuun ruostumattomasta teräksestä tehtyyn upokkaan, joka asetetaan näytetarjottimelle. CHN-analysaattorin automaattinen näytekoura poimii näyteupokkaat ja vie ne polttouuniin, jossa analysoitava näyte poltetaan kuussa lämpötilassa happikaasun avulla. Palamisreaktiosta syntyneet palokaasut ohjataan heliumkantokaasun avulla kolmen kvartsilasista valmistetun poltto-, jälkipoltto- ja pelkistysputkien lävitse, jossa ne muutetaan detektiokaasuiksi. Reaktioputkien yhdisteet on järjestetty siten, että näytteestä syntyneiden palokaasujen komponentit kulkeutuvat ensin hapettavien ja sitten pelkistävien yhdisteiden lomitse, jolloin ne muuttuvat haluiksi detektiokaasuiksi. Epäpuhtaudet, kuten rikki- ja halogeeniyhdisteet puhdistetaan detektiokaasuista, sitouttamalla ne reaktioputkien eri yhdisteisiin. [7, s. 4.4–4.5; 8; 9, s. 3; 10].

Palokaasujen käsittely- ja puhdistusvaiheen jälkeen syntyneet näytekaasut kuivataan, ja typpikaasu kulkeutuu niistä ensimmäisenä kantokaasun avulla lämmönjohtokykydetektorille (TCD), jossa se määritetään kvantitatiivisesti. Palamisesta syntyneet hiilidioksidi ja vesikaasu adsorboidaan saman aikaisesti spesifisiin adsorptiokolonneihin, joista ne vapautetaan yksitellen detektorille kvantitoitavaksi termodesorptiolla. [7, s. 4.6; 9 s. 3; 10].



Kuva 3. Elementar Vario MAX CHN-analysaattorin virtauskaavio. [11].

Kuvaan 3 on havainnoitu yksinkertaistettu virtauskaavio laitteen eri vaiheista. Analyysin vaiheet voidaan jakaa kolmeen eri osaan. Ensimmäisenä on näytteen polttaminen polttouunissa, toisena näytekasujen kuivaus- ja erotteluvaihe adsorptiokolonneissa ja viimeisenä detektointi. Kuvassa 2 keltaisella merkityt "Trocknung" -kohdat tarkoittavat saksankielellä kuivausta, eli kohtaa, jossa detektorille kulkeva näyte- tai vertailukaasu kuivataan.

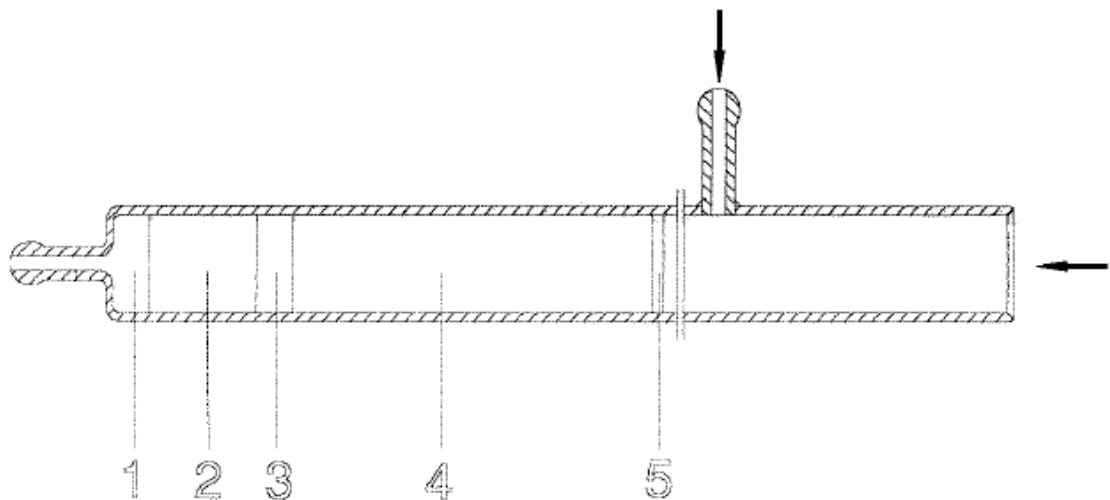
4.1 Polttouuni, palokaasujen käsittely ja puhdistus

CHN-analysaattorin polttoanalyysi perustuu näytteen sisältämien orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden välittömästi tapahtuvaan täydelliseen palamiseen puhtaassa happi-ilmakehässä polttoputken sisällä. Happikaasun suuri virtausnopeus ja sen optimaalinen suuntaus tuovat palamisreaktioon ylimäärän happea. Polttoanalyysissä muodostuneet palokaasut johdetaan reaktioputkiin. [7, s. 4.5; 9, s. 3].

Polttouunissa olevien reaktioputkien täytteet joudutaan ajoittain vaihtamaan uusiin aina niiden vanhetessa. Kunkin reaktioputken kulumista seurataan tietokoneella käyttökertoja laskemalla, mutta niiden kuluminen riippuu myös näytetyypistä. Poltto- ja jälkipolttoputken täytteet kestävät noin 500–1 000 analyysiä ja pelkistysputken täytteet noin 150. [7, s.8.2, 8.5; 9, s. 13].

4.1.1 Polttoputki

Polttoputki on reaktioputkista ensimmäinen, jonne näytteen sisältämä teräsupokas siirretään automaattisella näytteensyöttäjällä. Teräsupokas lepää ohuen korundikuulakerroksen päällä, jossa sen sisältämä orgaanisen näytemateriaalin palaminen tapahtuu välittömästi happivirtauksen avulla 900 °C:n lämpötilassa. Polttoputken kerrokset koostuvat pääosin korundikuulista ja palokaasuja hapettavasta kuparioksidista. Putken alapäähän ja osaan sen täytteiden väliin on lisätty lasivillaa, estämään täytteiden sekoittumasta keskenään. [7, s. 4.5; 8; 10; 12, s. 7].



Kuva 4. Polttoputken rakenne. [7, s. 8.3, muokattu].

Taulukossa 2 ja kuvassa 4 on kuvattuna polttoputken rakennetta ja muotoa. Putken sivusta osoitetun nuolen kautta laitteistoon syötetään heliumkantokaasu ja putken päässä osoitetun nuolen kautta näyte. Lisäksi näytteensyötön aikana sivuputkesta syötetään heliumia estämään huoneilman sisältämän typen pääsyä laitteistoon. Automaattisen näytteensyöttäjän koura toimii näytteensyötön lisäksi happikaasun syöttimenä, sekä polttoputken painetiiviinä tulppana. [7, s. 4.4–4.5].

Taulukko 1. Polttoputken täytteet. [7, s. 8.3].

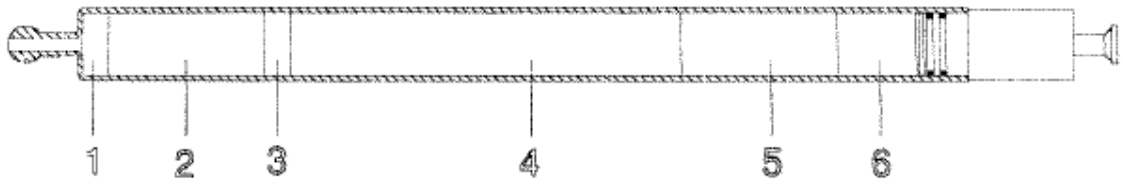
Kerrokset pohjasta luettuna	Täytteet
1	Kvartsivilla 5 mm
2	Korundikuula 15 g
3	Kvartsivilla 5 mm
4	Kuparioksidi ja korundikuula sekoitus 86 g + 22 g
5	Korundikuula 3 mm

Polttoputkessa näytteen palamisesta syntyneiden palokaasujen muuntaminen mitattaviksi detektiokaasuiksi tapahtuu niiden kulkiessa happiylimäärän ja heliumkantokaasun johdattamana hapettavan kuparioksidin lomitse 900 °C:n lämpötilassa. Kuparioksidi edistää palokaasun komponenttien, kuten CO:n, CH₄:n hapettumista hiilidioksidiksi ja vesikaasuksi sekä typpi- ja rikkiyhdisteiden hapettumista niiden eri oksideiksi NO_x:ksi ja SO_x:si. [7, s. 4.5; 8; 12, s. 7; 13, s. 1; 14, s. 1].

Polttoputkessa olevien alumiinioksidista valmistettujen korundikuulien tarkoitus on suojata polttoputken yhdisteitä kaasuvirtaukselta ja samalla levittää näytteestä syntyneen palokaasun rintamaa isommalle tilavuudelle [15]. Tämän lisäksi korundikuulat poistavat palokaasusta Claus-prosessilla rikkiä sisältävät yhdisteet, kuten H₂S:n ja SO₂:n, katalysoimalla ne alkuaineelliseksi rikiksi ja vesikaasuksi [16, s. 343]. Hapetuksessa syntyneet näytekkaasut ohjataan polttoputken pohjassa olevan liitosputken kautta jälkipolttoputkeen.

4.1.2 Jälkipolttoputki

Jälkipolttoputki on 850 °C:n lämpötilaan asetettu toinen reaktioputki, jonne osittain hapettunut polttokaasu johdetaan. Sen täytteiden rakenne on hopeavillaa lukuun ottamatta lähes vastaava kuin polttoputkessa. Polttokaasut tulevat putkeen sen alapäästä ja poistuvat hapettuneina sen yläpäästä. Jälkipolttoputken yläpää on suljettu painetiiviillä tulpalla, jota kautta on johdettu lämmityselementin läpikulkeva pelkistysputkeen tuleva linja. [7, s. 8.4].



Kuva 5. Jälkipolttoputken rakenne. [7, s. 8.4, muokattu].

Jälkipolttoputken muoto ja rakenne on nähtävissä kuvassa 5 ja sen sisältävien täytteiden järjestys on listattu taulukoon 2.

Taulukko 2. Jälkipolttoputken täytteet. [7, s. 8.4].

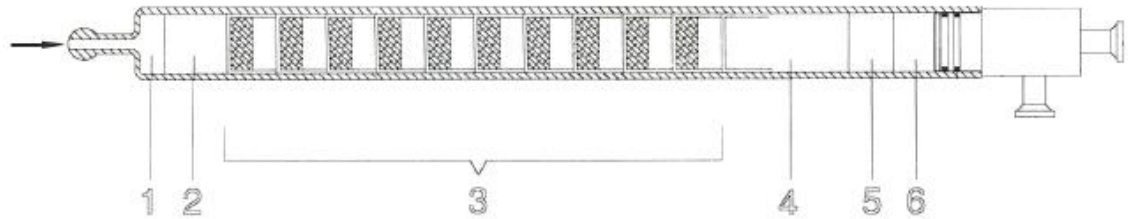
Kerros pohjasta luettuna	Täytteet
1	Kvartsivilla 10 mm
2	Korundikuula 15 g
3	Kvartsivilla 10 mm
4	Kuparioksidi 195 g
5	Korundikuula 15 g
6	Hopeavilla 30 mm

Jälkipolttoputkessa oleva kuparioksidi ja sen läpikulkeva happikaasu varmistavat polttoputkesta tulleiden palokaasujen hapetuksen ja sen komponenttien muuttumisen haluttuun muotoon. Korundikuulien tarkoitus on jälkipolttoputkessa sama kuin polttoputkessa. Ne auttavat palokaasun leviämistä isommalle tilavuudelle, samalla suojaten jälkipolttoputken katalyytteja ja puhdistaan palokaasusta rikkiä. Jälkipolttoputken yläpäässä oleva hopeavillakerros poistaa polttokaasusta halogeeneja sitomalla ne itseensä. [12, s. 7; 10; 15, 16, s. 343].

4.1.3 Pelkistysputki

Pelkistysputki on polttouunin reaktioputkista viimeisin, jossa polttokaasun hapettujen yhdisteiden lopullinen käsittely tapahtuu 830 °C:n lämpötilassa. Pelkistysputken täytteiden käyttöikä on muita reaktioputkia lyhyempi, mikä johtuu pääasiassa sen volframikerrosten hapettumisesta. Runsaasti happea tai rikkiä sisältävät tutkittavat näytteet lyhen-

tävät pelkistysputken käyttöikää huomattavasti. Pelkistysputken volframikerrosten loppuun kuluminen on havaittavissa laitteen ensimmäisenä mitatun typpipitoisuuden yllättävänä kasvuna, joka johtuu ylimääräisestä häiriövasteesta. [9, s. 13].



Kuva 6. Pelkistysputken rakenne. [7, s. 8.6, muokattu].

Kuvassa 6 ja taulukossa 3 on kuvattu pelkistysputken muotoa ja sen rakennetta. Ulkoisesti sen muoto on samanlainen jälkipolttoputken kanssa. Pelkistysputken yläpää on suljettu painetiiviillä tulpalla, josta lähtee kaksi linjaa. Puhdistetut näytekaasut ohjataan putkesta vaakasuunnassa olevan linjan kautta näytekaasujen erotteluun. Sivulle johtava kaasulinja johtaa paineenpoistiventtiin, jolla laitelinjaston paineet voidaan laitehuollon ajaksi laskea alas [7, s. 4.2].

Taulukko 3. Pelkistysputken täytteet. [7, s. 8.6].

Kerros pohjasta luettuna	Täytteet
1	Kvartsivilla 10 mm
2	Korundikuula 12 g
3	Volframirakeita 17-17,5 g x 10 + 11 välilevyä
4	Kuparioksidi 65 g
5	Kuparineulasia
6	Hopeavilla 30 mm

Pelkistysputkessa olevat volframirakeet muuntavat NO_x -yhdisteet typpikaasuksi ja poistavat läpikulkevasta kaasuvirrasta sen sisältämät rikkiyhdisteet ja jäljelle jääneen happikaasun. Kuparipätkät ja kuparioksidi myös muuntavat NO_x -yhdisteitä typpikaasuksi ja CO-jäämiä hiilidioksidiksi. Volframin reagoiessa, hapen tai happea sisältävien yhdisteiden kanssa se muuttuu volframitrioksidiksi (WO_3) ja sen tilavuus kasvaa. Volframin laajenemisen takia putkeen jätetään välilevyjen avulla tilaa, jossa se voi laajentua särkemättä putkea. Vastaavasti kuin jälkipolttoputkessa sen yläpäässä on hopeavillakerros

halogeeniyhdisteiden poistamiseksi [10]. Pelkistysputkesta ulostuleva kaasu koostuu hiilidioksidista, vesikaasusta, typpikaasusta ja heliumkantokaasusta [7, s. 4.5]. [8; 9, s. 3; 17, s. 5].

4.2 Näytekaasujen kuivaus, erottelu ja detekointi

Pelkistysputkesta ulos tulleet puhtaat näytekaasut johdetaan aluksi H₂O-adsorptiokolonnin lävitse, jolloin näytekaasusta mitattava vesikaasu adsorboituu siihen. Läpitulleet kaasut johdetaan Sicapent®-kuivausainetta sisältävän lasiputken lävitse, jolla varmistetaan, ettei näytekaasuun jää vettä. Kuivattu näytekaasu johdetaan seuraavaksi CO₂-adsorptiokolonnin läpi, jossa näytekaasun sisältämä hiilidioksidi adsorboituu siihen. Hiilidioksidin adsorption jälkeen näytekaasusta määritetään sen typpipitoisuus johtamalla se heliumkantokaasun avulla toisen kuivausputken kautta TCD:lle mitattavaksi puhdasta heliumreferenssiä vasten. [7, s. 4.6; 9, s. 3; 10].

