



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Jenna Nurminen

Uusiutuvan dieselin bio-osuusmääritys nestetuikelaskentamenetelmällä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

2.10.2020

| | |
|--|--|
| Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika | Jenna Nurminen Uusiutuvan dieselin bio-osuusmäärittäminen nestetuikelaskenta- menetelmällä 45 sivua + 7 liitettä 2.10.2020 |
| Tutkinto | laboratorioanalyttikko (AMK) |
| Tutkinto-ohjelma | laboratorioanalytiikka |
| Ohjaajat | tutkija Antto Pesonen lehtori Mia Ruismäki |
| <p>Ilmaston lämpenemisen myötä kestävien ja uusiutuvien energiamuotojen tuottamisen ja käytön tärkeys korostuu, joten öljyteollisuus on siirtynyt luomaan puhtaita ja kestäviä ratkaisuja hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi. Globaalisti merkittävä öljynjalostusyhtiö Neste Oyj, tuottaa uusiutuvaa dieseliä, jonka avulla on saatu vähennettyä kasvihuonepäästöjä. Opinnäytetyön tarkoituksena oli laajentaa aikaisemmin suoritettua validointia menetelmälle DIN 51637:2015-04, joka kuvaa uusiutuvan dieselin bio-osuusmäärittäksen suoralla nestetuikelaskentamenetelmällä. Validointi tehtiin alusta alkaen uudelleen 0–100 m-% uusiutuvaa dieseliä sisältäville näytteille. Työn käytännön osuus tehtiin Neste Oyj:n laboratoriossa Porvoossa.</p> <p>Mittauksia varten valmistettiin kolmesta eri pitoisuudesta näytettä välillä 0–100 m-% uusiutuvaa dieseliä sekoitettuna fossiiliseen dieseliin. Näytteisiin lisättiin nestetuikekoktailia suhteessa 1:1, ja niiden bio-osuus mitattiin nestetuikelaskurilla. Referenssimittauksina käytettiin kahden ulkoisen kiihdytinmassaspektrometrilaboratorion tuloksia samoista näytteistä, joita mitattiin nestetuikelaskurilla Porvoossa. Validoinnissa tarkasteltiin menetelmän lineaarisuutta, toteamis- ja määrittämisrajoja, mittaustarkkuutta ja laajennettua mittausepävarmuutta. Toteamis- ja määrittämisrajoja tarkasteltiin kolmella eri tavalla, nollanäytteen vaihtelun, regressiosuoran ja pienten pitoisuuksien avulla. Laajennettu mittausepävarmuus määritettiin SYKE:n MUKit-ohjelmalla.</p> <p>Menetelmän todettiin soveltuvan uusiutuvan dieselin bio-osuuden mittaamiseen alueella 0–100 m-% ja olevan lineaarinen koko mittausalueella. Määrittämisrajaksi saatiin 1,8 m-% ja toteamisrajaksi 0,6 m-%. MUKit-ohjelmalla laskettu laajennettu mittausepävarmuus oli 2–22,2 m-% alueella 2 m-% luottamustasolla 95 %, ja sitä suuremmilla pitoisuuksilla 100 m-%:iin asti epävarmuus oli 5 % luottamustasolla 95 %.</p> | |
| Avainsanat | radiohiili, nestetuikelaskuri, uusiutuva diesel, bio-osuus, validointi |

| | |
|---|--|
| Author Title | Jenna Nurminen Biogenic Content Measurement of Renewable Diesel With Liquid Scintillation Counting. |
| Number of Pages Date | 45 pages + 7 appendices 2 October 2020 |
| Degree | Bachelor of Laboratory Services |
| Degree Programme | Laboratory Sciences |
| Instructors | Antto Pesonen, Researcher Mia Ruismäki, Senior Lecturer |
| <p>As global warming is increasing, the importance of producing and using renewable forms of energy has become more significant. Therefore, the oil industry has proceeded to create clean and sustainable solutions in reducing carbon dioxide emissions. Neste Oyj, a globally significant oil refining company, produces renewable diesel, which has played an important role in reducing greenhouse gas emissions. The purpose of this thesis was to expand a previously performed validation of the method DIN 51637:2015-04, which concerns the measurement of biogenic content of renewable diesel by the direct liquid scintillation counting. The validation was performed from the beginning for samples containing 0–100 wt-% renewable diesel. The practical part of the thesis was done in Neste Corporation's laboratory in Porvoo.</p> <p>Thirteen samples of different concentrations between 0 and 100 wt-% renewable diesel were prepared by mixing renewable diesel and fossil fuel. Liquid scintillation cocktail was added to each sample in ratio 1:1, and sample's biogenic content was measured with a liquid scintillation counter. The results of two external accelerator mass spectrometry laboratories on the same samples measured with the liquid scintillation counter in Porvoo were used as reference measurements. The validation parameters were the linearity of the method, the limits of detection and quantitation, the measurement accuracy, and the extended measurement uncertainty. The limits of detection and quantitation were examined by using three different methods, using blank variation, regression line, and low concentrations. The expanded measurement uncertainty was determined with SYKE's MUKIT program.</p> <p>The method was determined to be suitable for biogenic content measurements of renewable diesel in the range of 0–100 wt-% and to be linear throughout the measurement range. The limit of quantitation was 1.8 wt-% and the limit of detection was 0.6 wt-%. The expanded measurement uncertainty calculated with the MUKIT program in the range of 2–22.2 wt-% was 2 wt-% and at higher concentrations up to 100 wt-% the uncertainty was 5 % at 95 % confidence level.</p> | |
| Keywords | radiocarbon, liquid scintillation counter, renewable diesel, biogenic content, validation |

Sisällys

Lyhenteet

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Johdanto | 1 |
| 2 | Teoria | 2 |
| 2.1 | Radiohiili | 2 |
| 2.1.1 | Radioaktiivisen hiilen hajoaminen | 3 |
| 2.1.2 | Radiohiili ilmakehässä | 4 |
| 2.2 | Bio-osuuden määrittäminen | 5 |
| 2.2.1 | Nestetuikelaskuri | 6 |
| 2.2.2 | Kiihdytinmassaspektrometria | 9 |
| 2.2.3 | Muut menetelmät | 11 |
| 3 | Validointiparametrit | 13 |
| 3.1 | Lineaarisuus | 14 |
| 3.2 | Toteamis- ja määritysrajat | 14 |
| 3.2.1 | Nollanäytteen vaihtelu | 15 |
| 3.2.2 | Regressiosuora | 15 |
| 3.2.3 | Pienet pitoisuudet | 16 |
| 3.3 | Mittauksen tarkkuus | 17 |
| 3.4 | Laajennettu mittausepävarmuus | 18 |
| 4 | Työn toteutus | 20 |
| 4.1 | Laitteet ja reagenssit | 20 |
| 4.2 | Standardien ja näytteiden valmistus | 21 |
| 4.3 | Näytteiden mittaaminen | 22 |
| 5 | Tulokset ja tulosten tarkastelu | 25 |
| 5.1 | Lineaarisuuden tarkastelu | 25 |
| 5.2 | Toteamis- ja määritysrajojen tarkastelu | 28 |
| 5.2.1 | Nollanäytteen vaihtelun tarkastelu | 29 |
| 5.2.2 | Regressiosuoran tarkastelu | 29 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.2.3 | Pienten pitoisuuksien tarkastelu | 30 |
| 5.3 | Mittaustarkkuuden tarkastelu | 33 |
| 5.4 | Laajennettu mittausepävarmuus MUKit-ohjelmalla | 35 |
| 6 | Yhteenveto | 38 |
| | Lähteet | 42 |
| | Liitteet | |
| | Liite 1. Dieselnäytteiden valmistus punnitsemalla | |
| | Liite 2. Nollanäytteiden tulokset | |
| | Liite 3. Lineaarisuuden tulokset | |
| | Liite 4. Pienten pitoisuuksien tulokset | |
| | Liite 5. Referenssilaboratorioiden tulokset | |
| | Liite 6. MUKit-raportti 2–22,2 m-% | |
| | Liite 7. MUKit-raportti 22,2–100 m-% | |

Lyhenteet

| | |
|--------|---|
| AMS | Accelerator Mass Spectrometry. Kiihdytinmassaspektrometria. |
| CPM | Counts per minute. Tuikahdusten määrä minuutissa. |
| DPM | Disintegrations per minute. Hajoamistapahtumien määrä minuutissa. |
| ECR | Electron Cyclotron Resonance. Elektroni-syklotroni-resonanssi. |
| HEFA | Hydroprocessed Esters and Fatty Acids. Vetykäsittelyt esterit ja rasvahapot. |
| HVO | Hydrotreated Vegetable Oil. Vetykäsittely kasviöljy. |
| LOD | Limit of Detection. Toteamisraja. |
| LOQ | Limit of Quantitation. Määrittäysraja. |
| LSC | Liquid Scintillation Counter. Nestetuikelaskuri. |
| m-% | Massaprosentti. Percentage by weight. |
| NEXBTL | Next Generation Biomass to Liquid. Uuden sukupolven biomassasta nesteksi. |
| PIMS | Positive Ion Mass Spectrometry. Positiivi-ionimassaspektrometria. |
| pMC | Percent modern carbon. Prosenttia modernia hiiltä. |
| RST | Reverse Spectral Transform. Käänteinen spektrin muunnos. |
| SCAR | Saturated-Absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy. Laserspektroskopiaan perustuva radiohiilimenetelmä. |

| | |
|-------|--|
| SNR | Signal-to-noise ratio. Signaalin ja kohinan suhde. |
| SSAMS | Singel-Staged Accelerator Mass Spectrometry. Yksitasoinen kiihdytin massaspektrometria. |
| tSIE | Special Index of the Transformed External Standards Spectrum. Ulkoisen standardin spektrin vaimennusparametri. |