CHN-analysaattori seuraa näytteen palamista typen detektiosignaalin avulla ja katkaisee näytteelle syötetyn happikaasun syötön typen detektiosignaalin laskiessa tietyn rajan alle piikin huipun jälkeen. [7, s. 4.5].

Näytteen hiilipitoisuus määritetään vapauttamalla CO₂-adsorptiokolonniin sitoutunut hiilidioksidi termodesorptiolla nostamalla lämpötilaa 250 °C:seen. Hiilen detektiosignaalin loputtua H₂O-adsorptiokolonnin lämpötila nostetaan 150 °C:seen ja kolonniin sitoutuneesta vesikaasusta määritetään näytteen vetytitoisuus. [9, s. 3; 10; 13, s. 1; 18, s. 2].

4.3 Lämmönjohtokykydetektori

TCD koostuu kahdesta eri mittauskammiosta, joiden läpi virtaa kaasua tasaisella virtausnopeudella detektoitavaksi. CHN-analyysin aikana referenssikammion läpi syötetään puhdasta heliumkaasua ja mittauskammiolle syötetään heliumkantokaasun mukana kulkeutuvaa näytekaasua detektoitavaksi. Detektorilta ulostuleva jännite mitataan ajan funktiona, digitalisoidaan, integroidaan ja esitetään kromatogrammissa integraalina. [7, s. 4.6].

Detektorissa on kuuma lämpöä johtava vastuslanka, jonka lämpötila riippuu sitä ympäröivän kaasun koostumuksesta. Polttouunilta saapuvien eroteltujen näytekaasujen lämmönjohtokyvyt ovat referenssikammiolla olevaa heliumkaasua pienemmät, mikä aikaansaa vastuslangassa resistanssin muutoksen mittauskammiossa. Jännitevasteiden eroavaisuus tuottaa suoraan mitattavan detektiosignaalin mittauskammion läpikulkevalle näytekaasulle. [7, s. 4.6; 19, s. 195].

CHN-alkuaineille tehdyn kalibroinnin ansiosta detektorilta saatu integraali kohdennetaan suoraan detektoitavaksi näytteen alkuaineen määräksi. Laite laskee näytteen CHN-pitoisuudet mitatun detektiosignaalin ja syötetyn näytepunnituksen määrän mukaan. [7, s. 4.6].

5 Elementar Vario MAX -laitteiston operointi

CHN-analysaattorille tehdään joka käyttötaun jälkeen ennen uuden näytesarjan aloittamista herättelymittauksia, joissa aluksi nollanäytteitä ajamalla lasketaan CHN-signaalitaso lähelle nollaa. Nollanäytteiden jälkeen day factor -arvot määritetään fenyylialanii-nistandardeja ajamalla.



Kuva 7. Vario MAX CHN -laitteisto. [20].

Kuvassa 7 on laitevalmistajan kuva laitteesta. Laitteen päällä olevan lieriön sisällä on nähtävissä näytteensyöttökoura, joka on noussut polttoputkesta ylös näytekarusellille.

5.1 Laitetiedot

Validoitava laite on Elementar Vario MAX CHN Macro Elementar Analyzer, jonka sarjanumero on 25093048. Laitteen ohjelma on Variomax v. 7.3.4 (29 Sep 09), MUX v.10.14, MEANS. MOD v.2.6, COMB. MOD v.10.03, FEED MOD v.5.2, I/O MOD v.3.2. Kyseisen laitteen malli tuli ensimmäisen kerran markkinoille vuonna 1999 ja ostettiin Eurofins Labtium Oy:n käyttöön vuonna 2010. Nykyään samaa mallia ei enää valmisteta.

Mitattavan näytteen painon tulee olla välillä 5 mg – 5 g tai korkeintaan tilavuudeltaan 5 ml. CHN-analysaattorin mittausalueeksi on laitemanuaalissa ilmoitettu 0,02–200 mg hiiltä; 0,02–15 mg vetyä ja 0,02–90 mg typpeä. [7, s. 2.1].

5.2 Mittausasetukset

Laitteen mittausmetodeina validoinnissa hyödynnettiin Kuopiossa aikaisemmin validointia varten tehtyjä mittausmetodeja, jotka suunniteltiin laitevalmistajan suosittelmien asetusten, sekä aikaisemmin käytössä olleen MAX CN -laitteen käytöstä kertyneiden tulosten ja kokemusten pohjalta. CHN-analyysissa käytetyt mittausmenetelmät muodostuvat useasta eri laiteparametrista, joita ovat seuraavat:

- Autozero Delay: 150 s.
 - Aika, joka käytetään vasteen nollaukseen ennen näytteen syöttöä.
- Peak anticipation N: 270 s (valmistajan antamaa suositusta pidempi)
 - Vähimmäisaika, joka käytetään typpipitoisuuden integroimiseen.
- O₂ dosing time: 120 s (vähimmäisaika).
 - Aika, joka käytetään happikaasun syöttöön.
- O₂ dosing: 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225 ja 250 ml/min (käytettävä virtaus valitaan näytteen happipitoisuuden perusteella).
 - Näytteelle syötettävän happikaasun virtauksen määrä.
- Peak max: 20 %.

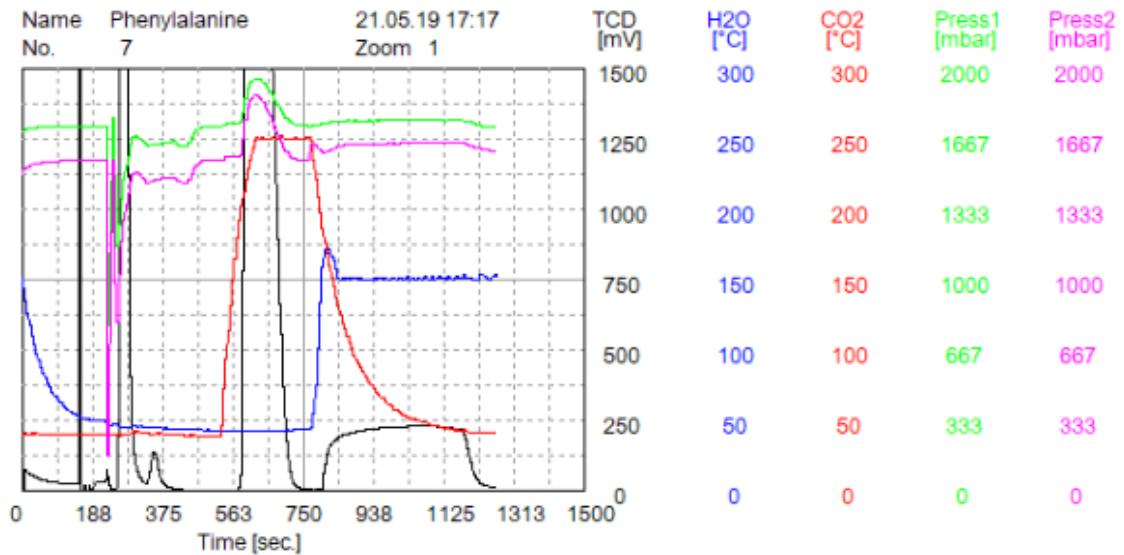
- Raja typen detektiosignaalin suuruudelle huipun jälkeen, jolloin hapen syöttö katkaistaan.
- Kjeldahl Factor: 1,000.
 - Typpipitoisuuden laskennassa käytettävä korjauskerroin [7, s. 5.14].

Laitteen detektorille on mahdollista asettaa ajon alussa joko epäherkkä tai herkkä mittausalue hiilelle ja typelle. Laitevalmistajan antamien suositusten mukaan hiilelle ja vedylle käytettiin kaikkien näytteiden kohdalla koko validoinnin ajan epäherkkää mittausaluetta ja typelle herkkää mittausaluetta. [7, s. 6.4].

5.3 Laitteen laskema tulos

Jokaisen näytesarjan alkuun ajetaan kolme rinnakkaista standardinäytettä, jotka sisältävät tunnetun määrään hiiltä, vetyä ja typpeä. Standardinäytteiden tulosten keskiarvoista laite laskee korjauskertoimen eli day factor -arvon kullekin analytyille. Day factor -arvot toimivat päivittäisenä kalibroinnin korjauskertoimena mitattaville näytteille ja sen sallittu poikkeama on $\pm 5\%$. Standardinäytteinä käytettiin 99-prosenttista fenyylialaniinia 200 mg:n punnituksilla, mittaustavalla 150 koko validoinnin ajan. Fenyylialaniinistandardi sisältää 65,44 m-% hiiltä; 6,710 m-% vetyä ja 8,480 m-% typpeä [7, s. 6.13; 17, s. 5; 18, s. 2].

Elementar Vario Max CHN -laitteen tulos muodostuu mitattujen näytesignaalien mukaan, kun laite määrittää CHN-pitoisuudet analysoidusta näytteestä käyttäen laitteen sisäistä kalibrointia ja day factor -arvoja. CHN-massat suhteutetaan näytteelle ilmoitettuun massaan, jolloin tulokseksi saadaan CHN-pitoisuuksien massaprosentit. Laitteen antamaa tulosta voidaan jälkepäin korjata näytekohtaisesti syöttämällä näytetietoihin erikseen mitattu kosteusprosentti. [9, s. 11].



Kuva 8. CHN-analysaattorin kromatogrammi.

Kuvassa 8 on tyypillinen näytesarjan alussa mitattu fenyylialaniinin kromatogrammi, jossa mustalla merkitty käyrä on TCD:n mittaama mV-vasteen määrä kullekin analytyille. Typen piikki on nähtävissä noin 280 sekunnin kohdalla, hiilen noin 655 sekunnin kohdalla ja vedyn leveänä lopussa noin välillä 800–1 200 s. Kromatogrammissa sinisellä ja punaisella merkityt käyrät kuvaavat adsorptiokolonneiden lämpötiloja. Vihreällä ja purppuralla merkityt käyrät kuvaavat heliumin painetta laitelinjaston alkupäässä ja TCD:lla.

5.4 Välineet

CHN-analyysiin tarvittavia välineitä ovat:

- laboratoriovaaka, jonka tarkkuus on vähintään 0,1 mg.
- paineenalennusventtiilit hapelle ja heliumille.
- spaatteli punnitusta ja kuivausaineen käsittelyä varten.
- teräsupokkaat näyteastioiksi.

Mustalipeän esikäsittely vaihetta varten, jossa näytteet kuivataan ja homogenoidaan, tarvitaan

- lämpökaappi, 105 °C

- lämpölevy, 40 °C
- metallisauvoja sekoittamiseen
- petrimaljoja tai kellonlaseja
- muovipusseja
- vakuumiuuni, 40–50 °C
- huhmareita
- vetokaappi
- korkillisia koeputkia, 15 ml.

Mustalipeän jauhamisen ja jokaisen Sicapent-kuivausaineen käsittelyvaiheen aikana käytetään SFS EN 149:2001 -merkittyä hengityssuojainta. Suojalasit ja kertakäyttökäsineet riittävät muihin työvaiheisiin.

5.5 Reagenssit ja kaasut

CHN-analyssaattorissa käytetään kahta eri kaasua:

- Kantokaasuna käytetään heliumia, jonka puhtaus on vähintään 99,996 %, (4.6) ja sen käyttöpaine on 3,8 bar.
- Polttoaasuna käytetään happea, jonka puhtaus on vähintään 99,995 %, (4.5) ja sen käyttöpaine on 2,5 bar. [7, s. 1.1].

Laitteeseen johdetut kaasupullot on sijoitettu kiinteästi sen viereiseen seinään. Kummasakin kaasupullossa on seinään asennetut paineenalennusventtiilit, joista kaasulinjat on johdettu laitteeseen.

Mustalipeän analyysimenetelmässä käytettyjä reagensseja olivat

- korundikuulat (Al_2O_3)
- kuparineulaset (Cu)
- kuparioksidineulaset (CuO)
- hopeavilla (Ag)
- volframirakeet (W)
- kvartsivilla
- ionivaihdedtu vesi

- fosforipentoksidi-kuivausaine (Sicapent, P_2O_5)
- magnesiumperkloraaatti-kuivausaine (Anhydrone®, $Mg(ClO_4)_2$)
- fenyylialaniini, Alfa Aesar 99 % ($C_9H_{11}NO_2$)
- COM-AID for liquids, ALPHA AR 427 (Al_2O_3). [9, s.4].

CHN-analysointilaitteen reaktiokammiossa käytettiin Elemental Microanalysisin verkkosivuilta tilattuja reagensseja. Laitteen kuivauskammiossa käytettävää Sicapent-kuivausainetta käytetään myös mustalipeän esikäsitelyssä.

5.6 Laitteenhuolto

Suorituskyvyn takaamiseksi laitteelle tehtiin sen validoinnin yhteydessä erilaisia perushuoltotoimenpiteitä, kuten pelkistys- ja kuivausputkien täytteiden vaihtoa. Polttokammissa olevien reaktiokammiossa täytteet joudutaan ajoittain vaihtamaan uusiin aina niiden vanhetessa. Kunkin reaktiokammiossa kulumista seurataan tietokoneella käyttökertoja laskemalla mutta niiden kulumisen riippuu myös näytetyypistä. Poltto- ja jälkipolttokammiossa täytteet kestävät noin 500–1 000 analyysiä ja pelkistysputkien täytteet noin 150.

CHN-analyysissä käytetyt teräsputket ovat uudelleenkäytettäviä. Putket puhdistettiin putkiharjalla ja vedellä, minkä jälkeen ne huuhdottiin ionivaihdetulla vedellä ennen lämpökaapissa kuivausta.

Kuivausputkien täytteet vaihdetaan aina kun niiden sisältämä Sicapent®-kuivausaine on kostunut noin 80 %:n matkalta. Kuivausaine sisältää väri-indikaattoria, joka värjäytyy kostuessa sinertäväksi. Loppuun kuluneet kuivausputket aiheuttavat laitteeseen häiriövastetta. Laiteliitosten avaamisen jälkeen suoritetaan paineenvuototesti ennen uusien analyysien aloittamista.

5.7 Laktiinin analyysimenetelmä 2.2.2.820L

Laktiinin 2.2.2.820L-menetelmä (Hiilen, vedyn ja typen määrittäminen Elementar Vario MAX CHN -analysointilaitteella) soveltuu hiilen, vedyn ja typen pitoisuuksien määrittämiseen useasta näyttematriisista, joissa analysoidut alkuaineet ovat sitoutuneet korkeintaan

900 °C:ssa hajoaviin yhdisteisiin. Laitteessa analysoitava näytteet peitetään ohuella kerroksella COM-AID-jauhetta, jonka tehtävä on auttaa näytettä palamaan tasaisesti. Menetelmään soveltuvia näytematriiseja ovat esimerkiksi

- maaperä
- sedimentti
- humus
- liete
- turve
- biopolttoaine
- kierrätyspolttoaine
- kasvit.

Kivinäytteet tai grafiitti ovat esimerkkejä menetelmään sopimattomista näytteistä. Mikäli analysoitavan näytteen jäänekosteus on korkea, vetypitoisuuden tarkka määrittäminen ei ole luotettavaa. Menetelmän toteutamis- ja määrittämissrajat riippuvat analysoitavan näytteen TCD:lle asetetuista herkkyysrajoista ja näytepunnituksen suuruudesta. Suuria CHN-pitoisuuksia sisältävien näytteiden analysoimista varten voidaan käyttää pienempiä näytepunnituksia, mikäli näytteen ominaisuudet niin sallivat, esimerkiksi jos tutkittava näyte on riittävän homogeeninen ja hienojakoinen.

Tämän lisäksi menetelmällä voidaan analysoida vain näytteitä, joiden palamisreaktiota voidaan hallita. Esimerkiksi näytteet, jotka muodostavat räjähtävien kaasuja tai palavat hallitsemattomasti, eivät sovellu analysoitavaksi.

Menetelmäohjeen mukainen mustalipeän esikäsittely alkaa suuren kuiva-ainepitoisuuden omaavien mustalipeiden lämmittämisellä 105 °C:n lämpökaapissa noin tunnin verran, ja tällä sen viskositeettiä saadaan pienennettyä. Lämmintä mustalipeää levitetään noin viisi grammaa muovikalvolla päällystetyn petrimaljan päälle, joka siirretään haihtumaan 50-asteiselle lämpölevylle yön ajaksi. Esikuivatetut mustalipeänäytteet asetetaan seuraavana päivänä 50 °C:n vakuumlämpökaappiin, jossa on Sicapent-kuivausainetta. Mustalipeiden kuivuttua ne homogenoitetaan huumareilla hienojakoiseksi ja säilötään kierrekorkillisiin koeputkiin. Kuivatusta näytteistä määritetään CHN-analyysia varten jäännöskosteusprosentti laitteen laskuja varten. Jauhettuja näytteitä säilytetään eksikaattorissa.

6 Validointi

Validoinnin tavoitteena oli varmistaa Labtiumin 2.2.2.820L-menetelmän toimivuus laitteelle, Kuopiosta tehdyn laitesiiirron jälkeen. Validoinnin aikana laitteelle suoritettiin erilaisia suorituskykymittauksia, joiden avulla laitteen toimivuutta, mittaus- ja määritysrajoja voitiin arvioida. Suorituskykymittausten lisäksi laitteen uusittavuutta, toistettavuutta ja tulosten oikeellisuutta arvioitiin seuraamalla laitteella mitattuja laadunvalvontanäytteitä, sekä mittaamalla tunnettuja CHN-pitoisuuksia sisältäviä näytteitä. Validointi toteutettiin kemisti Timo Myöhäsen Kuopiossa tekemän validoinnin pohjalta.

Laitteen sisäistä kalibrintisuoraa ei lähdetty validoinnin aikana määrittämään uudelleen, sillä laitemanuaalin mukaan sen toimivuus pysyy hyvin pitkään vakaana. Uudelleen kalibrinti on tarpeellista vain analyysitulokseen merkittäviä osia, kuten detektorin vaihdon yhteydessä. Sisäisen kalibrintisuoran ja polttouunin reaktioputkien toimivuutta arvioitiin validoinnin mittausten yhteydessä tehtyjen standardinäytteiden avulla, kohdassa 4.3 mainitulla tavalla.

6.1 Mittausalueen määrittäminen

Laitteen mittausalue määritettiin ajamalla rinnakkaisia fenyylialaniini-faktorintarkastusnäytteitä eripainoisina näytteinä, kunnes laite ilmoitti kalibrintialueen ylityksestä tai tuloksissa näkyi selvää saturaatiota. Hyödyntäen erisuuruisia näytepunnituksia ja detektiokaasuista saatuja tuloksia saadaan kullekin määritettävälle alkuaineelle mittauksista kertyneiden tulosten perusteella laskettua omat standardisuorat ja mittausalueet.

Mittauksia varten pienimmäksi näytemääräksi valittiin 50 mg ja suurimmaksi 400 mg. Kustakin näytteestä tehtiin yksi rinnakkaisnäyte tuloksen varmistamiseksi. Mittausten aikana fenyylialaniininäytteille käytettiin kahta eri mittausmetodia koko näytesarjan ajan; 50–200 mg:n punnituksille käytettiin metodia 150 ja 250–400 mg:n punnituksille metodia 250.

Liitteeseen 1 on listattu mittausalueen määrittäminen mittauksen detektiosignaali kullekin alkuaineelle ja näytenpunnitukset. Lisäksi taulukoon on laskettu jokaisen alkuaineen massat näytenpunnituksen, day factor -kertoimen vaikutuksen ja laitteen antaman pitoisuusprosentin avulla kaavan 1 mukaan:

$$Massa = \text{Näytenpunnitus} * \text{Day factorin vaikutus} * \frac{\text{Alkuaineen } m\%}{100} \quad (1)$$

Näytestarjan aluksi ajetut fenyylianiini faktorintarkastusnäytteiden day factor -kertoimiksi saatiin hiellelle 0,9793; vedylle 0,9916 ja typelle 0,9843. Saadut korjauskertoimet ovat sallitun 5 %:n poikkeaman sisällä arvosta 1, jolloin laitteen tulokset ovat luotettavalla tasolla.

Taulukko 4. CHN mittausalueen fenyylianiininäytteille mitatut todelliset pitoisuudet.

Paino (mg)	C-pitoisuus (m-%)	H-pitoisuus (m-%)	N-pitoisuus (m-%)
50,4	65,13	6,51	8,54
50,1	65,16	6,58	8,42
100,1	65,53	6,64	8,50
101,1	65,44	6,69	8,47
150,0	65,47	6,71	8,46
150,9	65,49	6,72	8,47
199,5	65,31	6,72	8,43
201,2	65,31	6,71	8,39
251,2	65,02	6,73	8,22
250,6	65,02	6,71	8,27
301,0	64,75	6,75	6,37
299,8	64,70	6,75	6,36
350,4	64,35	6,84	4,95
349,8	64,30	6,82	5,12
400,5	63,79	6,71	4,17
400,3	63,50	6,37	4,02

Taulukkoon 4 vihreällä korostetut solut vastaavat näytestarjan rinnakkaisnäytteiden suurimpia saatuja arvoja, joita käytetään taulukossa 5 mittaus suorituskyvyn laskentaan ja niiden havainnoimiseen. 100 mg:n ensimmäisestä rinnakkaisnäytteestä tulokseksi saatu suuri pitoisuus on luultavasti virheellinen, joten se jätettiin huomiotta. Punaisella merkityt solut ovat mittausalueiden ylittäneitä tuloksia, joille laite antoi virheilmoituksen.

Laite ilmoitti 250 mg:n näytepunnituksen kohdalla virheilmoituksen jonkin alkuaineen mitta-
tausalueen ylityksestä. Typen pitoisuudesta voi taulukosta 4 huomata, että laitteen mit-
taama typen pitoisuusprosentti lähtee romahtamaan kyseisen näytepunnituksen koh-
dalla saturaation vaikutuksesta. Hiilelle ja vedylle laite ilmoitti mitta-
tausalueen ylityksestä 300 mg:n näytepunnituksen kohdalla. Laitteelle aikaisemmin Kuopiossa tehdyn validoin-
nin mukaan vedyn mitta-
tausalue ylittyi samaan aikaan hiilen kanssa 300 mg:n näytepun-
nituksen kohdalla.

Taulukkoon 4 vihreällä korostetut solut vastaavat näytesarjan rinnakkaisnäytteiden suu-
rimpia saatuja arvoja, joita käytetään taulukossa 5 mittaussuorituskyvyn laskentaan ja
sen havainnoimiseen. 100 mg:n ensimmäisestä rinnakkaisnäytteestä tulokseksi saatu
suuri pitoisuusprosentti hiilelle on luultavasti virheellinen, joten se jätettiin huomiotta. Pu-
naisella korostetut solut ovat mitta-
tausalueen ylittäneitä tuloksia, joille laite antoi virheil-
moituksen.

Saatujen tulosten perusteella mitta-
tausalueen yläraja on siten taulukon 4 mukaan hiilelle
noin 250–300 mg:n näytepunnituksen kohdalla, joka vastaa noin 165–200 mg:aa hiiltä.
Vedyn yläraja on samalla näytepunnitusalueella ja vastaa noin 17–20 mg:aa vetyä. Ty-
pen yläraja tulee vastaan pienemmällä näytepunnituksella, 200–250 mg:n kohdalla, joka
vastaa noin 17–21 mg:aa typpeä.

Laitevalmistajan ilmoittamat arvot laitteelle ovat hiilelle 200 mg C, vedylle 15 mg H ja
typelle 90 mg N. Typelle laittevalmistajan ilmoittama 90 mg:n arvo saadaan ilmeisesti
käyttämällä epäherkkää mitta-
tausaluetta, jota ei validoinnin aikana käytetty. Mittausalueen
määritys mittauksista saadut ylärajat vastaavat aikaisemmin Kuopiossa tehdyn validoin-
nin tuloksia.

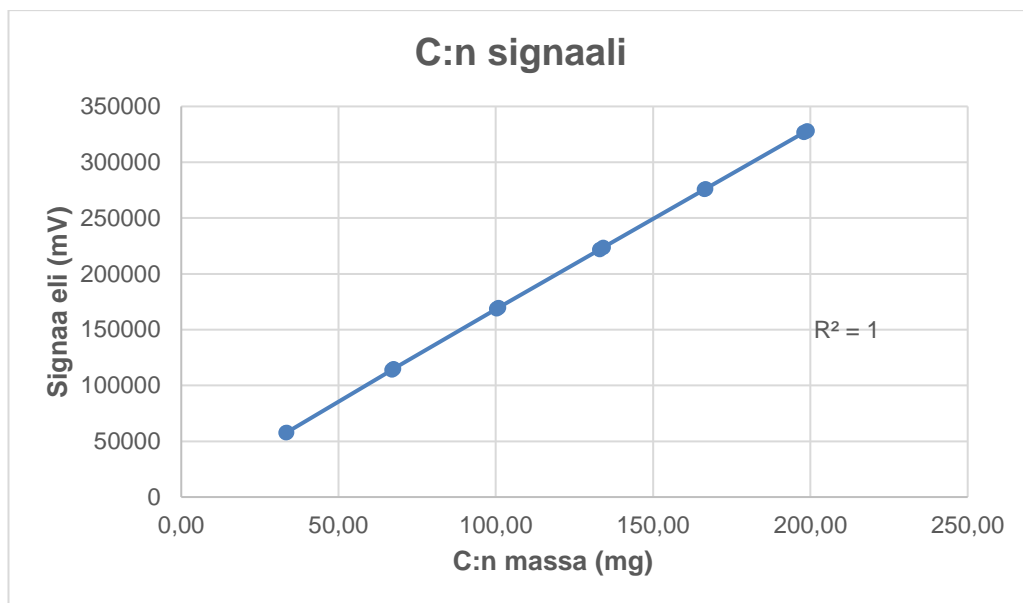
Taulukko 5. CHN-mittausalueen rinnakkaisnäytteiden keskiarvoista lasketut mittaussuorituskyvyt.

Punnitusalue (mg)	C:n määrityksen suorituskyky (%)	H:n määrityksen suorituskyky (%)	N:n määrityksen suorituskyky (%)
50	99,5	97,4	99,9
100	100,0	99,2	100,0
150	100,0	99,9	99,7
200	99,7	99,9	99,1
250	99,3	100,0	97,2
300	98,8	100,5	75,0
350	98,2	101,6	59,4
400	97,2	97,4	48,2

Taulukon 5 mittausalueiden suorituskyvyt on laskettu niin, että taulukon 4 vihreällä korostettujen rinnakkaisnäytteiden keskiarvot ovat saaneet arvokseen 100 % ja muiden rinnakkaisten keskiarvot on suhteutettu niihin. Saatujen arvojen avulla on helposti havainnoitavissa kunkin alkuaineen mittausalueen käyttäytymistä validointiin valituilla punnitusalueilla. Laitteen suorituskyky on parhaimmillaan noin 150 mg:n fenyylialaniinin punnituksen kohdalla, joka vastaa noin 100 mg:aa hiiltä, 10 mg:aa vetyä ja 13 mg:aa typpeä.

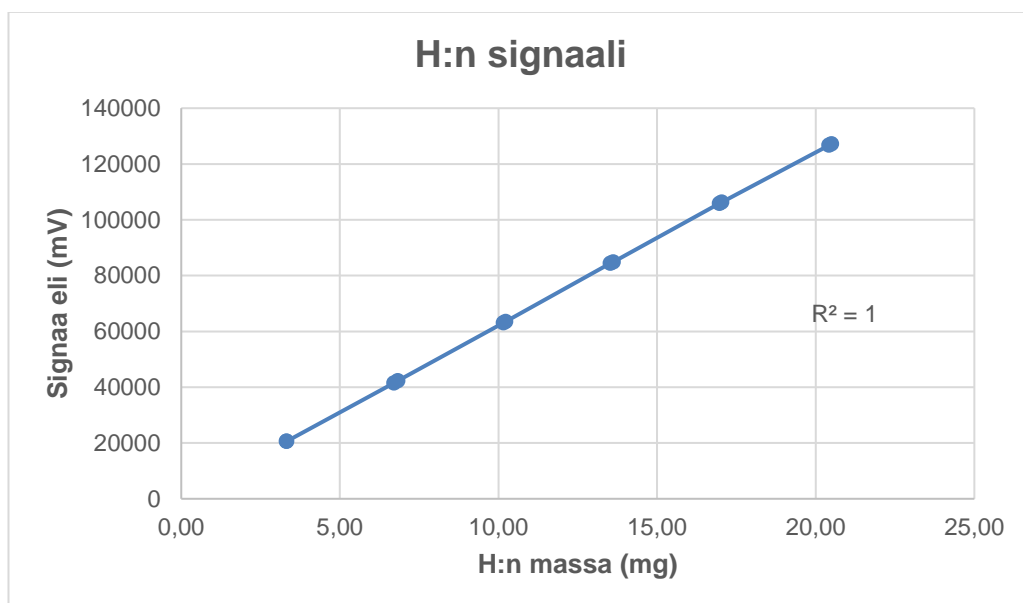
Lisäksi taulukkoihin 4 ja 5 koottujen arvojen perusteella voidaan havaita, että laitteen peruskalibrointi on kunnossa, sillä samalle näytteelle saadaan samat tulokset, riippumatta eri suuruisista näytepunnituksista.

Liitteen 1 taulukon tuloksista tehtiin standardisuorat, kuvat 8–11 kuvaamaan graafisesti kunkin alkuaineen käyttäytymistä 50–300 mg:n näytepunnitusten alueella. Saman näytepunnitusalueen antamia tuloksia käytettiin myös typen kalibrointisuoran arvioinnissa.