1 Johdanto

Ilmaston lämpeneminen on tällä hetkellä yksi merkittävimmistä maailmanlaajuisista kriiseistä. Maapallon ilmakehässä olevat lämmön karkaamista estävät kaasut ovat ihmisten toiminnan vaikutuksesta lisääntyneet huomattavasti, mikä vaikuttaa koko ajan kasvavalla vauhdilla luontoon ja sitä kautta myös ihmisiin. Merkittävin kasvihuonekaasu hiilidioksidi kiertää maapallolla jatkuvasti, mutta ihmisen vaikutuksesta sen määrä on lisääntynyt niin paljon, ettei ”hiilinieluina” toimivien valtamerten, kasvillisuuden ja maaperän kapasiteetti riitä sitomaan kaikkea hiiltä. Tämän takia suuri osa hiilestä jää ilmakehään ilmaston lämpenemistä edistäväksi kaasuksi. Ilmastonmuutoksen myötä kestävien ja uusiutuvien energiamuotojen tuottamisen ja käytön tärkeys korostuu. [1.]

Öljyteollisuus on siirtynyt luomaan puhtaita ja kestäviä ratkaisuja hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi. Yksi globaalisti merkittävimmistä uusiutuvien- ja kiertotalousratkaisujen tuottaja on vuonna 1948 perustettu Neste Oyj [2]. Yritys tuottaa muun muassa uusiutuvaa dieseliä (Neste MY uusiutuva diesel™), jolla saatiin vähennettyä kasvihuonepäästöjä 9,6 miljoonalla tonnilla vuonna 2019 [3]. Neste MY uusiutuva diesel™ perustuu Nesteen kehittämään NEXBTL (Next Generation Biomass to Liquid) -teknologiaan, jonka ansiosta dieseliä voidaan valmistaa kokonaan uusiutuvista raaka-aineista, kuten kasviöljyistä ja jäterasvoista. Raaka-aineet käsitellään vedyllä, jolloin kasviöljyjen triglyseridimolekyyleistä poistuu happi ja triglyseridi hajoaa kolmeksi erilliseksi ketjuksi. Prosessissa muodostuu hiilivetyjä, jotka vastaavat ominaisuuksiltaan olemassa olevia dieselöljyn rakenneosia. Muodostuneet hiilivedyt ovat suoraketjuisia ja parafiinisia, eikä niissä ole aromaatteja, happea tai rikkiä. Reaktiotuotteista käytetään yleisesti lyhennettä HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) tai HEFA (Hydroprocessed Esters and Fatty Acids). [4.]

Opinnäytetyön tarkoituksena oli laajentaa vuonna 2018 tehtyä validointia menetelmälle DIN 51637:2015-04 [5.] (Liquid petroleum products – Determination of the bio-based hydrocarbon content in diesel fuels and middle distillates using liquid scintillation method). Menetelmä kuvaa uusiutuvan dieselin bio-osuusmäärityksen suoralla nestetuikelaskentamenetelmällä. Vuonna 2018 tehty validointi käsittää bio-osuudet ainoastaan 45 massaprosenttiin asti, jolloin sitä suuremmille bio-osuuspitoisuuksille ei ole olemassa analyttisesti varmistettua menetelmää. Vuoden 2018 validointi ei kata muun muassa täysin fossiilivapaata Neste MY uusiutuvaa dieseliä™, joka on aktiivisesti myyty Nesteen

tuote. Tämän työn tavoitteena oli laajentaa aikaisemmin tehty validointi 100 massaprosenttiin asti, sekä kerätä enemmän mittausdataa, jotta saataisiin luotettavampia tuloksia. Menetelmän soveltuvuutta tarkasteltiin lineaarisuuden, toteamis- ja määritysrajojen sekä laajennetun mittausepävarmuuden avulla. Opinnäytetyön käytännön osuus suoritettiin Neste Oyj:n laadunvalvontalaboratoriossa Porvoossa. [6.]

2 Teoria

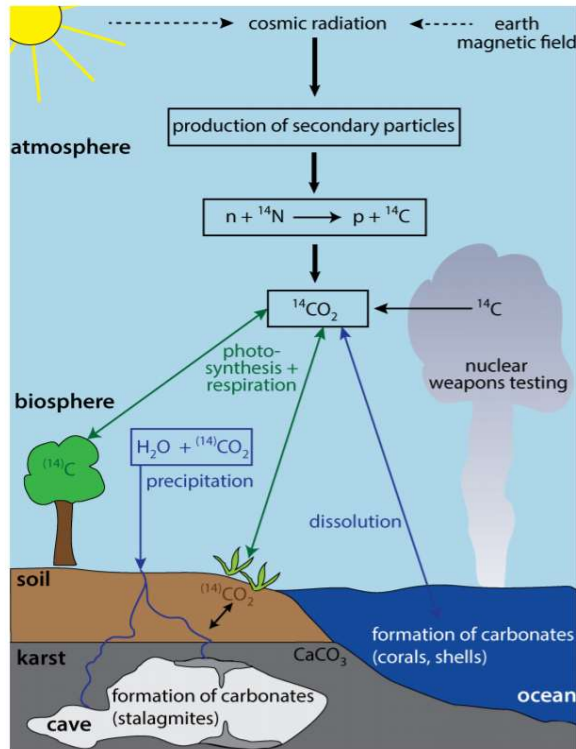
2.1 Radiohiili

Radiohiili (^{14}C) on maapallolla esiintyvä hiilen radioaktiivinen isotooppi, jonka puoliintumisaika on noin 5 700 vuotta. Radiohiilen, ja erityisesti sen hajoamisen, avulla voidaan määrittää bio-osuutta. Luonnollinen radiohiili on suurimmaksi osaksi lähtöisin yläilmakehästä, kun kosminen säteily on vuorovaikutuksessa ilmakehän kaasupartikkeleiden kanssa. Kosmisen säteilyn lähteitä ovat muun muassa aurinko sekä linnunradan sisäiset ja ulkoiset kappaleet. Radiohiiltä on muodostunut merkittävät määrät myös ihmisen vaikutuksesta ydinkokeiden ja ydinvoimaloiden kautta. Bio-osuusmäärittämisä voidaan tehdä mittaamalla radiohiilen pitoisuutta näytteessä. [7, s. 34–35.]

Radiohiili syntyy, kun ilmakehän kaasuihin useasti törmäävät kosmiset neutronit reagoivat ilmakehän typen stabiilin isotoopin (^{14}N) kanssa. Reaktiosta syntyy radiohiili (^{14}C) ja protoni kaavan 1 mukaisesti. [8, s. 29–30.]



Radiohiili hapettuu edelleen hiilidioksidiksi ($^{14}\text{CO}_2$), ja liittyy osaksi maapalloa kiertävää hiiltä kasvien fotosynteesin seurauksena [8, s. 30]. Hiili sitoutuu ravintoketjuun, mutta vapautuu takaisin ilmakehään, maaperään tai vesistöihin muun muassa kasvien ja eläinten soluhengityksessä ja kuolleiden eliöiden maatuessa [1]. Hiilen kiertokulku maapallolla on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Radiohiili syntyy ilmakehässä kosmisen säteilyn vaikutuksesta. Se sitoutuu biosfääriin fotosynteesin avulla ja meriin liukenemalla. [9, s. 2.]

Radiohiilen puoliintumisaika on 5 730 vuotta, joten tämän jakson aikana puolet hiiltä sisältävän materian radioaktiivisesta hiilestä on palautunut takaisin typeksi [10, s. 1–2]. Miljoonia vuosia maaperässä olleiden fossiilisten luonnonvarojen radiohiili on käytännössä kokonaan hajonnut, joten fossiilisesta polttoaineesta ei bio-osuusmittauksissa enää havaita radiohiiltä. Uusiutuvassa polttoaineessa, joka valmistetaan muun muassa kasviöljyistä, puolestaan voidaan havaita siinä vielä jäljellä olevaa radiohiiltä.