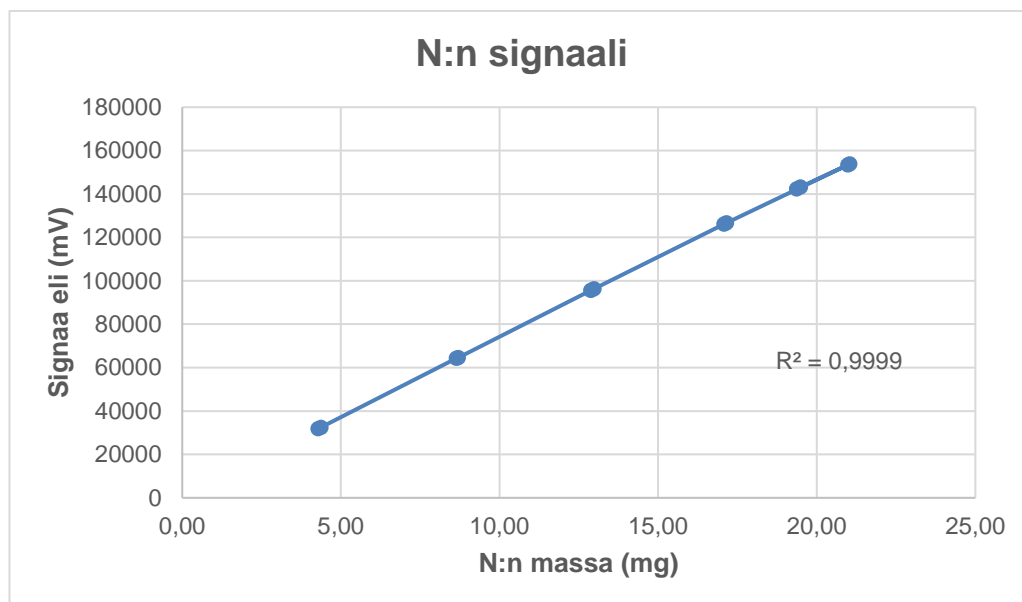
Kuva 9. Hiilen standardisuora.

Hiilen standardisuora kuvassa 9 on lineaarinen mitatulla 50–300 mg:n näytepunnituksien mitatulla alueella. Saadun kuvaajan korrelaatiokerroin on erinomainen. Standardisuoran perusteella hiilipitoisuuden määrittäminen standardisuoran pitoisuuksien alueella antaa luotettavia tuloksia. 170 mg:n näytepunnitus mustalipeää sisältää noin 56 mg hiiltä, joka sijoittuu standardisuoralle.



Kuva 10. Vedyn standardisuora.

Vedyn standardisuora kuvassa 10 on lineaarinen kuvatulla alueella, 50–300 mg:n näytepunnituksilla mitatulla alueella. Standardisuoran korrelaatio on myös erinomaisella tasolla, jolloin analyyseistä saadut mittaustulokset ovat luotettavia standardisuoran pitoisuuksien alueella. 170 mg:n näytepunnitus mustalipeää sisältää noin 6 mg vetyä, joka sijoittuu standardisuoralle.



Kuva 11. Typen standardisuora.

Typen standardisuora kuvassa 11 on lineaarinen mitatulla 50–300 mg:n näytepunnitusten antamien tulosten alueella. Standardisuoran korrelaatiokerroin on hieman hiilen ja vedyn korrelaatiokertoimia heikompi mutta se on vielä kiitettävällä tasolla. Standardisuoran sisältämien pitoisuuksien alueella typpipitoisuutta mitattaessa tulokset ovat luotettavia. Tyypillisesti mustalipeät sisältävät hyvin vähän typpeä ja sen pitoisuus eri mustalipeiden välillä vaihtelee. 170 mg:n mustalipeää sisältää noin 0,5–2,20 mg typpeä, joka ei sijoitu mitatulle standardisuoralle. Mustalipeästä määritetyn typpipitoisuuden tuloksen luotettavuuden tasoa ei voida pelkästään validoinnin yhteydessä mitatun standardisuoran perusteella todeta.

6.2 Toteamis- ja määritysrajan määrittäminen

Laitteen toteamis- ja määritysrajat testit suoritettiin analysoimalla 15 rinnakkaista sokeanäytteitä eli tyhjiä näyteupokkaita, joille syötettiin näytetietoihin nimelliset 500 mg:n näytepainot. Analyysissä käytetyt näytekupit oli puhdistettu Labtiumin menetelmäohjeen mukaisesti. Suoritetun testin lisäksi toteamis- ja määritysrajat arvioitiin uudelleen viimeisen vuoden ajalta, 1.2.2018–28.2.2019 kerättyjen sokeanäytteiden avulla. Kyseiset sokeanäytteet oli ajettu näytesarjojen yhteydessä laadunvalvontatarkistuksia varten. Sokeanäytteitä ajamalla voidaan tarkkailla tyhjiä näyteupokkaiden antamia signaalitasoja.

Kokoon kerätyistä tuloksista laskettiin niiden keskiarvot kullekin tutkittavalle alkuaineelle ja niiden tulosten väliset keskihajonnat. Toteamisraja eli LOD lasketaan mitatuista sokeanäytteistä kaavan 2 mukaan: [21, s. 13]

$$LOD = \text{Sokeanäytteiden keskiarvo} + (3 * \text{Sokeanäytteiden keskihajonta}) \quad (2)$$

Määritysraja eli LOQ lasketaan kaavan 3 mukaan sokeanäytteistä vastaavalla tavalla, vahvistamalla keskihajonnan vaikutusta enemmän: [21, s. 13]

$$LOQ = \text{Sokeanäytteiden keskiarvo} + (10 * \text{Sokeanäytteiden keskihajonta}) \quad (3)$$

LOD:n ja LOQ:n väliin jäävää aluetta 6S voidaan käyttää CHN-määrien todentamiseen analysoiduista näytteistä, mutta tarkkoja CHN-pitoisuuksia kvantitoitaessa tuloksiin sisältyy epävarmuutta. Kerättyjen tulosten keskiarvot ja niistä lasketut arvot on listattu taulukoihin 6 ja 7.

Taulukko 6. Toteamis- ja määritysrajatesti sokeanäytteillä (nimellinen 500 mg:n näytepunnitus).

Mittaus	C:n signaali (mV)	H:n signaali (mV)	N:n signaali (mV)	C:n massa (mg)	H:n massa (mg)	N:n massa (mg)
1	76	228	58	0,041	0,034	0,010
2	92	203	34	0,046	0,029	0,005
3	104	164	59	0,056	0,024	0,010
4	86	138	114	0,046	0,019	0,015
5	74	133	124	0,041	0,019	0,015
6	61	108	0	0,031	0,014	0,000
7	84	104	41	0,046	0,014	0,005
8	68	102	30	0,036	0,014	0,005
9	67	96	3	0,036	0,014	0,000
10	77	102	37	0,041	0,014	0,005
11	115	125	52	0,061	0,019	0,005
12	149	149	48	0,077	0,019	0,005
13	190	183	35	0,097	0,024	0,005
14	196	333	44	0,102	0,048	0,005
15	132	137	38	0,066	0,019	0,005
Keskiarvo (\bar{x})	105	154	48	0,055	0,022	0,006
Keskihajonta (S)	42	61	32	0,021	0,009	0,004
$\bar{x} + 3S$ (LOD)	231	337	145	0,119	0,049	0,019
$\bar{x} + 6S$	357	521	242	0,183	0,075	0,032
$\bar{x} + 10S$ (LOQ)	526	765	371	0,268	0,111	0,050

Sokeanäytteistä saadut CHN-signaalit ovat keskenään melko samaa tasoa. Laitemanuaalissa ohjeistettiin, että näytesarjojen alussa tehtävien nollanäytteiden hiilen ja typen signaalien tulee olla alle 500 mV ja vedyn signaali alle 1 000 mV. Mustalipeänäytteistä jää upokkaisiin CHN-analyysin jälkeen kuona-aineita, joista saattaa jäädä upokkaisiin pesun jälkeen epäpuhtauksia. Taulukkoon 6 listattujen signaalien tulokset myös osoittavat uudellenkäytettyjen upokkaiden puhdistustavan olevan riittävän tehokas.

Taulukko 7. Toteamis- ja määrittämissrajan arviointi mittausarvojen sokeanäytteillä (nimellinen 500 mg:n näytepunnitus).

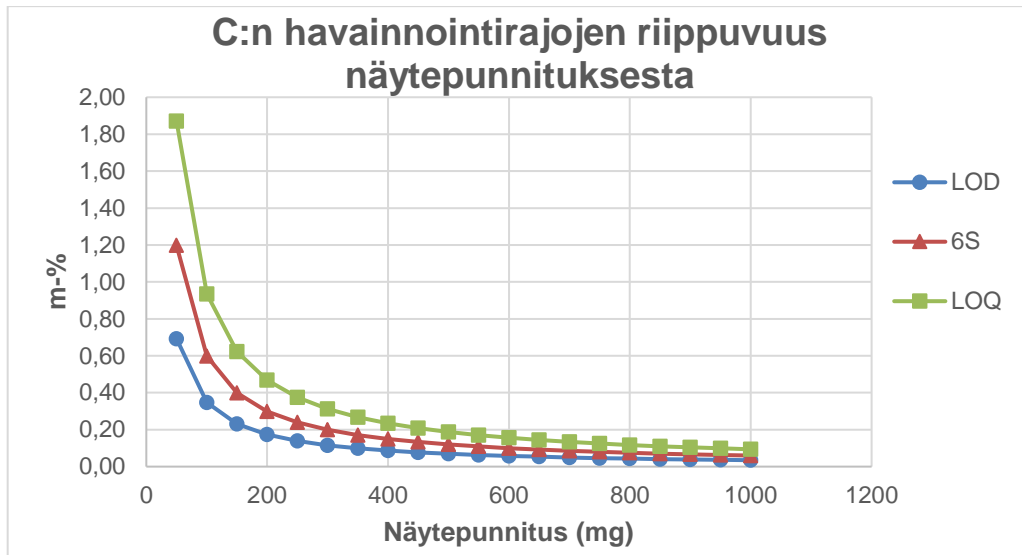
	C-pitoisuus	H-pitoisuus	N-pitoisuus
Keskiarvo (\bar{x}) (m-%)	0,019	0,028	0,001
Keskihajonta (S)	0,017	0,022	0,004
$\bar{x} + 3S$ (LOD) (m-%)	0,069	0,095	0,013
$\bar{x} + 6S$ (6S) (m-%)	0,120	0,162	0,024
$\bar{x} + 10S$ (LOQ) (m-%)	0,187	0,251	0,039
Mittausten lkm.	91	91	91
Massa (mg)	0,094	0,139	0,006

Laitteen mittaushistoriasta kerättiin Kuopiossa näytesarjojen seassa analysoidut sokeanäytteet, ajalta 1.2.2018–28.2.2019, joiden CHN-pitoisuuksien keskiarvot ja niistä lasketut tulokset on kerätty taulukkoon 7. Taulukkoon laskettiin myös helpomman tulostenvertailun vuoksi niiden keskiarvoja vastaavat massat kullekin alkuaineelle ilman keskihajontakertoimien vaikutusta. Nämä lukevat on korostettu taulukossa vihreällä.

CHN analysointimen määrittämissrajaan menetelmässä 2.2.2.820L vaikuttaa myös näytepunnituksen määrä. Taulukon 7 arvojen avulla laskettiin liitteen 2 taulukkoon kunkin alkuaineen määrittämissrajan riippuvuus erisuuruksissa näytepunnituskissa välillä 50–1 000 mg, 50 mg:n välein. Liitteen CHN-pitoisuudet laskettiin kaavan 4 mukaan jakamalla keskihajonnalla huomioitu massa, eli taulukon 7 LOD:n, 6S:n ja LOQ:n arvoista lasketut CHN-massat eri suuruisilla näytepunnituksilla, jotka kerrottiin 100 %:lla.

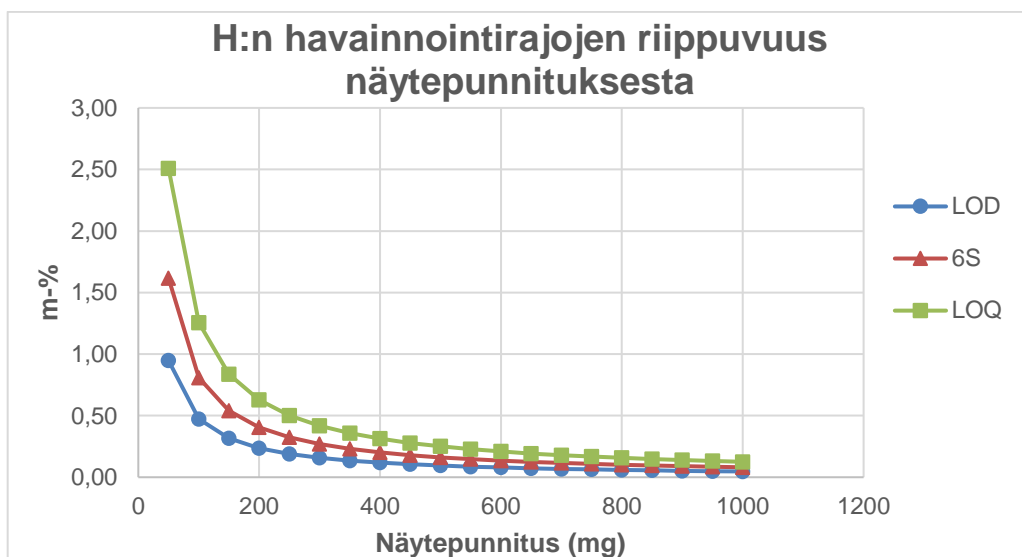
$$Pitoisuus\ massaprosenttina = \frac{\text{keskihajonnalla huomioitu massa}}{\text{Näytepunnitus}} * 100 \% \quad (4)$$

Liitteen 2 aineistosta on esitetty graafisesti kullekin määritettävälle alkuaineelle niiden LOD, 6S ja LOQ kuvissa 11–13. Kuvaajissa on hyvin havaittavissa erisuuruisten näytepunnituksen vaikutus määrittämissrajoihin.



Kuva 12. Hiilen eri havainnointirajojen riippuvuus näytepunnituksesta.

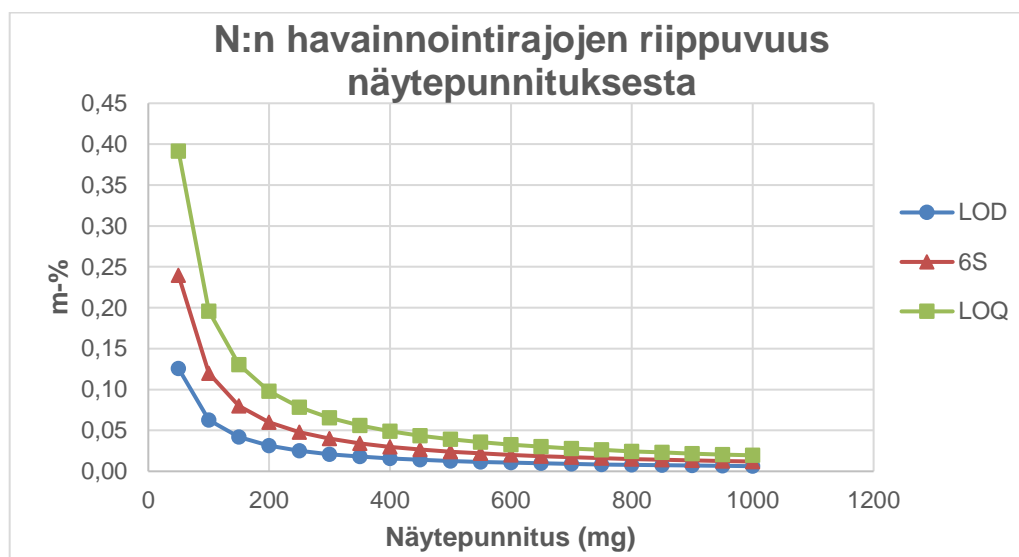
Kuvassa 12 näkyy hiilen LOQ, joka lähtee nousemaan jyrkästi noin 150–200 mg:n näytepunnituksilla 50 mg:aa kohti mentäessä. Mustalipeätä analysoitaessa näytettä punnitaan korkeintaan 170 mg, jota vastaavalla näytepunnitusmäärällä nollanäytteen signaalitaso on noin 0,6 m-%. Hiilen LOQ on riittävällä tasolla mustalipeän analysointiin, sillä mustalipeänäytteet sisältävät yli 30 m-% hiiltä.