2.1.1 Radioaktiivisen hiilen hajoaminen

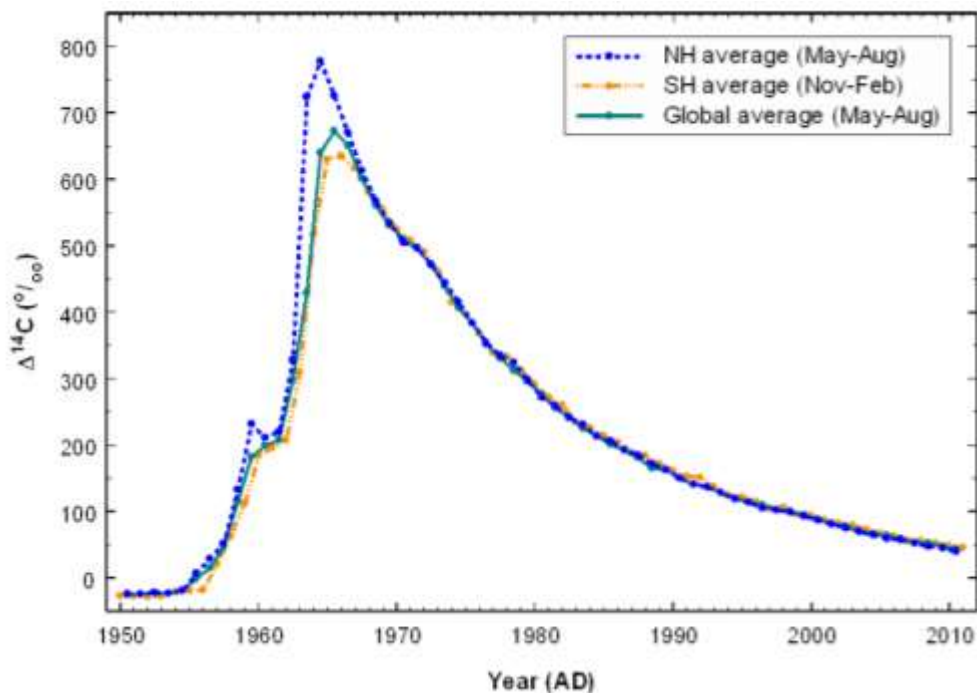
Radioaktiiviset ytimet hajoavat spontaanisti ja voivat muuttua toiseksi ytimeksi. Epästabiili ydin muuttuu ilman ulkoisia tekijöitä toiseksi ytimeksi, ja samalla lähettää hiukkasia tai fotoneja ympärilleen [10, s. 19]. Radiohiili hajoaa beetahajoamisella. Kaavassa 2 on kuvattu, kuinka radiohiili emittoi ytimestään negatiivisesti varautuneen beetapartikkelin, jolloin muodostuu typpeä (^{14}N), elektroni ja antineutriino [8, s. 33].



Beetahajoaminen voi tapahtua kolmella eri tavalla, joista yksi, β^- -säteily on kuvattu yllä. β^- -säteilyssä muodostunutta elektronia ja antineutriinoa kutsutaan beetahiukkasiksi, koska kyseessä on radioaktiivinen hajoaminen. Syntynyt elektroni sinkoaa ytimestä ulos β^- -säteilyinä. Muut beetahajoamisen tavat ovat β^+ -hajoaminen ja elektronikaappaus. [11, s. 21.]

2.1.2 Radiohiili ilmakehässä

Troposfäärin aktiivisen radiohiilen määrä alkoi nousta vuonna 1955 ilmakehässä tehtyjen ydinkokeiden takia. Radiohiilitaso saavutti maksiminsa 1960-luvun puolivälissä, jolloin se oli melkein tuplaantunut verrattuna ydinkokeita edeltävään aikaan. Aktiivisen radiohiilen määrää ja sen muutosta ilmakehässä on havainnollistettu kuvassa 2. [12.]



Kuva 2. Ilmakehän radiohiilen mittaustulosten keskiarvot pohjoisella (NH)- ja eteläisellä (SH) pallonpuoliskolla vuosina 1950–2010. [12.]

Ydinkokeita suoritettiin enimmäkseen pohjoisella pallonpuoliskolla, joten siellä radiohiilen aktiivisuuskin nousi korkeammalle tasolle kuin eteläisellä puoliskolla (kuva 2). 1960-luvun huipun jälkeen aktiivisuustaso on vähitellen laskenut lähes samalle tasolle kuin ennen ydinkokeita.

Bio-osuusmittauksissa, jotka perustuvat radiohiileen, tulee ottaa huomioon hiilen aktiivisuustaso ilmakehässä. Standardissa ASTM D6866-20 (Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis) on määritetty vuosittaiset radiohiilen aktiivisuustasot perustuen ydinkokeita edeltävään standardimittaukseen. On määritetty, että 1950-luvulla ennen ilmakehän ydinkokeita 13,56 dpm/g (disintegrations per minute per gram) radioaktiivista hiiltä antaisi tuloksen 100 pMC (percent modern carbon). Melkein kaikki uudet biopohjaiset tuotteet on tuotettu ydinkokeiden jälkeen, joten tuotteen todellisen bio-osuuden mittausta varten tarvitaan pMC-arvoille korjauskerroin (REF). Korjauskerroin perustuu radiohiilen ylimääräiseen aktiivisuuteen ilmakehässä mittauksen aikaan. Korjauskertoimet ja hiilen aktiivisuustasot ilmakehässä on listattu taulukkoon 1 ASTM D6866-20 -standardin pohjalta. [13, s. 6–8.]

Taulukko 1. Ilmakehässä olevan modernin radiohiilen aktiivisuustaso (a_{hiili}) ja korjauskertoimet (REF).

| Vuosi | a_{hiili} (dpm/g) | REF (pMC) |
|-------|---------------------|-----------|
| 2015 | 13,83 | 102,0 |
| 2016 | 13,76 | 101,5 |
| 2017 | 13,70 | 101,0 |
| 2018 | 13,63 | 100,5 |
| 2019 | 13,56 | 100,0 |
| 2020 | 13,56 | 100,0 |

Ilmakehän radiohiilen aktiivisuustaso (a_{hiili}) saadaan jakamalla ydinkokeita edeltävä standardi 13,56 dpm/g sadalla, ja kertomalla se mittausvuoden korjauskertoimella. Tänä vuonna (2020) korjauskerroin on 100,0 pMC, joten hiilen aktiivisuustaso on sama kuin 1950-luvulla eli 13,56 dpm/g. [13, s. 8.]

2.2 Bio-osuuden määrittäminen

Fossiilisten ja bioperäisten raaka-aineiden määrä ja suhde analysoitavassa näytteessä voidaan määrittää radiohiilen avulla. Todella pitkään luonnossa olleesta fossiilisesta aineksesta radiohiili on ehtinyt hajota jo olemattomaksi puoliintumisajan (5 730 vuotta) mukaan. Uudessa biopohjaisessa aineessa puolestaan radiohiilen pitoisuus vastaa sen

aikaista ilmakehän radiohiilipitoisuutta. Bio-osuuden mittaaminen ja sen tietäminen on tärkeää muun muassa uusiutuvan polttoaineen laadun kannalta. Bio-osuusmittauksilla varmistetaan, että uusiutuvaksi määritellyn tuotteen uusiutuva osuus vastaa sille asetettuja raja-arvoja. [14.]

Bio-osuutta voidaan mitata monilla eri menetelmillä, jotka kaikki perustuvat radioaktiivisen hiilen mittaukseen. Yleisimmät menetelmät ovat nestetuikelaskuri ja kiihdytinmassaspektrometri. Kehitteillä on myös muita menetelmiä sen mittaamiseksi, kuten SCAR (Saturated-Absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy) ja PIMS (Positive Ion Mass Spectrometry). Työssä validoitava menetelmä perustuu standardiin DIN 51637:2015-04, joka kuvaa uusiutuvan dieselin bio-osuusmäärittelyn suoralla nestetuikemenetelmällä.

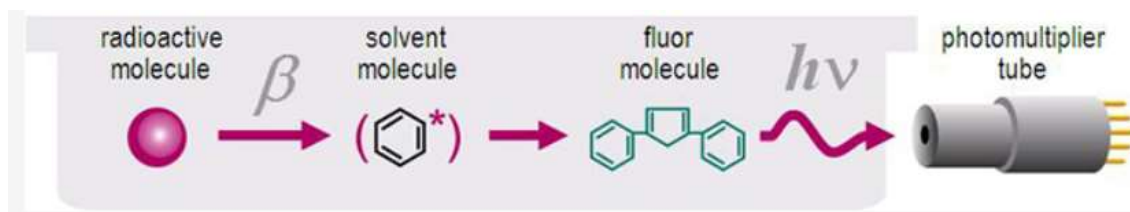
2.2.1 Nestetuikelaskuri

LSC:n (Liquid Scintillation Counter) eli nestetuikelaskurin toiminta perustuu säteilyn muodostamiin elektroneihin, jotka saavat aikaan virran laitteiston elektrodien välille. Säteilyn viritystilän purkautumisessa voi syntyä valoa, joka havaitaan detektorilla, kuten valomonistinputkella. Detektori muuttaa syntyneen valon sähkövirraksi. [15, s. 116.]

Nestetuikelaskennassa oleellinen komponentti on laskentaa monin tavoin tehostava tuikeaine. Näyte liuotetaan suoraan nestemäiseen tuikeaineeseen, jolloin vältetään muun muassa säteilyn absorptiolta näytteeseen tai LSC:n rakenteisiin. Tuikeaineseokset sisältävät yleensä kahta eri ainetta, joista ensimmäinen vapauttaa viritysenergian valona. Toista tuikeainetta käytetään syntyvien valotuikahdusten aallonpituuden muuttamiseen oikealle alueelle. [16, s. 165.]

Näytteen käsittely LSC:ta varten on todella nopeaa. Näyte liuotetaan tuikeaineeseen suhteessa 1:1, minkä jälkeen näyte on valmis analysoitavaksi. Tuikeaineen fotonit kulkeutuvat valomonistinputken fotokatodille heijastavien pintojen avulla. Valomonistinputkessa on puoliläpäisevä valoherkkä fotokatodi, joka emittoi elektroneja valon osuessa siihen. Elektronit kiihdytetään 10–14:llä sarjaan kytketyillä elektrodeilla eli dynodeilla. Elektronit monistuvat aina osuessaan uuteen dynodiin, joka emittoi monta uutta elektronia. Elektronien määrä kasvaa moninkertaiseksi jokaisella dynodilla, ja lopulta

detektorille saapuva elektronimäärä on miljoonakertainen lähtötilanteeseen verrattuna. Nestetuikelaskurin toimintaperiaate on koottu kuvaan 3. [15, s. 123–125.]



Kuva 3. Näyteliuoksen molekyylit virittyvät radioaktiivisen hajoamisen energian avulla, joka siirtyy tukeaineeseen ja virittää siinä olevia elektroneja. Elektronien viritystila purkautuu takaisin perustilalle ja syntyy tukeaineelle ominainen valopulssi, jonka valomonistinputki havaitsee. [17.]

Nestetuikelaskurin käytössä tulee ottaa huomioon mittausolosuhteiden vaikutus mitattavan nuklidin laskentatehokkuuteen. Tähän vaikuttavat muun muassa vaimeneminen, nestetuikeliuos ja nestetuikepullon materiaali [16, s. 168]. Hyvään laskentatehokkuuteen pyritään noudattamalla DIN 51637:2015-04 -standardin määrittämiä olosuhteita. Tässä työssä käytettiin Perkin Elmerin TriCarb 3180 TR/SL -nestetuikelaskuria, jonka herkkyyttä parantaa kaksi valomonistinputkea taustan signaalin erottamiseen näytteen antamasta signaalista, sekä lyijyllä vuorattu näytekammio [5, s.16].

Vaimenemisen ja tehokkuuden määrittäminen

Vaimeneminen johtuu siitä, kun tuikemolekyylin viritystilasta vapautunut valontuikahdus tai ydinajoamisessa vapautunut elektroni absorboituu liuottimeen. Tällöin tuikahdus jää havaitsematta. Kun määritetään beeta-aktiivisuutta, vaimeneminen riippuu nuklidin beetaenergiasta. Vaimenemista on kahta tyyppiä, kemiallinen vaimeneminen ja värivaimeneminen. Värivaimenemisessa valofotonit absorboituvat liuottimeen, kun taas kemiallisessa vaimenemisessa säteilyn energia. Värivaimenemisen syynä on näytteen väri, joka absorboi valofotonit ennen niiden havaitsemista valomonistinputkessa. [16, s. 168–169.]

Vaimenemista voidaan määrittää monilla eri menetelmillä, kuten vaimenemiskäyrän tekemisellä ja sisäisellä tai ulkoisella standardilla [16, s. 170]. Tässä työssä käytettävälle Perkin Elmer TriCarb 3180 TR/SL -nestetuikelaskimelle on tehty vaimennuskäyrä eli sarja standardeja, joissa jokaisen näytteen radiohiiliaktiivisuus (dpm) on sama, ja

vaimennuksen määrä vaihtelee. Vaimennuskäyrällä pyritään muuttamaan korjaamattomat tuikahdukset (cpm, counts per minute) aktiivisuuksiksi (dpm). Standardien mittauksesta saadaan cpm-arvot ja mikäli vaimennuskäyrä on onnistunut, saadaan myös dpm-arvot radiohiilelle. Tehokkuus (E) lasketaan kaavan 3 mukaisesti.

$$E = \frac{cpm \times 100}{dpm} \quad (3)$$

Vaimennuskäyrän määrittämisen ja tallennuksen jälkeen saadaan laskettua jatkossa mitattavien näytteiden aktiivisuus ulkoisen standardin, tuikahdusten ja tehokkuuden avulla kaavalla 4. [5, s. 8–9.]

$$dpm = \frac{cpm \times 100}{E} \quad (4)$$

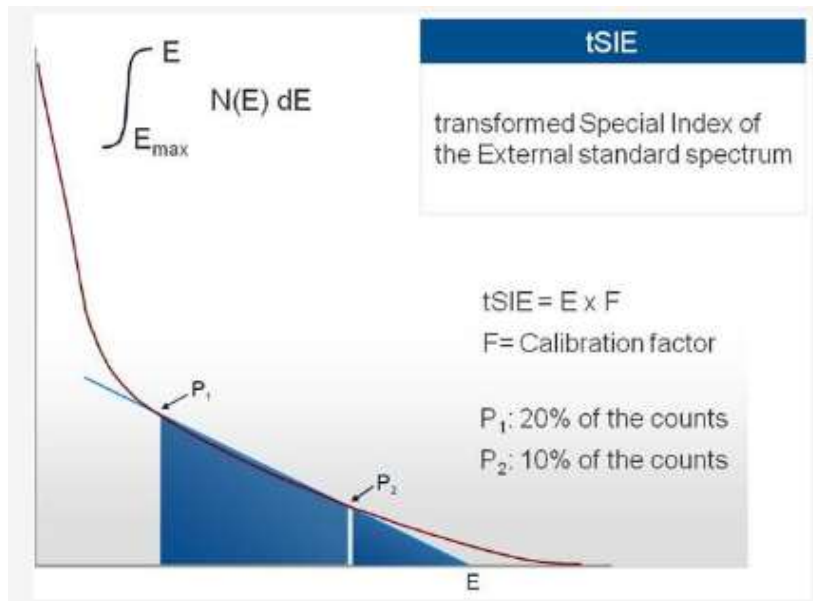
Bio-osuutta laskettaessa tulee ottaa huomioon, että näyte ei ole kokonaan hiiltä. Sen vuoksi näytteelle määritetään erikseen sen hiilipitoisuus. Näytteen radiohiilen aktiivisuuden, vuosittaisen ilmakehän aktiivisuusarvon ja erikseen määritettävän näytteen sisältämän hiilipitoisuuden perusteella saadaan laskettua näytteiden bio-osuus massaprosentteina kaavalla 5.

$$m - \%_{bio} = \frac{\frac{dpm_n}{m_n} - \frac{dpm_0}{m_0}}{x_c \times a_c} \quad (5)$$

Kaavassa dpm_n on näytteen aktiivisuus ja sen massa m_n . Vastaavasti dpm_0 on nollanäytteen aktiivisuus ja m_0 sen massa. X_c on näytteen sisältämä hiilipitoisuusprosentti jaettu sadalla, ja a_c hiilen vuosikohtainen ilmakehän aktiivisuusarvo. Kaava 5 on johdettu DIN 51637:2015-04 -standardista, jossa bio-osuus on laskettu tilavuusprosentteina. [5, s. 12–13.]

Vaimennuskäyrän avulla saadaan johdettua jokaiselle näytteen mittaukselle tSIE (Special Index of the Transformed External Standards Spectrum) -arvo eli ulkoisen standardin spektrin vaimennusparametri. Laitteessa on sisäänrakennettu näytteestä ulkoinen gammalähde, joka saa aikaan elektronin irtoamisen atomiorbitaalista. Tämä elektroni on rakenteeltaan beetapartikkelien kaltainen ja saa aikaan samoja tuike-efektejä.

Laiteohjelma rakentaa RST (Reverse Spectral Transform) -tekniikalla kuvaajan ulkoiselle lähteelle (kuva 4).



Kuva 4. Laiteohjelma piirtää kuvaajan ulkoisen gammalähteen avulla. [18.]

Kahden ohjelman teoreettisesti valitseman pisteen (P_1 ja P_2) välille piirretään suora, jonka leikkauspiste x-akselin kanssa on analysoitavan näytteen $tSIE$ -arvo. Tälle arvolle on tietty raja, jonka yläpuolella laitteen teho ja vaimennuskyky ovat ihanteellisia. [18.]