Kuva 13. Vedyn eri havainnointirajojen riippuvuus näytepunnituksesta.

Kuvassa 13 nähdään vedyn LOQ:n signaalitason olevan 150–200 mg:n näytepunnituksilla noin 0,7 m-%, joka on riittävä mustalipeän analysointiin. Mustalipeät sisältävät tyypillisesti yli 3 m-% vetyä. 500 mg:n näytepunnituksella LOQ saadaan alennettua 0,25 m-%:iin.

Vedyn määritysrajan arvioinnissa ainoastaan 15:n sokeanäytteistä kerätyn materiaalin avulla voidaan tehdä paha aliarviointi, sillä vedyn signaalitaso nousee selvästi polttouunin reaktioputkien täytteiden ikääntyessä. Tämä havaitaan esimerkiksi vertaamalla taulukkojen 6 ja 7 CHN-massoja keskenään. Taulukossa 7 vuoden mittaiselta ajalta kertyneissä tuloksissa vedyn signaalitaso on ehtinyt tasoittumaan, kun taas taulukoon 6 kerätyt sokeanäytemittaustulokset on suoritettu uusilla reaktioputken täytteillä. Tämän lisäksi vedyn nollanäytteen signaalien suuruuteen vaikuttaa edellisen näytteen häntiminen. Vedyn signaaliin vaikuttavien virhelähteiden takia sen määrittäminen hyvin pienissä pitoisuuksissa ei ole mahdollista.



Kuva 14. Typen eri havainnointirajojen riippuvuus näytepunnituksesta.

Typen LOQ kuvassa 14 on prosentuaalisesti pienempää luokkaa, kuin hiilen ja vedyn. 150–200 mg:n näytepunnituksilla LOQ on noin 0,1 m-%, joka on hyvin lähellä mustalipeän tyypipitoisuutta. 500 mg:n näytepunnituksella LOQ on noin 0,04 m-%. Tästä syystä mustalipeiden tyypipitoisuus on raporteissa yleensä ilmoitettu muodossa < 0,1 m-%.

Menetelmän 2.2.2.820L uusiksi raportoinnin määritysrajoiksi asetettiin saatujen tulosten perusteella 500 mg:n näytepunnituksella hiilelle 0,19 %, vedylle 0,25 % ja typelle 0,04 %. 170 mg:n näytepunnituksella hiilen raportoinnin määritysrajoina käytetään 0,6 m-%, vedylle 0,7 m-% ja typelle 0,1 m-%.

6.3 Tarkkuus ja systemaattinen virhe

Menetelmän 2.2.2.820L systemaattista virhettä arvioitiin mittaamalla uudestaan Kuopion toimipisteessä aikaisemmin mitattuja mustalipeänäytteitä, joiden CHN-pitoisuus on tiedossa. Kuopion mustalipeiden lisäksi analysoitiin mustalipeänäytteitä, joiden CHN-pitoisuudet varmennettiin samanmerkkisellä CHN-analysaattorilla.

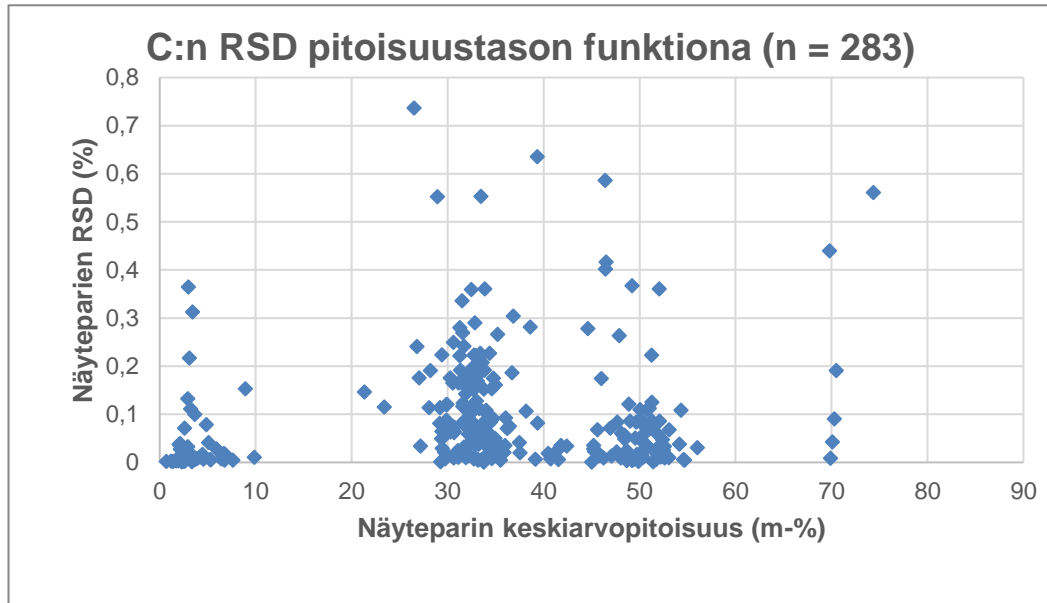
Laskuista saadut tulokset kullekin määritettävälle alkuaineelle on koottu liitteen 3 taulukoihin. Taulukoissa on arvioitu kunkin alkuaineen tuloksen tarkkuutta ja systemaattista virhettä vertaamalla tunnettujen näytteiden CHN-pitoisuuksia mitattujen vertailunäytteiden keskiarvoihin. Tämän lisäksi kullekin näytteelle laskettiin saantoprosentti varmennetusta pitoisuudesta ja niiden prosentuaalinen ero. Systemaattinen virhe arvioitiin laskeamalla yhteinen keskiarvo käytettyjen vertailumateriaalien saantoprosenttien keskiarvoista.

Vertailumateriaaleina oli hiilelle ja typelle yhteensä 8 eri mustalipeänäytettä ja vedylle 7. Vertailunäytteiden sisältämät jäännöskosteusprosentit varmistettiin uudelleen laitteen suorittamia korjauslaskuja varten. CHN-saantoprosenttien keskiarvoiksi saatiin hiilelle 99,88 %, vedylle 105,10 % ja typelle 73,38 %. Hiilen saantoprosentit ovat kiitettävällä tasolla vertailumateriaalien kanssa. Hiilen tulokset ovat systemaattisesti 0,12 % liian pieniä, vedyn 5,1 % liian suuria ja typen 26,6 % liian pieniä. Saantoprosenttien poikkeama otetaan huomioon kohdan 5.6 mittausepävarmuuslaskennassa.

6.4 Toistettavuus

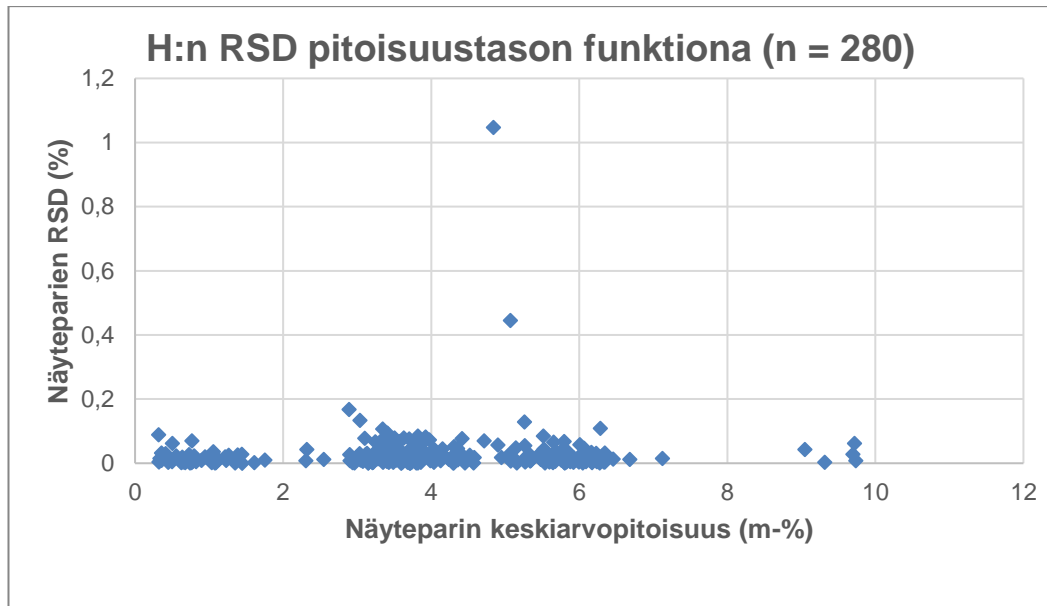
Menetelmän 2.2.2.820L toistettavuutta arvioitiin 3.1.2018–4.2.2019 väliseltä ajalta kertyneiden erilaisten näytteiden rinnakaistulosten avulla. Näytepareja kerättiin mittausaineistoon yhteensä 290, joista tulosten tarkastelun jälkeen poistettiin näyteparit, joiden

tulos alitti määrittämissä rajan tai joiden tulokset olivat selvästi virheelliset. Alkuperäisestä näyteparien lukumäärästä hiillelle jäi 283 näyteparia, vedylle 280 ja typelle 148. Näyteparien CHN-pitoisuuksista ja RSD-arvoista koottiin kuviin 14–16 kullekin alkuaineelle omat kuvaajat.



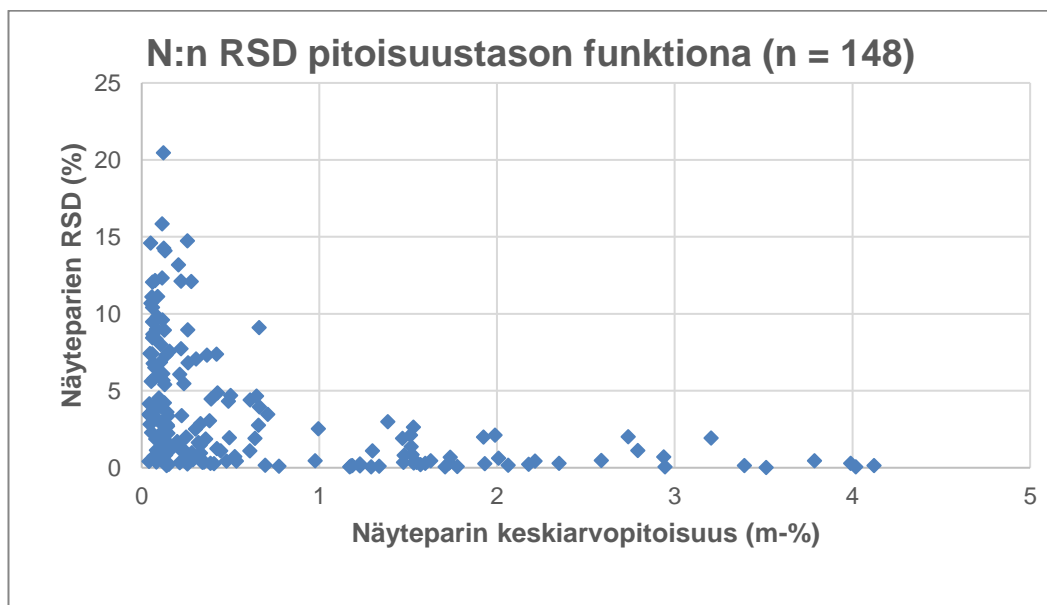
Kuva 15. Hiilen näyteparien RSD pitoisuustason funktiona.

Kuvan 15 perusteella näytepareista mitattujen hiilipitoisuuksien RSD on keskimäärin erinomaisella tasolla riippumatta eri näytetyypeistä. CHN-analysaattori antaa näyteparille täsmällisiä tuloksia, jolloin analysoitavan näytteen hiilipitoisuuden määrittäminen on hyvin toistettavissa.



Kuva 16. Vedyn näyteparien RSD pitoisuustason funktiona.

Vetypitoisuuden määrittäminen on kuvaan 16 kerättyjen tulosten perusteella erinomaisella tasolla riippumatta mitattujen näytteiden erisuuruuksista vetypitoisuuksista. Tulosten perusteella näyteparien RSD:t ovat myös vedylle täsmällisiä ja tulosten toistettavuus on hyvä.



Kuva 17. Typen näyteparien RSD pitoisuustason funktiona.

Typen näyteparien RSD:n nähdään käyttäytyvän kuvan 17 kuvaajassa kahdella eri tavalla, riippuen mitattujen näytteiden tyypipitoisuudesta. 1 m-%:n tyypeä sisältäviin näytteisiin on saatu alle 5 %:n RSD, kun taas alle 0,5 m-%:ia tyypeä sisältävien näyteparien kohdalla RSD nousee noin 15 %:n. Mustalipeiden tyypipitoisuus on tavallisesti noin 0,3–1,3 m-%:n välillä, jolloin rinnakkaisnäytteiden tuloksiin voi näytteestä riippuen sisältyä enemmän hajontaa.

CHN-näyteparien suhteelliset keskihajonnat yhdistettiin taulukkoon 8 kaavan 5 mukaan: [22, s. 134]

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum S_{r_i}^2}{n}} \quad (5)$$

, jossa

S_r on yhdistetty keskihajonta tai satunnaisvirhe

s_{r_i} on rinnakkaisnäytteiden RSD

n on rinnakkaisnäytteiden määrä.

Taulukko 8. Toistettavuuden arviointi useiden rinnakkaisnäytteiden seurannalla.

	Määrittäysraja (m-%)	Parien lkm.	Satunnaisvirhe (%)
Hiili	0,6	283	0,15
Vety	0,25 - 0,7	13	0,03
Vety	0,7	265	0,04
Typpi	0,04 - 0,1	35	0,731
Typpi	0,1	138	0,48
Typpi	1,0	47	1,03

Koska LOQ:n suuruus on riippuvainen valitusta näytenäytteenotuksesta, typen ja vedyn näyteparien lukumäärät jaettiin taulukossa 8 oleviin eri osa-alueisiin LOQ:n perusteella, tulosten havainnoinnin parantamiseksi. Suurempaa LOQ:a käytettäessä tulosten välinen

RSD pienenee. Taulukon 8 arvojen laskuista poistettiin kuvassa 15 nähtävät kaksi näyteparia, joiden RSD oli tavallista suurempi, ja ne vääristivät huomattavasti satunnaisvirheen tulosta.