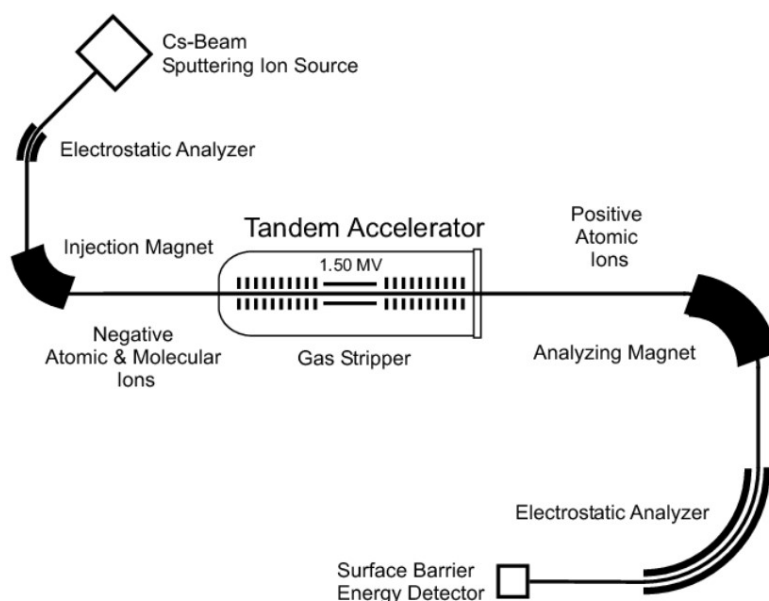
2.2.2 Kiihdytinmassaspektrometria

Massaspektrometria perustuu massajakaumaan ja on hyvin herkkä menetelmä. Tutkittava yhdiste ionisoidaan ionisaattorissa positiiviseksi molekyyli-ioniksi, jonka sidokset katkeavat ylimääräisen energian vaikutuksesta. Tällöin molekyyli pilkkoutuu pienemmiksi osiksi, joita kutsutaan massafragmenteiksi. Nämä massafragmentit erotellaan toisistaan niiden massa-varaussuhteen (m/z) perusteella massa-analysointorilla ja lennätetään lopulta detektorille, joka muuttaa ionien energian sähköpulsseiksi. [19, s.122–128.]

AMS (Accelerator Mass Spectrometry) eli kiihdytinmassaspektrometria eroaa nestetuikeimenetelmästä siten, että siinä ei lasketa radiohiilen hajoamistapahtumia, vaan radiohiiliatomien prosenttista määrää näytteessä. Kiihdytinmassaspektrometri havaitsee tietyn alkuaineen atomeja sen atomimassan mukaan. Tavallinen massaspektrometri ei

erota alkuaineiden isotooppeja muusta massasta, mutta kiihdytinmassaspektrometrillä saadaan erotettua radiohiili ilman, että se hukkuisi taustaan. Sähköstaattisen kiihdytin-systeemin sähkö- ja magneettikenttien ansiosta muut kuin halutut isotoopit saadaan suodatettua pois ionisignaalista. Menetelmä on todella herkkä, ja sillä pystytäänkin mittaamaan yhden atomin konsentraatiota 10^{17} :stä atomista. [20.]

Radiohiilen mittaamisessa käytetään sähköstaattista kaksoiskiihdytintä. Näytteet poltetaan kiinteäksi hiileksi, puristetaan pieneksi levyksi ja asetetaan kiihdytinmassaspektrometrin ionilähteeseen. Cesiumpyssystä ammutaan ioneja näytelevyyn, jolloin muodostuu negatiivisesti ionisoituneita hiiliatomeja. Hiiliatomit etenevät fokusointilaitteiden ja injektiomagneetin ohi ennen kuin ne saavuttavat kaksoiskiihdyttimen, jossa ne kiihdytetään kiihdyttimen positiiviseen päähän kahden miljoonan voltin jännite-eron avulla. Kiihdytyksen jälkeen muut negatiivisesti varautuneet atomit ovat epästabiileja, joten ne eivät kulkeudu detektorille asti. Hiiliatomit jatkavat kulkua ”stripperille”, menettävät siellä elektroneja ja muodostavat kolminkertaisesti positiivisesti varautuneita atomeja ($^{14}\text{C}^{3+}$). Tässä vaiheessa kaikki molekyylit eliminoituvat, koska ne eivät voi olla kolminkertaisesti varautuneita. Positiivisesti varautuneet hiiliatomit kiihdytetään toisten fokusointilaitteiden läpi, missä tapahtuu massa-analyysi. Massa-analyysissä varautuneisiin partikkeleihin kohdistetaan magneettikenttä, joka aiheuttaa näiden partikkelien poikkeamisen kulkemaltaan reitiltä. Samalla nopeudella kulkevat raskaammat partikkelit poikkeavat reitiltään vähiten ja kevyemmät eniten. Detektorit on asetettu eri kulmiin, jolloin ne havaitsevat ja laskevat tietyn massaiset partikkelit. Kuvassa 5 on yksinkertaistettu kaavakuva kiihdytinmassaspektrometristä. [21.]



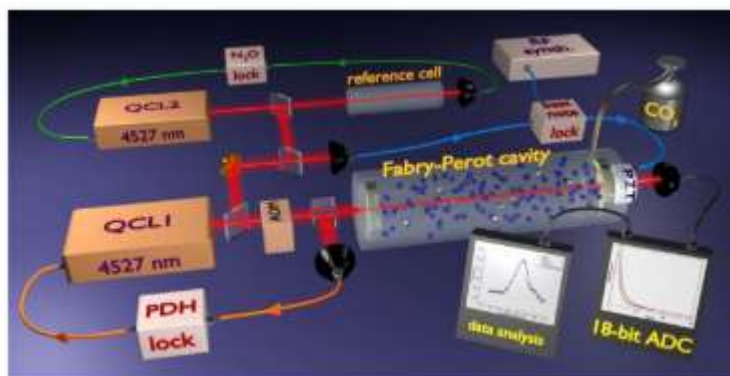
Kuva 5. Kiihdytinmassaspektrometrin rakenne. Radiohiilimittauksissa käytetään kaksoiskiihdytintä (tandem accelerator). [22.]

Kiihdytinmassaspektrometrialla on monia etuja muihin radiohiilianalyysihin nähden. Menetelmään tarvittava näytemäärä on todella pieni (0,03–1 mg), mikä mahdollistaa sellaistenkin näytteiden analysoimisen mitä on saatavilla vain vähän. AMS on todella herkkä, ja sillä saadaan tarkkoja ja luotettavia tuloksia. Laite tarvitsee massiivisuutensa vuoksi paljon tilaa, sekä kustannukset ovat todella korkeat verrattuna muihin radiohiilimenetelmiin. Myös näytteiden käsittelyyn ennen itse analyysiä kuluu paljon aikaa. Kiihdytinmassaspektrometrianalyysijä tehdään siihen erikoistuneissa laboratorioissa, joissa on ammattitaitoinen ja monimutkaisen laitteen käyttöön erikoistunut henkilökunta. [21.]

2.2.3 Muut menetelmät

Nestetuikelaskennan ja kiihdytinmassaspektrometrian lisäksi on kehitteillä muita radiohiilimenetelmiä. Niitä ovat muun muassa laserspektroskopiaan perustuva SCAR (Saturated-Absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy) ja positiivi-ionimassaspektrometria PIMS (Positive Ion Mass Spectrometry). Menetelmät ovat vasta prototyyppitasolla, ja niitä testataan ja kehitetään ennen kuin voidaan tehdä luotettavia ja laadukkaita analyysijä.

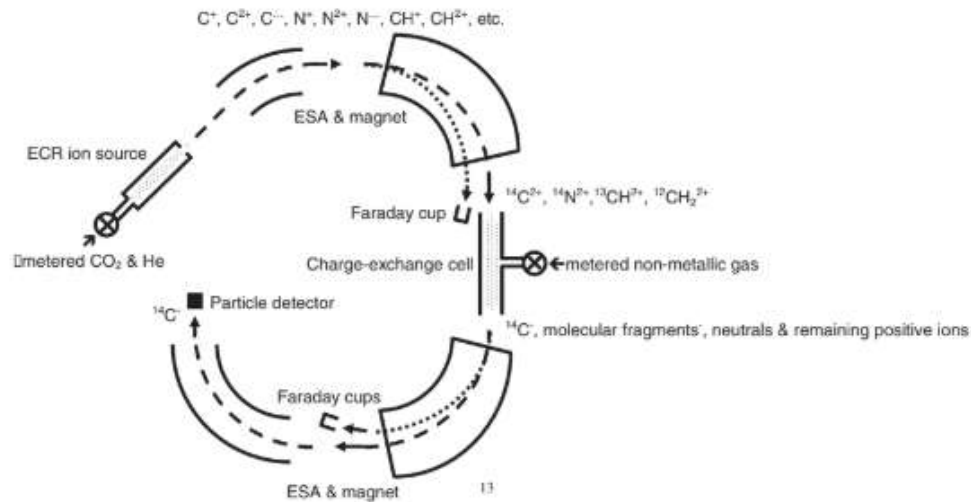
SCAR on yksinkertainen ja melko edullinen spektroskooppinen menetelmä, joka ylittää herkkyydessä samalla tasolla kuin paljon käytetty kiihdytinmassaspektroskopia. Se mittaa hiilidioksidipitoisuutta heterodyyni-spektroskopiasysteemillä, jossa on kaksi laseria, referenssisolu ja onkalo, jossa kaasumainen näyte jäähdytetään (kuva 6). Radiohiilen pitoisuus määritetään mittaamalla molekyylin P(20) siirtymän absorptiokertoimen spektrilue. [23.]



Kuva 6. Luonnos kokeellisesta laitteistosta radiohiilen analyysiin laserspektroskopiolla [23].

SCAR:n avulla uskotaan pystyttävän analysoimaan radiohiilen lisäksi myös muita molekyylejä, jotka siirtyvät tarpeeksi voimakkaasti kyllästyneeseen tilaan käytettävissä olevien laserlähteiden avulla.

Positiivi-ionimassaspektrometriassa käytetään elektroni-syklotroni-resonointia eli ECR:ää (Electron Cyclotron Resonance) ionilähteenä, jolla tuotetaan hiilisignaaleja suoraan hiilidioksidista. Positiiviset hiilisignaalit kiihdytetään ionilähteestä kaasusoluun, jossa signaalien varaus muuttuu. Samalla typpi- ja hiilivetymolekyylit poistetaan, jolloin signaalin varaus muuttuu negatiiviseksi. Tässä PIMS eroaa AMS-menetelmästä, jossa varaukset ovat toisin päin, eli negatiiviset molekyylit muutetaan positiivisiksi. PIMS-menetelmää on testattu yksitasoisella kiihdytinmassaspektrometrillä eli SSAMS:llä (single-staged accelerator mass spectrometry) skotlantilaisessa tutkimuskeskuksessa. SSAMS-menetelmä on esitelty graafisesti kuvassa 7. [24.]



Kuva 7. Prototyyppi PIMS-menetelmästä SSAMS-laitteella. [25.]

Tutkimuksessa päädyttiin lopputulokseen, että uudella tekniikalla on hypoteettisesti potentiaalia kehittyä tehokkaammaksi ja nopeammaksi kuin AMS-menetelmä [24]. Menetelmä vaatii kuitenkin paljon parannuksia ja kehittämistä, ennen kuin sitä voitaisiin käyttää luotettavana menetelmänä [25]. Ensimmäisen prototyypin jälkeen on tehty parannuksia, ja vuonna 2019 PIMS-menetelmällä onkin saatu samoista näytteistä vastaavia tuloksia kuin AMS-menetelmällä [26, s.1].

3 Validointiparametrit

Validointi tarkoittaa menetelmän ja laitteen soveltuvuuden ja suorituskyvyn varmistamista tiettyyn käyttötarkoitukseen. Validoinnilla varmistetaan ja todistetaan menetelmän luotettavuus mittaustuloksista laskettujen eri parametrien avulla. Vaatimukset vaihtelevat validoinnin kohteen ja käyttötarkoituksen mukaan, ja siksi onkin tärkeää suunnitella analysoitavat parametrit aina tapauskohtaisesti. Tulosten avulla varmennetaan, että ne täyttävät niille asetetut lait ja säännökset, ovat loogisesti oikeita ja käyttötarkoitukseen sopivia. Validoinnissa oleellista on myös tehdä mittauksista tarpeeksi toistoja, jotta tuloksista saadaan mahdollisimman luotettavia. Validointiparametreja ovat muun muassa lineaarisuus, toteamis- ja määrittäysrajat, mittaustarkkuus sekä laajennettu mittausepävarmuus. [27, s. 7.]

3.1 Lineaarisuus

Analyttisen menetelmän lineaarisuus tarkoittaa sen kykyä osoittaa tulosten ja tutkittavan aineen pitoisuuden välillä hyväksyttävä lineaarinen vastaavuussuhde eli korrelaatio. Lineaarisuuden määrittämisessä suositellaan käyttämään vähintään viittä eripitoisuuksista näytettä nollanäytteen lisäksi siten, että ne kattavat koko mittausalueen. Tuloksista tehdään pienimmän neliösumman menetelmän avulla regressiosuora, josta voidaan määrittää lineaarinen alue silmämääräisesti. [28, s. 28–29.]

Lineaarisuutta määritettäessä on hyvä tarkastella myös residuaaleja eli jäännösarvoja regressiosuoran avulla. Residuaalit (ε) ovat mitattujen ja regressiosuoralta laskettujen y-arvojen erotuksia, jotka voidaan laskea kaavan 6 mukaisesti.

$$\varepsilon = y_i - v_i \quad (6)$$

Kaavassa y_i kuvaa mitattuja y-arvoja ja v_i regressiosuoralta laskettuja y-arvoja. Residuaalit jakautuvat nollan molemmille puolille tasaisesti, mutta satunnaisesti, jos mittausalue on lineaarinen. Jos residuaaleista muodostuu selvästi erotettava käyrä, voidaan esimerkiksi pienentää mittausaluetta, tai käyttää esimerkiksi suoran yhtälöä residuaalien sovitukseen. [29, s. 16–17.]

3.2 Toteamis- ja määritysrajat

Toteamisraja, LOD (Limit of Detection), tarkoittaa pienintä pitoisuutta, jolla voidaan havaita, onko näytteessä mitattavaa yhdistettä. Tämän pitoisuuden tulee kuitenkin erota nollanäytteen arvosta ja analyysin antaman signaalin taso tulee voida todeta luotettavasti. Toteamisrajaa voidaan määrittää muun muassa nollanäytteen vaihtelun, regressiosuoran ja pienten pitoisuuksien avulla, joista yleisimmin käytetty on nollanäytteen vaihtelu. [19, s. 13.]

Määritysraja, LOQ (Limit of Quantitation) tarkoittaa alinta pitoisuutta, jolle voidaan suorittaa kvantitatiivisia mittauksia hyväksyttävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä. Myös määritysrajalle yleisin laskutapa on nollanäytteiden avulla. Jos analyysin pitoisuus jää

toteamis- ja määrittäysrajojen väliin, sen olemassaolo näytteessä voidaan todeta, mutta sen pitoisuus jää alle määrittäysrajan, jolloin sen kvantitointi on epävarmaa. [19, s. 13.]

3.2.1 Nollanäytteen vaihtelu

Toteamisrajan mittaaminen nollanäytteiden perusteella pohjautuu taustan hajonnan tutkimiseen. Nollanäytteitä mitataan toistuvasti useita rinnakkaismäärittäyksiä, joiden perusteella taustalle lasketaan keskiarvo ja keskihajonta. Toteamisraja (LOD) on se pitoisuus, jolla näytteen vaste vastaa nollanäytteiden keskiarvoa (\bar{x}_0), johon on lisätty kolme kertaa keskihajonta (s_0):

$$LOD = \bar{x}_0 + 3s_0. \quad (7)$$

Toteamisrajan kohdalla näytteen pitoisuus ei enää johdu taustan satunnaisvaihtelusta, koska analyytin pitoisuus on tarpeeksi suuri sen erottamiseksi taustasta. [28, s. 29–30.]

Määrittäysrajaa määritettäessä tulee ottaa huomioon, että toistettavuus ja oikeellisuus pysyvät halutuissa rajoissa. Se määritetään samalla lailla kuin toteamisraja, mutta nollanäytteen keskihajonnalle annetaan suurempi kerroin:

$$LOQ = \bar{x}_0 + 10s_0. \quad (8)$$

Määrittäysrajan pitoisuuden alapuolella saadaan ainoastaan kvalitatiivisia tuloksia, koska määrittäysrajan alapuolella pitoisuuksia ei voida määrittää luotettavasti. [27, s. 26.]

3.2.2 Regressiosuora

Toteamis- ja määrittäysrajojen laskeminen regressiosuoran avulla perustuu samoihin laskukaavoihin ja periaatteisiin kuin nollanäytteidenkin avulla määritetyt rajat. Linearisessa suorassa laitteen antama vaste (y) on lineaarisessa suhteessa standardinäytteiden konsentraatioon (x) tietyllä pitoisuusalueella. Lineaarisen suoran yhtälön avulla saadaan laskettua toteamisraja:

$$LOD = \frac{3s_y}{k}. \quad (9)$$

Kaavassa 9, s_y on y-akselin eli laitteen vasteen keskihajonta, ja k on suoran kulmakerroin. Määritysraja saadaan laskettua samalla periaatteella:

$$LOQ = \frac{10}{k} s_y. \quad (10)$$

Regressiosuoraa voidaan soveltaa toteamis- ja määritysrajojen laskemiseen kaikissa tapauksissa, mutta menetelmä on luotettavin sellaisille analyysimenetelmille, joihin ei vaikuta mittauksen taustakohina. [30, s. 24.]