6.5 Uusittavuus

Uusittavuutta arvioitiin kolmen eri tunnetun vertailumateriaalin avulla, joita oli mitattu seurantanäytteinä muiden näytteiden seassa 6.3.2018–4.2.2019 välisellä ajalla. Vertailumateriaaleina käytettiin NJV 94-1 -nimistä turvenäytettä Leco soil -nimisen maaperänäytteen kahta eri versiota, joissa oli eri CHN-pitoisuudet. Vertailumateriaaleista kootut tulokset ja lasketut arvot on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Uusittavuuden arviointi eri vertailunäytteiden seurannalla.

	Näyte	C	H	N
Keskiarvo (m-%)	NJV 94-1	54,343	6,026	2,090
Keskihajonta	NJV 94-1	0,871	0,132	0,049
RSD (%)	NJV 94-1	1,602	2,194	2,338
Max (m-%)	NJV 94-1	55,376	6,404	2,260
Min (m-%)	NJV 94-1	48,182	5,745	1,993
Lkm.	87	87	87	87
Keskiarvo (m-%)	Leco soil 308D	2,136	0,590	0,150
Keskihajonta	Leco soil 308D	0,134	0,040	0,008
RSD (%)	Leco soil 308D	6,291	6,737	5,416
Max (m-%)	Leco soil 308D	2,803	0,665	0,171
Min (m-%)	Leco soil 308D	0,477	0,133	0,000
Lkm.	27	27	27	27
Keskiarvo (m-%)	Leco soil 309E	12,570	1,639	1,042
Keskihajonta	Leco soil 309E	0,039	0,023	0,018
RSD (%)	Leco soil 309E	0,309	1,427	1,741
Max (m-%)	Leco soil 309E	12,624	1,672	1,058
Min (m-%)	Leco soil 309E	12,505	1,593	1,001
Lkm.	7	7	7	7

Laitteen uusittavuus on hyvällä tasolla. Taulukossa 9 Leco soil 308D -nimetyllä vertailunäytteellä on hieman muita vertailunäytteitä korkeampi RSD, mikä johtuu luultavasti

näytteen alhaisista CHN-pitoisuuksista. Min- ja max-kohtiin on merkitty vertailunäyttesarjan pienin ja suurin pitoisuusprosentti kullekin analyyttille.

Tulosten perusteella CHN-analysaattorin uusittavuus on kiitettävällä tasolla, ottaen huomioon näytteiden eri pitoisuustasot.

6.6 Mittausepävarmuus

Menetelmän 2.2.2.820L alkuaine kohtainen laajennettu mittausepävarmuus U arvioitiin laskemalla kohdasta 5.3 saatujen systemaattisten virheiden ja kohdan 5,4 satunnaisvirheiden mukaan, kaavalla 6: [23, s.14]

$$U = 2 * \sqrt{\text{Systemaattinen virhe}^2 + \text{Satunnaisvirhe}^2} \% \quad (6)$$

Hiillelle, vedylle ja typelle laskettiin omat mittausepävarmuudet vastaamaan taulukossa 8 esitettyjen määritysrajojen mittausepävarmuutta. Lasketut mittausepävarmuudet on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. CHN-mittausepävarmuudet määritysrajojen mukaan.

	Määritysraja (m-%)	Mittausepävarmuus (%)
Hiili	0,6	1,8
Vety	0,25 - 0,7	6,2
Vety	0,7	6,2
Typpi	0,04 - 0,1	40
Typpi	0,1	38
Typpi	1,0	37

Taulukon 10 lasketut mittausepävarmuuden tulokset hiillelle ja vedylle kiitettävällä tasolla. Typen mittausepävarmuus on pienissä pitoisuuksissa merkittävän suuri mutta kuvassa 17 yhden massaprocentin kohdalla huomattavasti pienempi. Typelle laskettu suuri mittausepävarmuus aiheutui mustalipeän pienen typpipitoisuuden aiheuttamasta systemaattisesta virheestä sen määritysten välillä.

6.7 Kaksisuuntainen t-testi fenyylialaniinistandardille

Menetelmän 2.2.2.820L mukaan fenyylialaniini-faktorintarkastusnäytteiden tulosten oikeellisuutta tunnettuun pitoisuuteen 95 %:n luottamustasolla arvioitiin kaksisuuntaisella t-testillä 7.2.2018–6.2.2019 väliseltä ajalta kertyneiden tulosten perusteella. Kuopiossa suoritettujen mittausten tulokset koottiin taulukkoon 11.

Taulukko 11. Näytesarjan edessä ajetut fenyylialaniini faktorintarkastusnäytteet.

Alkuaine	C	H	N
Keskiarvo (m-%)	65,725	6,638	8,515
Otoskeskihajonta	0,57	0,22	0,07
Tunnettu (m-%)	65,440	6,710	8,480
Mittauksia	278	278	278

Taululukossa 11 näytesarjoista kertyneiden CHN-tulosten keskiarvoja on verrattu fenyylialaniinistandardin ilmoitettuihin CHN-pitoisuuksiin. CHN-pitoisuuksille laskettiin testi-suureet, kaavan 7 mukaan: [24]

$$t_{lask} = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \quad (7)$$

, jossa

\bar{x} on keskiarvo

μ_0 on tunnettu pitoisuus

s on otoskeskihajonta

n on mittauskertojen määrä.

T-testiin tarvittava kriittinen arvo 1,96857 määritettiin verkkolaskurissa. [25]. T-testin hypoteesit olivat

- $H_0: \mu = \mu_0$
- $H_1: \mu \neq \mu_0$.

T-testin tulokseksi saatiin, että t_{lask} -arvot ovat pienempiä kuin t_{krit} -arvo (0,030; 0,020 ja $0,028 < 1,969$), joten H_0 :aa ei hylätä. CHN-tulokset eivät eroa tilastollisesti merkittävästi fenyylialaniinistandardin CHN-pitoisuuksista luottamustasolla 95 %.

7 Johtopäätökset

Elementar Vario MAX CHN -analysointilaitteeseen otettua Eurofins Labtium Oy:n käyttöön, sekä validoitua mittaamaan Labtiumin 2.2.2.820L-menetelmän mukaisesti mustalipeänäytteitä luotettavasti riittävällä tarkkuudella opinnäytetyön suunnitelmien mukaisesti.

Hiilipitoisuuden määrittäminen onnistuu laitteen menetelmällä erinomaisesti. Mustalipeän hiilipitoisuutta voidaan käyttää lämpöarvon korreloimiseen. Hiilen standardisuora kuvassa 9 oli lineaarinen 50–300 mg:n näytepunnitusten mitatulla alueella, jonka alue on riittävän laaja mustalipeän tarkan hiilipitoisuuden määrittämiseksi. Hiilen raportoinnin määritysrajaksi asetettiin 170 mg:n näytepunnituksella 0,6 m-%, joka on riittävä tarkan hiilipitoisuuden tarkkaan määrittämiseen mustalipeästä. Hiilen määritysrajan mitausepävarmuudeksi laskettiin 1,8 %.

Menetelmällä mustalipeänäytteistä vedyn määrittäminen onnistuu laitteella menetelmän mukaisesti erinomaisesti, mikä on tärkeää mustalipeän lämpöarvon määrittämisen kannalta. Vedyn standardisuora kuvassa 10 oli lineaarinen mitatulla 50–300 mg:n näytepunnitusten alueella, ja se on riittävän laaja vetypitoisuuden luotettavaan mittaukseen. 170 mg:n näytepunnituksella sen raportoinnin määritysrajaksi asetettiin 0,7 m-%, mikä on riittävä mustalipeän tarkan vetypitoisuuden määrittämiseen. Vedyn määritysrajan mitausepävarmuudeksi laskettiin 6,2 %.

Jotta vetypitoisuuden määrittämiseen voidaan taata korkean suorituskyky, laitteen pelkistysputken sisällöt on vaihdettava noin 150 analyysikerran jälkeen tai useammin jos

laitteella on ajettu runsaasti mustalipeänäytteitä, sillä ne rasittavat reaktioputkea enemmän. Lisäksi tuloksiin vaikuttaa kuivausputkien toimivuus sekä laitteen eri liittimien pitävyys ja niiden puhtaus.

Typpipitoisuuden määrittäminen laitteella menetelmän mustalipeästä mukaisesti onnistuu kohtalaisesti mutta riittävän tarkasti palvelemaan sen tarkoitusta. Syynä tähän on mustalipeänäytteiden alhainen typpipitoisuus. Mustalipeän typpipitoisuus jäi kuvassa 10 esitetyn typen standardikäyrän ulkopuolelle mutta kuvasta 17 voidaan nähdä, että typpeä yli 1 m-%:n sisältävien näytteiden RSD oli noin 3 %:n luokkaa. 170 mg:n näytepunituksella typpipitoisuuden määritysrajaksi raportoinnin asetettiin 0,1 m-%, jonka mittausepävarmuudeksi laskettiin korkea tulos 38 %. Pienempää määritysrajaa käytettäessä mittausepävarmuus kasvaa noin 1,6 % ja suuremmalla se pienenee noin 1,2 %.

Mustalipeiden alhaisen typpipitoisuuden tarkkaan kvantitoimiseen on käytettävä muuta määritysmenetelmää, kuten Kjeldahl-menetelmää. Tästä syystä typpipitoisuuden alhainen tulos on limoitutettu raporteissa yleensä muodossa $< 0,1$ m-%, joka on riittävä, sillä mustalipeiden typpipitoisuutta käytetään suuntaa antavasti NO_x-päästöjen valvonnassa.

Lähteet

- 1 Torniainen, Jorma. Asiakkuuspäällikkö. Eurofins Labtium Oy. Espoo. Otaniemi. Haastattelu 29.3.2019.
- 2 Knowpulp. Verkkoaineisto. <http://www.knowpulp.com/suomi/demo/suomi/pulping/cooking/1_process/1_principle/fr_text.htm> Luettu 9.6.2019.
- 3 Jensen, Waldemar. 1977. Puukemia - Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja 1. 2. painos. Turku: Polytypos.
- 4 Tikka, Panu. 2008. Chemical Pulping Part 2, Recovery of Chemicals and Energy. Totally updated version. 2. painos. Jyväskylä: Gummerus Oy.
- 5 Vakkilainen, Esa. & Välimäki, Erkki. Effect of Lignin Separation to Black Liquor and Recovery Boiler Operation. Researchgate. Verkkoaineisto. Lokakuu 2009. Suomi. <https://www.researchgate.net/publication/267755667_Effect_of_Lignin_Separation_to_Black_Liquor_and_Recovery_Boiler_Operation> Luettu 9.6.2019.
- 6 Torniainen, Jorma. Asiakkuuspäällikkö. 2019. Sulfaattiprosessin kemikaalikierto. Eurofins Labtium Oy. Espoo. Otaniemi. Moniste.
- 7 Vario MAX CHN. Macro Elementar Analyzer. Toukokuu 2000. Elementar Analysensysteme GmbH. Saksa. Laitemanuaali.
- 8 UCL School of Pharmacy. CHN Elemental Microanalysis. Verkkoaineisto. <<https://www.ucl.ac.uk/pharmacy/facilities/research-services/chn-elemental-microanalysis>> Luettu 9.6.2019.
- 9 Myöhänen, Timo. 2016. 2.2.2.820L Hiilen, vedyn ja typen määrittäminen Elementar vario MAX CHN-analysaattorilla. 2. Versio.
- 10 Celnis. Elemental Analyser. Verkkoaineisto. <<https://www.celnis.com/equip.php?value=4>> Luettu 9.6.2019.
- 11 Hecker. Martina. 2019. Tuotepäällikkö. Elementar Analysensysteme GmbH. Saksa. Sähköpostitse 13.5.2019.
- 12 Slideshare. Here are the slides of the application training on the vario MAX N/CN cube. Syyskuu 2015. Verkkoaineisto. <https://www.slideshare.net/vera_sek01/here-are-the-slides-of-the-application-training-on-the-vario-max-ncn-cube> Luettu 9.6.2019.

- 13 ISO 10694:1995(E). Soil Quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis). 1. Versio. Sveitsi: International Organization for Standardization. 1995.
- 14 ISO 13878:1998(E). Soil Quality – Determination of total nitrogen content by dry combustion ("elementary analysis") 1. Versio. Sveitsi: International Organization for Standardization. 1998.
- 15 RS High Alumina Refractory. Alumina Ceramic Ball. Verkkoaineisto. <<https://highaluminarefractory.com/alumina-ceramic-ball/>> Luettu 9.6.2019.
- 16 A,N, Zagoruiko. V,V, Shinkarev. S,V, Vanag & G,A, Bukhtiyarova. Catalytic Processes and Catalysts for Production of Elemental Sulfur from Sulfur Containing Gases. Researchgate. Verkkoaineisto. 2010. Venäjä. 2. Versio. 4. Numero. <https://www.researchgate.net/publication/225663251_Catalytic_processes_and_catalysts_for_production_of_elemental_sulfur_from_sulfur-containing_gases> Luettu 9.6.2019.
- 17 SFS-EN 15407:2011 (E). Solid recovered fuels - Methods for the determination of carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) content. Suomen Standardisoimisliitto. Helsinki.
- 18 SFS-EN ISO 16948:2015 (E). Solid biofuels – Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. 1. Versio. Suomen Standardisoimisliitto. Helsinki.
- 19 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5. – 6. Painos. Helsinki: Edita Prima Oy.
- 20 Elementar. More than 110 years of Analytical Instrumentation. Vario MAX. Verkkoaineisto. <https://www.elementar.de/uploads/tx_templavoila/elementar-history-vario-max-chn-analyzer_01.jpg> Luettu 9.6.2019.
- 21 Erkki, Hiltunen. Linnéa, Linko. Sari, Hemminki. Margareta, Hägg. Eila, Järvenpää. Pertti, Saarinen. Seppo, Simonen & Petri, Kärhä. Laadukkaan mittaamisen perusteet. VTT. Metrologian neuvottelukunta. Verkkodokumentti. 2011. Suomi. <<https://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2011-J4.pdf>> Luettu 9.6.2019.
- 22 Caulcutt, Roland & Boddy, Richard. 1983. Statistics for Analytical Chemists. 1. Painos. Yhdistynyt kuningaskunta: J. W. Arrowsmith Ltd.
- 23 Myöhänen, Timo. 2013 820L Hiilen, vedyn ja typen määrittäminen Elementar vario MAX CHN -laitteella. Analyysimentetelmän 820L-K validointiraportti.
- 24 Koriseva, Eija. Lehtori. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Helsinki. Luento. Tammi-kuu 2019.

- 25 Wolframalpha. Verkkoaineisto. <https://www.wolframalpha.com/input/?i=InverseCDF%5BStudentTDistribution%5B%5B%2F%2Fmath%3A277%2F%2F%5D%5D%2Cx%5D+where+x+%3D+-+%5B%2F%2Fmath%3A0.05%2F%2F%5D*%5B%2F%2Fmath%3A0.5%2F%2F%5D%2B%5B%2F%2Fmath%3A1%2F%2F%5D> Luettu 1.9.2019.

CHN mittausalueen signaalit ja CHN massat

Paino (mg)	Signaali C (mV)	Signaali H (mV)	Signaali N (mV)	Massa C (mg)	Massa H (mg)	Massa N (mg)
50,4	57905	20567	32455	33,51	3,31	4,37
50,1	57591	20638	31819	33,32	3,32	4,28
100,1	113926	41537	64213	66,96	6,70	8,64
101,1	114878	42261	64606	67,53	6,82	8,70
150,0	168577	63068	95580	100,23	10,15	12,88
150,9	169629	63536	96320	100,88	10,22	12,98
199,5	221725	84341	126068	132,98	13,52	17,07
201,2	223558	84881	126615	134,12	13,61	17,15
251,2	276174	106315	153446	166,72	17,04	20,98
250,6	275517	105895	153883	166,31	16,97	21,05
301,0	328166	127142	143139	198,94	20,49	19,49
299,8	326615	126676	142285	197,98	20,42	19,37
350,4	378795	147644	130051	230,16	24,16	17,63
349,8	377842	147155	134079	229,57	24,07	18,20
400,5	428866	162615	125152	260,77	27,10	16,95
400,3	426726	155807	120738	259,46	25,73	16,33

Mittausalueen määrytyksestä taulukoidut signaalit ja niistä lasketut CHN massat.

Havainnointirajojen riippuvuus näytepunnituksesta

Paino (mg)	C LOD (m-%)	C 6S (m-%)	C LOQ (m-%)	H LOD (m-%)	H 6S (m-%)	H LOQ (m-%)	N LOD (m-%)	N 6S (m-%)	N LOQ (m-%)
50	0,693	1,197	1,870	0,947	1,617	2,509	0,126	0,240	0,391
100	0,346	0,599	0,935	0,474	0,808	1,255	0,063	0,120	0,196
150	0,231	0,399	0,623	0,316	0,539	0,836	0,042	0,080	0,130
200	0,173	0,299	0,468	0,237	0,404	0,627	0,031	0,060	0,098
250	0,139	0,239	0,374	0,189	0,323	0,502	0,025	0,048	0,078
300	0,115	0,200	0,312	0,158	0,269	0,418	0,021	0,040	0,065
350	0,099	0,171	0,267	0,135	0,231	0,358	0,018	0,034	0,056
400	0,087	0,150	0,234	0,118	0,202	0,314	0,016	0,030	0,049
450	0,077	0,133	0,208	0,105	0,180	0,279	0,014	0,027	0,043
500	0,069	0,120	0,187	0,095	0,162	0,251	0,013	0,024	0,039
550	0,063	0,109	0,170	0,086	0,147	0,228	0,011	0,022	0,036
600	0,058	0,100	0,156	0,079	0,135	0,209	0,010	0,020	0,033
650	0,053	0,092	0,144	0,073	0,124	0,193	0,010	0,018	0,030
700	0,049	0,086	0,134	0,068	0,115	0,179	0,009	0,017	0,028
750	0,046	0,080	0,125	0,063	0,108	0,167	0,008	0,016	0,026
800	0,043	0,075	0,117	0,059	0,101	0,157	0,008	0,015	0,024
850	0,041	0,070	0,110	0,056	0,095	0,148	0,007	0,014	0,023
900	0,038	0,067	0,104	0,053	0,090	0,139	0,007	0,013	0,022
950	0,036	0,063	0,098	0,050	0,085	0,132	0,007	0,013	0,021
1000	0,035	0,060	0,094	0,047	0,081	0,125	0,006	0,012	0,020

Havainnointirajojen laskennasta taulukoidut CHN-pitoisuudet.

Vertailumateriaalien tulokset

Näyte	1. mittaus (m-%)	2. mittaus (m-%)	Keskiarvo (m-%)	keskihajonta	RSD (%)	Tunnettu pitoisuus (m-%)	Tunnetun heijonta (%)	Saanto-%	Ero (%)	Z-arvo
290-1	35,587	35,338	35,462	0,125	0,352	35,200	-	100,745	0,745	2,624
290-2	31,961	31,734	31,847	0,114	0,357	31,800	-	100,149	0,149	0,474
290-3	32,325	32,245	32,285	0,040	0,124	32,200	-	100,264	0,264	0,850
S19031000	34,455	34,896	34,675	0,220	0,636	34,445	0,335	100,668	0,668	2,302
S19031001	35,686	35,543	35,615	0,071	0,200	35,100	0,070	101,466	1,466	5,146
S19031002	35,449	35,335	35,392	0,057	0,160	34,935	0,105	101,308	1,308	4,569
S19031003	36,710	36,457	36,584	0,126	0,345	37,035	0,255	98,782	-1,218	-4,511
S19039116	31,610	31,635	31,622	0,013	0,040	32,200	-	98,206	-1,794	-5,778
S19039117	30,484	30,191	30,338	0,146	0,483	30,200	-	100,456	0,456	1,376
S19047369	33,801	33,656	33,729	0,072	0,215	34,165	0,295	98,723	-1,277	-4,365
S19047578	34,481	33,763	34,122	0,359	1,052	34,645	0,175	98,491	-1,509	-5,228
S19050194	32,219	32,346	32,283	0,063	0,196	32,520	0,080	99,270	-0,730	-2,372
							Keskisarvo (%)	99,88		

Hiilen taulukoidu tulokset vertailumateriaaleista.

Vertailumateriaalien tulokset

Näyte	1. mittaus (m-%)	2. mittaus (m-%)	Keskiarvo (m-%)	keskihajonta	RSD (%)	Tunnettu pitoisuus (m-%)	Tunnetun hajonta (%)	Saanto-%	Ero (%)	Z-arvo
290-1	4,077	4,115	4,096	0,019	0,465	3,900	-	105,030	5,030	1,962
290-2	3,452	3,410	3,431	0,021	0,613	3,400	-	100,905	0,905	0,308
290-3	3,525	3,513	3,519	0,006	0,170	3,300	-	106,624	6,624	2,186
S19031000	3,415	3,505	3,460	0,045	1,306	3,868	0,111	89,453	-10,547	-4,080
S19031001	3,749	3,766	3,757	0,008	0,226	3,820	0,006	98,376	-1,624	-0,620
S19031002	3,666	3,685	3,675	0,010	0,269	3,836	0,010	95,827	-4,173	-1,601
S19031003	3,929	3,917	3,923	0,006	0,152	3,769	0,013	104,094	4,094	1,543
S19039116	3,392	3,407	3,399	0,007	0,218	3,200	-	106,223	6,223	1,992
S19039117	3,707	3,754	3,730	0,024	0,640	3,100	-	120,337	20,337	6,304
S19047369	3,645	3,689	3,667	0,022	0,588	3,100	0,025	118,292	18,292	5,671
S19047578	3,733	3,759	3,746	0,013	0,340	3,518	0,006	106,494	6,494	2,284
S19050194	3,780	3,781	3,780	0,000	0,011	3,453	0,032	109,499	9,499	3,279
							Keskiarvo (%)	105,10		

Vedyn taulukoidut tulokset vertailumateriaaleista.

Vertailumateriaalien tulokset

Näyte	1. mittaus (m-%)	2. mittaus (m-%)	Keskianvo (m-%)	keskihajonta	RSD (%)	Tunnettu pitoisuus (m-%)	Tunnetun hajonta (%)	Saanto-%	Ero (%)	Z-arvo
290-1	0,035	0,037	0,036	0,001	2,706	0,042	-	87,610	-12,390	-0,051
290-2	0,021	0,024	0,022	0,002	6,850	0,031	-	73,644	-26,356	-0,080
290-3	0,037	0,021	0,029	0,008	26,824	0,029	-	100,881	0,881	0,003
S19031000	0,078	0,024	0,051	0,027	52,883	0,033	-	153,699	53,699	0,177
S19031001	0,025	0,016	0,021	0,005	22,705	0,036	0,006	57,143	-42,857	-0,154
S19031002	0,036	0,015	0,026	0,010	40,055	0,045	0,003	56,893	-43,107	-0,194
S19031003	0,025	0,023	0,024	0,001	4,635	0,058	0,004	41,093	-58,907	-0,342
S19047369	0,028	0,020	0,024	0,004	16,459	0,079	0,003	30,640	-69,360	-0,544
S19047578	0,024	0,021	0,023	0,002	6,597	0,040	0,008	57,124	-42,876	-0,172
S19050194	0,046	0,042	0,044	0,002	5,089	0,059	0,005	75,051	-24,949	-0,146
							Keskianvo (%)	73,38		

Typen taulukoidut tulokset vertailumateriaaleista.

Mittausalueen näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henri Pönkä

22.05.19 08:34

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Me- thod	Humi- dity [%]	C/N Ratio.	Content (#)	Peak- Area.	Blank- Value	Day factor	Commen
1	blank	100.00 mg	21.05.19 15:29	NuCu	Blank	0.00	12.36	N: 0.013 C: 0.165 H: 0.138	101 318 939	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
2	blank	100.00 mg	21.05.19 15:44	CuHu	Blank	0.00	0.000	N: 0.000 C: 0.049 H: 0.027	0 94 199	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
3	blank	100.00 mg	21.05.19 15:58	CuHu	Blank	0.00	0.000	N: 0.000 C: 0.041 H: 0.023	0 79 164	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
4	Fenyylialaniini	199.30 mg	21.05.19 16:20		150	0.00	7.720	N: 8.676 C: 66.97 H: 6.723	127582 222434 83555	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
5	Blank	100.00 mg	21.05.19 16:34	NuCuHu	Blank	0.00	0.292	N: 0.034 C: 0.010 H: 0.042	255 19 302	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
6	Phenylalanine	200.70 mg	21.05.19 16:56		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	128436 223862 84806	0 0 0	0.9775 0.9775 0.9903	
7	Phenylalanine	200.30 mg	21.05.19 17:17		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	126886 222959 84443	0 0 0	0.9879 0.9796 0.9926	
8	Phenylalanine	200.70 mg	21.05.19 17:39		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	127176 223138 84677	0 0 0	0.9875 0.9808 0.9918	
9	QCSOKEA	500.00 mg	21.05.19 17:53	CuHu	75	0.00	0.000	N: 0.000 C: 0.016 H: 0.012	0 159 450	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	Tyhjä up
10	Näyte 50A	50.400 mg	21.05.19 18:09		150	0.00	7.631	N: 8.535 C: 65.13 H: 6.514	32455 57905 20567	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
11	Näyte 50B	50.100 mg	21.05.19 18:25		150	0.00	7.741	N: 8.418 C: 65.16 H: 6.576	31819 57591 20638	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: 220519 Määrittäjätesti (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX superuser
Elementar Analysensysteme GmbH

VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN- Mode, N=, CH=, S. No.: 25093048

Page 1/3

Mittausalueen näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henri Pönkä

22.05.19 08:34

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Me- thod	Humi- dity [%]	C/N Ratio.	Content (#)	Peak- Area.	Blank- Value	Day factor	Commen
12	Näyte 100A	100.10 mg	21.05.19 18:43		150	0.00	7.707	N: 8.503 C: 65.53 H: 6.640	64213 113926 41537	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
13	Näyte 100B	101.10 mg	21.05.19 19:00		150	0.00	7.726	N: 8.470 C: 65.44 H: 6.689	64606 114878 42261	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
14	Näyte 150A	150.00 mg	21.05.19 19:20		150	0.00	7.742	N: 8.456 C: 65.47 H: 6.709	95580 168577 63068	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
15	Näyte 150B	150.90 mg	21.05.19 19:40		150	0.00	7.732	N: 8.471 C: 65.49 H: 6.718	96320 169629 63536	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
16	Näyte 200A	199.50 mg	21.05.19 20:01		150	0.00	7.750	N: 8.427 C: 65.31 H: 6.722	126068 221725 84341	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
17	Näyte 200B	201.20 mg	21.05.19 20:23		150	0.00	7.781	N: 8.393 C: 65.31 H: 6.708	126615 223558 84881	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
18	Näyte 250A	251.20 mg	21.05.19 20:46	ME0200 250		0.00	7.907	N: 8.224 C: 65.02 H: 6.726	153446 276174 106315	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
19	Näyte 250B	250.60 mg	21.05.19 21:10	ME0200 250		0.00	7.864	N: 8.268 C: 65.02 H: 6.715	153883 275517 105895	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
20	Näyte 300A	301.00 mg	21.05.19 21:36	CoHoME250		0.00	10.16	N: 6.375 C: 64.75 H: 6.752	143139 328166 127142	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
21	Näyte 300B	299.80 mg	21.05.19 22:01	CoHoME250		0.00	10.17	N: 6.360 C: 64.70 H: 6.753	142285 326615 126676	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
22	Näyte 350A	350.40 mg	21.05.19 22:30	CoHoME250		0.00	12.99	N: 4.955 C: 64.35 H: 6.838	130051 378795 147644	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: 220519 Määrittysrajatesti (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX superuser
Elementar Analysensysteme GmbH

VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN-Mode, N=6, CH=1, S. No.: 25093048

Page 2/3

Mittausalueen näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henri Pönkä

22.05.19 08:34

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Method	Humidity [%]	C/N Ratio	Content (#)	Peak-Area	Blank-Value	Day factor	Commen
23	Näyte 350B	349.80 mg	21.05.19 22:58	CoHoME250		0.00	12.55	N: 5.123 C: 64.30 H: 6.823	134079 377842 147155	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
24	Näyte 400A	400.50 mg	21.05.19 23:28	CoHoME250		0.00	15.31	N: 4.166 C: 63.79 H: 6.711	125152 428866 162615	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
25	Näyte 400B	400.30 mg	21.05.19 23:59	CoHoME250		0.00	15.81	N: 4.017 C: 63.50 H: 6.374	120738 426726 155807	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	
26	QCCKEKA	500.00 mg	22.05.19 00:15	NuCuHu 75		0.00	54.13	N: 0.001 C: 0.051 H: 0.006	36 499 236	0 0 0	0.9843 0.9793 0.9916	

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: 220519 Määritysrajatesti (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX superuser
Elementar Analysensysteme GmbH VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN- Mode, N=5, CH=1, S. No.: 25093048

Page 3/3

Toteamis- ja määrittärajatesten näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henri Pönkä

07.06.19 15:17

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Me- thod	Humi- dity [%]	C/N Ratio.	Content (#)	Peak- Area.	Blank- Value	Day factor	Commen
1	blank	100.00 mg	05.04.19 09:34	ME0002	Blank	0.00	0.925	N: 2.052 C: 1.898 H: 0.534	15254 3449 3403	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
2	blank	100.00 mg	05.04.19 09:48	CuHu	Blank	0.00	0.000	N: 0.000 C: 0.033 H: 0.043	0 63 310	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
3	blank	100.00 mg	05.04.19 10:03	NuCuHu	Blank	0.00	4.441	N: 0.005 C: 0.022 H: 0.023	38 43 170	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
4	Fenyylialaniini	199.20 mg	05.04.19 10:24		150	0.00	7.721	N: 8.682 C: 67.03 H: 6.347	127607 222510 78778	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
5	Phenylalanine	200.20 mg	05.04.19 10:46		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	127106 223011 80629	0 0 0	0.9856 0.9789 1.0385	
6	Phenylalanine	201.10 mg	05.04.19 11:07		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	127713 224343 80980	0 0 0	0.9852 0.9773 1.0387	
7	Phenylalanine	201.50 mg	05.04.19 11:29		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	127853 224570 81048	0 0 0	0.9861 0.9782 1.0399	
8	Blank	100.00 mg	05.04.19 11:44	CuHu	Blank	0.00	0.000	N: 0.000 C: 0.005 H: 0.028	0 10 196	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
9	QCCKEA	500.00 mg	05.04.19 11:58	NuCuHu	75	0.00	5.104	N: 0.002 C: 0.008 H: 0.007	58 76 228	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
10	QCCKEA	500.00 mg	05.04.19 12:12	NuCuHu	75	0.00	10.54	N: 0.001 C: 0.009 H: 0.006	34 92 203	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
11	QCCKEA	500.00 mg	05.04.19 12:26	NuCuHu	75	0.00	6.866	N: 0.002 C: 0.011 H: 0.005	59 104 164	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: 05042019 Toteamis- ja määrittärajat (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX superuser
Elementar Analysensysteme GmbH VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN- Mode, N=s, CH=i, S. No.: 25093048