3.2.3 Pienet pitoisuudet

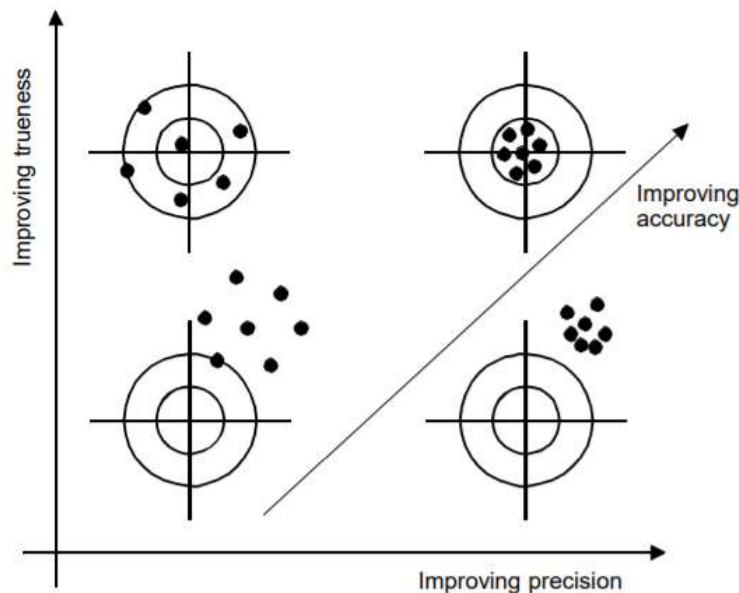
Määritysraja voidaan määrittää myös eri pitoisilla näytteillä, joissa on vain pieni pitoisuus mitattavaa analyyyttiä. Määritysrajaa arvioidaan tutkimalla taustan signaalin ja kohinan suhdetta (SNR, signal-to-noise ratio) vähentämällä nollanäytteen antama signaali näytteiden signaaleista ja sitten laskemalla signaalin ja kohinan suhde. Määritysrajalla signaalin ja kohinan suhde on 10. [32, s. 14.]

Toinen tapa arvioida määritysraja on vertaamalla, missä pitoisuudessa tulosten tarkkuus on hyväksyttävä. Tulosten tarkkuuteen sisältyy oikeellisuus ja toistettavuus, jotka on käsitelty tarkemmin luvussa 3.2 (mittaustarkkuus). [31, s. 21.]

Pienten pitoisuuksien avulla pystytään arvioimaan ainoastaan määritysraja. Määritysrajaan sisältyvä poikkeama ja keskihajonta ovat hyväksyttävyydeltään epävarmoja, koska yksittäisten näytteiden tulosten oletetaan vaihtelevan näytteiden pitoisuuksien ollessa huomattavan pieniä. Menetelmien tarkoituksena on ainoastaan tukea nollanäytteiden ja regressiosuoran avulla laskettavan määritysrajan paikkansapitävyyttä, eikä sitä voida yksinään käyttää määritysrajan arvioimiseen. [31, s. 21–22.]

3.3 Mittaustarkkuus

Mittaustarkkuudella tarkoitetaan mittauksiin liittyvää systemaattista ja satunnaista virhettä, jotka voidaan määrittää oikeellisuutta ja toistotarkkuutta mittaamalla. Oikeellisuus tarkoittaa useiden, periaatteessa äärettömän monien mittausten keskiarvon vertaamista referenssiarvoon, joka saadaan tunnetun menetelmän avulla tai tunnetusta vertailumateriaalista. Toistotarkkuus eli toistettavuus tarkoittaa tunnetuissa olosuhteissa saatujen toisistaan riippumattomien mittausten keskinäistä vertailua. Oikeellisuus kuvaa siis systemaattisten virheiden osuutta ja toistotarkkuus satunnaisten virheiden osuutta. Oikeellisuuden ja toistotarkkuuden keskinäistä eroa ja vaikutusta mittaustarkkuuteen on havainnollistettu kuvassa 8. [28, s. 35–36.]



Kuva 8. Oikeellisuus (trueness) kasvaa y-akselilla ylöspäin mentäessä, ja toistotarkkuus (precision) x-akselia oikealle mentäessä. Mittaustarkkuutta on kuvattu oikeellisuuden ja toistotarkkuuden korrelaatiota kuvaavalla nuolella. (accuracy). [29, s. 36.]

Kuvan 8 maalitauluvertauksesta nähdään, että oikeellisuuden ja toistotarkkuuden kasvassa myös mittaustarkkuus paranee. Jos vain oikeellisuus on hyvä, mutta toistotarkkuus huono, mittaustulokset osuvat maalitauluun, mutta ne hajaantuvat laajalle alueelle. Tällöin tulosten keskiarvo on hyvä ja lähellä oikeaa arvoa, mutta mittausten toistotarkkuus on huono. Jos taas toistotarkkuus on hyvä, mutta oikeellisuus huono, tulokset osuvat maalitaulun ulkopuolelle, mutta ne ovat lähellä toisiaan. Tässä tapauksessa mittaustulosten keskiarvo on kaukana oikeasta, mutta mittausten toistettavuus on hyvä.

Oikeellisuus, eli analyysimenetelmän poikkeama saadaan laskettua vertaamalla laboratoriossa mitattujen tulosten keskiarvoa tunnetulla menetelmällä mitattujen tulosten keskiarvoon tai tunnettuun vertailumateriaaliin. Luotettavimpia tuloksia saadaan, jos vertailumateriaalilla on sama pitoisuus ja sama näytetausta kuin varsinaisilla näytteillä. Oikeellisuus (E) saadaan laskettua suhteellisenä lukuna seuraavalla kaavalla:

$$E = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \times 100, \quad (11)$$

missä \bar{x} tarkoittaa laboratoriomittausten keskiarvoa ja μ vertailumateriaalin tai tunnetun analyysimenetelmän tunnettu arvo tai keskiarvo. [19, s. 34.]

Toistotarkkuutta eli satunnaista virhettä voidaan määrittää useiden mittauksien keskihajonnan ja suhteellisen keskihajonnan avulla. Satunnaisvirhe vaikuttaa tuloksen suuruuteen sattumanvaraisesti ja siihen voi vaikuttaa muun muassa olosuhteiden muutos tai huolimattomuusvirheet. Keskihajonta (s) voidaan laskea kaavalla:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (12)$$

missä x_i on yksittäinen mittausero ja \bar{x} on mittausten keskiarvo. N tarkoittaa mittaustoistojen lukumäärää. Suhteellinen keskihajonta (RSD, relative standard deviation) voidaan laskea keskihajonnan (s) ja keskiarvon (\bar{x}) avulla:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \%. \quad (13)$$

Satunnaista virhettä voidaan vähentää muun muassa muuttumattomilla olosuhteilla ja huolellisella työskentelyllä. Myös mittauksien suorittaminen mahdollisimman lyhyellä aikavälillä voi edesauttaa olosuhteiden pysymistä samankaltaisina. [19, s. 32]

3.4 Laajennettu mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus tarkoittaa kvantitatiivista eli määrällistä arviota rajoista, joiden välille mittaustuloksen oletetaan osuvan tietyllä, yleensä todennäköisyydellä 95 %.

Mittausepävarmuuteen voi vaikuttaa monet eri tekijät koko analyysiketjun aikana, kuten näytteenotto, ympäristöolosuhteet, matriisin vaikutus, massan ja tilavuuden määrittämisen epävarmuudet ja satunnaiset vaihtelut. Mittausepävarmuuden arvioimiseen käytetään monia tilastollisia menetelmiä. Suomen ympäristökeskus SYKE on kehittänyt kaikille saatavilla olevan tietokoneohjelman, joka helpottaa ja sujuvoittaa mittausepävarmuuden arviointia. Tämän MUKit (Measurement Uncertainty Kit) -ohjelman [33] laskenta perustuu Nordtest TR 537 -raporttiin [34]. [28, s.18–22.]

Ohjelmaan kirjataan muun muassa tulokset, mitattu konsentraatioalue sekä kontrollinäytteet ja referenssimateriaalit. MUKit laskee joko suhteellisen tai absoluuttisen mittausepävarmuuden usean vaiheen kautta. Tuloksista lasketaan standardiepävarmuudet $u(R_w)$ eli laboratorion sisäinen uusittavuus ja $u(bias)$ eli laboratorion sisäinen poikkeama. Sisäisen uusittavuuden ja poikkeaman avulla saadaan laskettua yhdistetty standardiepävarmuus (u_c):

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}. \quad (14)$$

Yhdistetyn standardiepävarmuuden (u_c) ja kattavuuskertoimen ($k=2$) avulla saadaan laskettua laajennettu mittausepävarmuus (U):

$$U = 2 \times u_c. \quad (15)$$

Kattavuuskerrointa 2 käytetään, jotta saadaan laajennettu epävarmuus 95 % luottamustasolla.

Joissain tapauksissa, kun mittausalueen konsentraatio on laaja, kannattaa mittausalue jakaa kahteen osaan mittausepävarmuuden määrittämistä varten. Matalilla pitoisuuksilla on hyvä ilmoittaa mittausepävarmuus absoluuttisena, ja suuremmilla pitoisuuksilla suhteellisena eli prosentuaalisena virheenä. Lineaarisella menetelmällä suhteellinen epävarmuus on suurempi suoran alkupäässä eli pienillä pitoisuuksilla. Koko mittausalueelle tehty suhteellinen mittausepävarmuuden määrittäminen antaisi olettaa, että pienillä pitoisuuksilla mittausepävarmuus olisi todella suuri, vaikka samaan aikaan absoluuttinen epävarmuus on pieni. Jos koko mittausalueelle tehtäisiin absoluuttinen mittausepävarmuuden

arviointi, suurilla pitoisuuksilla saataisiin huomattavasti suurempi absoluuttinen virhe kuin pienillä, mutta suhteellinen epävarmuus olisi hyvä.