Page 1/3

Toteamis- ja määrittärajatesten näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henri Pönkä

07.06.19 15:17

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Method	Humidity [%]	C/N Ratio.	Content (#)	Peak-Area.	Blank-Value	Day factor	Commen
12	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 12:41	NuCuHu	75	0.00	2.938	N: 0.003 C: 0.009 H: 0.004	114 86 138	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
13	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 12:55	NuCuHu	75	0.00	2.324	N: 0.003 C: 0.008 H: 0.004	124 74 133	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
14	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 13:09	CuHu	75	0.00	0.000	N: 0.000 C: 0.006 H: 0.003	0 61 108	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
15	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 13:23	NuCuHu	75	0.00	7.980	N: 0.001 C: 0.009 H: 0.003	41 84 104	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
16	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 13:38	NuCuHu	75	0.00	8.829	N: 0.001 C: 0.007 H: 0.003	30 68 102	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
17	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 13:52	NuCuHu	75	0.00	86.99	N: 0.000 C: 0.007 H: 0.003	3 67 96	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
18	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 14:06	NuCuHu	75	0.00	8.106	N: 0.001 C: 0.008 H: 0.003	37 77 102	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
19	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 14:20	NuCuHu	75	0.00	8.614	N: 0.001 C: 0.012 H: 0.004	52 115 125	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
20	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 14:35	NuCuHu	75	0.00	12.09	N: 0.001 C: 0.015 H: 0.004	48 149 149	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
21	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 14:49	NuCuHu	75	0.00	21.14	N: 0.001 C: 0.019 H: 0.005	35 190 183	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	
22	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 15:03	NuCuHu	75	0.00	17.35	N: 0.001 C: 0.020 H: 0.010	44 196 333	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: 05042019 Toteamis- ja määrittärajat (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX superuser
Elementar Analysensysteme GmbH VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN- Mode, N=s, CH=i, S. No.: 25093048

Page 2/3

Toteamis- ja määritysrajatestien näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henni Pönkä

07.06.19 15:17

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Me- thod	Humi- dity [%]	C/N Ratio.	Content (#)	Peak- Area.	Blank- Value	Day factor	Commen
23	QCSOKEA	500.00 mg	05.04.19 15:17	NuCuHu75		0.00	13.53	N: 0.001 C: 0.013 H: 0.004	38 132 137	0 0 0	0.9856 0.9781 1.0390	

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: 05042019 Toteamis -ja määritysrajat (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX superuser
Elementar Analysensysteme GmbH VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN- Mode, N=s, CH=i, S. No.: 25093048

Page 3/3

Tunnettujen mustalipeänäytteiden näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henri Pönkä

23.05.19 08:40

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Method	Humidity [%]	C/N Ratio	Content (#)	Peak-Area	Blank-Value	Day factor	Comment
1	blank	100.00 mg	22.05.19 10:54	Cu	Blank	0.00	3.569	N: 0.096 C: 0.344 H: 0.097	729 664 682	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
2	blank	100.00 mg	22.05.19 11:09	NuCuHu	Blank	0.00	1.677	N: 0.027 C: 0.046 H: 0.019	206 88 140	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
3	blank	100.00 mg	22.05.19 11:23	CuHu	Blank	0.00	0.000	N: 0.000 C: 0.043 H: 0.017	0 83 124	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
4	Fenyylialaniini	200.60 mg	22.05.19 11:45		150	0.00	7.724	N: 8.674 C: 66.99 H: 6.620	128355 223898 82803	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
5	Phenylalanine	201.50 mg	22.05.19 12:07		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	127282 224474 84130	0 0 0	0.9906 0.9786 1.0022	
6	Phenylalanine	200.90 mg	22.05.19 12:29		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	127343 224916 85765	0 0 0	0.9872 0.9737 0.9804	
7	Phenylalanine	200.10 mg	22.05.19 12:50		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	126432 222709 84239	0 0 0	0.9906 0.9798 0.9940	
8	290-1A	157.60 mg	22.05.19 13:08	Nu	150	10.21	945.8	N: 0.038 C: 35.90 H: 3.426	411 88975 41436	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
9	290-1B	152.30 mg	22.05.19 13:27	Nu	150	10.21	974.8	N: 0.037 C: 36.34 H: 3.578	390 87065 41342	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
10	290-2A	152.60 mg	22.05.19 13:44	Nu	150	10.19	806.7	N: 0.040 C: 32.16 H: 2.718	418 77436 34048	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
11	290-2B	157.50 mg	22.05.19 14:01	Nu	150	10.19	1242	N: 0.026 C: 32.26 H: 2.748	281 80104 35404	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: 230519 Tunnettuja mustalipeänäytteitä (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX superuser
Elementar Analysensysteme GmbH VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN- Mode, N=5, CH=1, S. No.: 25093048

Page 1/3

Tunnettujen mustalipeänäytteiden näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henri Pönkä

23.05.19 08:40

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Method	Humidity [%]	C/N Ratio.	Content (#)	Peak-Area.	Blank-Value	Day factor	Comment
12	290-3A	151.60 mg	22.05.19 14:18	Nu	150	8.56	1732	N: 0.019 C: 32.34 H: 3.005	198 78726 35014	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
13	290-3B	153.50 mg	22.05.19 14:36	Nu	150	8.56	769.3	N: 0.042 C: 32.31 H: 3.056	451 79622 35900	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
14	QCSOKEA	500.00 mg	22.05.19 14:50	NuCu	75	0.00	13.37	N: 0.003 C: 0.044 H: 0.020	125 431 716	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	Tyhjä up
15	S19031000A	152.20 mg	22.05.19 15:08		150	9.99	444.3	N: 0.078 C: 34.45 H: 3.415	810 82800 39757	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
16	S19031000B	167.10 mg	22.05.19 15:27	Nu	150	9.99	1460	N: 0.024 C: 34.90 H: 3.505	275 91842 44509	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
17	S19031001A	153.10 mg	22.05.19 15:44	Nu	150	9.02	1414	N: 0.025 C: 35.69 H: 3.749	269 87092 42190	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
18	S19031001B	154.50 mg	22.05.19 16:02	Nu	150	9.02	2235	N: 0.016 C: 35.54 H: 3.766	171 87527 42726	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
19	S19031002A	153.70 mg	22.05.19 16:20	Nu	150	10.35	988.6	N: 0.036 C: 35.45 H: 3.666	378 85617 42577	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
20	S19031002B	155.80 mg	22.05.19 16:39	Nu	150	10.35	2302	N: 0.015 C: 35.34 H: 3.685	164 86488 43333	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
21	S19031116A	154.70 mg	22.05.19 16:56	Nu	150	6.56	2056	N: 0.015 C: 31.61 H: 3.392	170 80211 37653	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
22	S19031116B	154.00 mg	22.05.19 17:14	Nu	150	6.56	1410	N: 0.022 C: 31.63 H: 3.407	247 79918 37616	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: 230519 Tunnettuja mustalipeänäytteitä (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX_superuser
Elementar Analysensysteme GmbH VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN-Mode, N=, CH=, S. No.: 25093048

Page 2/3

Tunnettujen mustalipeänäytteiden näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henri Pönkä

23.05.19 08:40

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Me- thod	Humi- dity [%]	C/N Ratio.	Content (#)	Peak- Area.	Blank- Value	Day factor	Commen
23	S19031117A	158.70 mg	22.05.19 17:31	Nu	150	5.40	1389	N: 0.022 C: 30.48 H: 3.707	252 80337 40694	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	
24	S19031117B	161.70 mg	22.05.19 17:50	Nu	150	5.40	1333	N: 0.023 C: 30.19 H: 3.754	265 81053 41922	0 0 0	0.9895 0.9774 0.9922	

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: 230519 Tunnettuja mustalipeänäytteitä (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX superuser
Elementar Analysensysteme GmbH VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN- Mode, N=s, CH=i, S. No.: 25093048

Page 3/3

Tunnettujen mustalipeänäytteiden näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henri Pönkä

29.05.19 11:05

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Me- thod	Humi- dity [%]	C/N Ratio.	Content (#)	Peak- Area.	Blank- Value	Day factor	Commen
1	blank	100.00 mg	28.05.19 09:52	CuME00Blank		0.00	0.485	N: 0.776 C: 0.376 H: 0.222	5775 725 1458	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
2	blank	100.00 mg	28.05.19 10:07	NuCuHu Blank		0.00	2.822	N: 0.012 C: 0.033 H: 0.019	89 64 135	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
3	blank	100.00 mg	28.05.19 10:21	NuCuHu Blank		0.00	1.223	N: 0.024 C: 0.030 H: 0.016	183 57 117	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
4	Fenyylialaniini	200.00 mg	28.05.19 10:43		150	0.00	7.732	N: 8.701 C: 67.27 H: 6.759	128371 224158 84294	0 0 0	1.0000 1.0000 1.0000	
5	Phenylalanine	200.10 mg	28.05.19 11:05		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	126832 223906 84389	0 0 0	0.9873 0.9744 0.9922	
6	Phenylalanine	201.70 mg	28.05.19 11:27		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	127315 225472 84931	0 0 0	0.9913 0.9751 0.9938	
7	Phenylalanine	200.10 mg	28.05.19 11:49		150	0.00	7.717	N: 8.480 C: 65.44 H: 6.710	126364 223699 84420	0 0 0	0.9911 0.9753 0.9919	
8	QCSOKEA	500.00 mg	28.05.19 12:04	CuHu	75	0.00	0.000	N: 0.000 C: 0.013 H: 0.005	0 129 192	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
9	S19-19053715A	162.60 mg	28.05.19 12:22		150	5.22	152.9	N: 0.222 C: 33.88 H: 4.235	2576 91597 46644	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	S19-162I
10	S19-19053715B	166.20 mg	28.05.19 12:40		150	5.22	284.6	N: 0.119 C: 33.95 H: 4.258	1423 93787 47910	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	S19-162I
11	S19-19053716A	163.20 mg	28.05.19 12:58		150	4.73	272.5	N: 0.124 C: 33.73 H: 4.233	1457 92011 46452	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	S19-162I

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: S19-16209 + muita tunnettuja mustalipeitä (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX superuser
Elementar Analysensysteme GmbH VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN- Mode, N=s, CH=i, S. No.: 25093048

Page 1/3

Tunnettujen mustalipeänäytteiden näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henri Pönkä

29.05.19 11:05

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Me- thod	Humi- dity [%]	C/N Ratio.	Content (#)	Peak- Area.	Blank- Value	Day factor	Commen
12	S19-19053716B	167.90 mg	28.05.19 13:17		150	4.73	235.7	N: 0.143 C: 33.82 H: 4.267	1735 94821 48143	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	S19-1621
13	290-1A	163.20 mg	28.05.19 13:35	Nu	150	8.95	1006	N: 0.035 C: 35.59 H: 4.077	402 92750 47972	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
14	290-1B	164.60 mg	28.05.19 13:54	Nu	150	8.95	946.3	N: 0.037 C: 35.34 H: 4.115	428 92886 48744	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
15	290-2A	164.00 mg	28.05.19 14:12	Nu	150	9.30	1528	N: 0.021 C: 31.96 H: 3.452	238 83588 42635	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
16	290-2B	167.00 mg	28.05.19 14:30	Nu	150	9.30	1322	N: 0.024 C: 31.73 H: 3.410	278 84491 43018	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
17	290-3A	163.30 mg	28.05.19 14:49	Nu	150	8.08	877.3	N: 0.037 C: 32.32 H: 3.525	423 85278 42176	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
18	290-3B	166.60 mg	28.05.19 15:07	Nu	150	8.08	1517	N: 0.021 C: 32.24 H: 3.513	249 86751 42916	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
19	S19031003A	164.00 mg	28.05.19 15:25	Nu	150	11.44	1472	N: 0.025 C: 36.71 H: 3.929	277 93496 48659	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
20	S19031003B	163.70 mg	28.05.19 15:44	Nu	150	11.44	1604	N: 0.023 C: 36.46 H: 3.917	252 92702 48461	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
21	S19047369A	165.00 mg	28.05.19 16:02	Nu	150	6.36	1207	N: 0.028 C: 33.80 H: 3.645	331 91629 42438	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
22	S19047369B	164.00 mg	28.05.19 16:21	Nu	150	6.36	1675	N: 0.020 C: 33.66 H: 3.689	236 90706 42595	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: S19-16209 + muita tunnettuja mustalipeitä (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX superuser
Elementar Analysensysteme GmbH VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN- Mode, N=, CH=i, S. No.: 25093048

Page 2/3

Tunnettujen mustalipeänäytteiden näytesarja

CHN Validointi
Eurofins Labtium Oy
Henri Pönkä

29.05.19 11:05

No.	Name	Wgh. Vol.	Date/Time	Info	Me- thod	Humi- dity [%]	C/N Ratio.	Content (#)	Peak- Area.	Blank- Value	Day factor	Commer
23	S19047578A	168.70 mg	28.05.19 16:39	Nu	150	6.44	1416	N: 0.024 C: 34.48 H: 3.733	294 95386 44327	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
24	S19047578B	168.30 mg	28.05.19 16:58	Nu	150	6.44	1582	N: 0.021 C: 33.76 H: 3.759	257 93232 44473	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
25	S19050194A	164.10 mg	28.05.19 17:16	Nu	150	6.74	701.1	N: 0.046 C: 32.35 H: 3.780	540 86958 43790	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
26	S19050194B	164.20 mg	28.05.19 17:35	Nu	150	6.74	773.2	N: 0.042 C: 32.22 H: 3.781	488 86677 43825	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	
27	QCSOKEA	500.00 mg	28.05.19 17:49	CuHu	75	0.00	0.000	N: 0.000 C: 0.047 H: 0.015	0 467 530	0 0 0	0.9899 0.9749 0.9926	

Caption (#): [%] if weight-in quantity in [mg], [mg/L] if volume in [mL]

Document: S19-16209 + muita tunnettuja mustalipeitä (varioMAX), Name: eassuperuser, Access: varioMAX superuser
Elementar Analysensysteme GmbH VarioMAX V7.3.9 16. Sep. 16, CHN- Mode, N=s, CH=i, S. No.: 25093048

Page 3/3