On siis hyvä määrittää erikseen pienille pitoisuuksille absoluuttinen mittausepävarmuus ja suuremmille pitoisuuksille suhteellinen epävarmuus. Suora voidaan jakaa osiin kaikkien mittauspisteiden suhteellisen keskihajonnan (kaava 20) avulla. Keskihajonnasta tehdään kuvaaja pitoisuuden funktiona. Kuvaajasta saadaan määritettyä sopiva jakopiste kohdasta missä keskihajonta tasaantuu, koska mitä pienempi keskihajonta on, sitä pienempi on myös suhteellinen virhe. [31, s. 25.]

4 Työn toteutus

4.1 Laitteet ja reagenssit

Työssä käytettiin seuraavia laitteita:

- nestetuikelaskuri, Perkin Elmer, Tri-Carb 3180 TR/SL
- yläkuppivaaka, Shimadzu BX12KH, max. 12 kg
- analyysivaaka, Shimadzu AUW220, Uni Block, max. 220 g
- analyysivaaka, Mettler Toledo XSE205, Dual Range, max. 81/220 g.

Työssä käytettiin seuraavia reagensseja:

- Neste MY uusiutuva diesel™, Neste Oyj
- fossiilinen diesel, Neste Oyj
- nestetuikeliuos, Ultima Gold™ F, Perkin Elmer.

4.2 Standardien ja näytteiden valmistus

Mittauksia varten valmistettiin standardeja pitoisuuksilla 0, 5, 10, 20, 30, 50, 75 ja 100 m-% (massaprosenttia) uusiutuvaa dieseliä suhteessa fossiiliseen dieseliin. Valmistettiin myös standardisarja pienemmillä pitoisuuksilla 0,25, 0,5, 1, 2 ja 3 m-% uusiutuvaa dieseliä. Suurempien pitoisuuksien standardit valmistettiin punnitsemalla uusiutuvaa- ja fossiilista dieseliä litran lasisiin pulloihin. Vaakana käytettiin Shimadzun BX12KH -yläkuppivaakaa, jonka maksimikapasiteetti on 12 kg ja mittaustarkkuus 0,1 g. Litran pulloista siirrettiin osa pienempiin tummiin lasipulloihin laboratorion jääkaappiin, jotta luminesenssi ei vaikuttaisi tuloksiin. Pienemmät pitoisuudet punnittiin suoraan tummiin lasipulloihin Shimadzu AUW220 -analyysivaakalla, jonka maksimikapasiteetti on 220 g ja tarkkuus 0,1 mg. Poikkeuksena oli 2 m-% näyte, joka tehtiin litran lasipulloon referenssianalyysiä varten kuten suuremmat pitoisuudet. Standardien punnituslukemat ja lasketut todelliset pitoisuudet ovat liitteessä 1.

Näytteet tehtiin nestetuikelaskuria varten polyeteenistä valmistettuihin näytepulloihin, jotka minimoivat sähköisyyden. Näytettä punnittiin vetokaapissa noin kahdeksan grammaa Sartoriuksen Mettler Toledo XSE205 -vaakalla, jonka tarkkuus oli 0,1 mg. Vetokaappi on esitetty kuvassa 9.

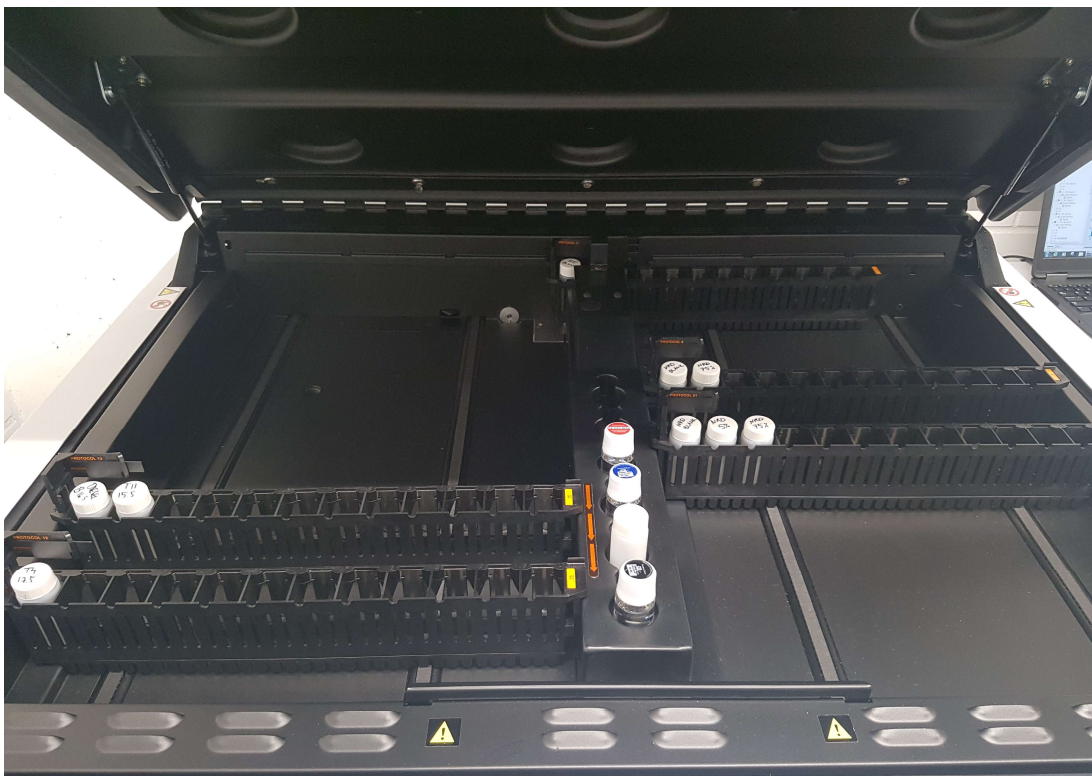


Kuva 9. Näytteet valmistettiin vetokaapissa.

Näytteen jälkeen pulloon lisättiin automaattiannostelijalla 10 ml laitteen valmistajan Ultima Gold™ F -nestetuikokoktailia, jolloin näytettä ja koktailia oli suhteessa 1:1, koska 8 grammaa näytettä vastaa noin 10 ml:aa. Näytepulloja käsiteltiin varovasti puhtaat hanskat kädessä, koska pienikin pullon ulkopinnan kontaminaatio olisi voinut johtaa laitteen detektorin kontaminoitumiseen.

4.3 Näytteiden mittaaminen

Näytepulloja ravisteltiin ja ne asetettiin mittausta varten muoviseen kelkkaan, jossa oli jokaiselle näytepullolle oma kohta. Näytteiden tiedot kirjattiin laboratorion kansioon sekä laitteen QuantaSmart-ohjelmaan tietokoneelle. Kelkka asetettiin laitteeseen ja varmistettiin, että laitteen tarvitsema tunniste on näkyvillä, jotta näytetiedot kirjautuvat niihin liitetyn kelkan kohdalle tietokoneelle. Näytekelkat asetettiin laskurin oikeanpuoleiseen osaan. Laite kuljettaa jo mitatut näytteet sen vasemmanpuoleiseen osaan. Nestetuikelaskurin sisäosa, jonne näytteet asetetaan, on esitelty kuvassa 10.



Kuva 10. Näytteet asetettiin nestetuikelaskuriin muovisissa näytekelloissa.

Mittauksen jälkeen laite tulosti tulokset, jotka kirjattiin laboratorion kansioon, sekä Google Sheets -ohjelmaan validointianalyysijä varten. Yhden näytteen mittaamiseen kului viisi tuntia, ja nestetuikeluoksen lisäyksen jälkeen näytteen säilymisaika oli noin 48 tuntia. Pitkän mittausajan ja näytteen lyhyehkön säilymisajan takia näytteitä ei saatu mitattua montaa kerralla. Näytteiden mittausta hidasti myös rajallinen laiteaika laadunvalvontanäytteiden takia. Työssä käytetty nestetuikelaskuri on esitetty vielä ulkopuolelta kuvassa 11.



Kuva 11. Nestetuikelaskuri ulkopuolelta.

Tavoitteena oli mitata kaikkia näytepitoisuuksia vähintään viisi kertaa. Nollanäytettä, 5 m-% ja 75 m-% näytteitä pyrittiin mittaamaan mahdollisimman monta kertaa, koska nollanäytteen avulla määritettiin toteamis- ja määritysrajat ja 5 ja 75 m-% näytteet toimivat kontrollinäytteinä. Pieniä pitoisuuksia, 0,25–3 m-%, mitattiin viisi kertaa kutakin. Myös näytteitä 10–50 m-%, sekä 100 m-% näytettä mitattiin viisi kertaa. 5 ja 75 m-% näytteitä mitattiin molempia kymmenen kertaa, ja nollanäytettä 40 kertaa. Nollanäytettä ei mitattu jokaisen näytesarjan ja näytekelkan yhteydessä, koska se olisi vienyt muilta näytteiltä todella paljon aikaa. Nollan vaihtelun on todettu olevan niin vähäistä, että se johtuu laitteen omasta mittausepävarmuudesta ja näin ollen sisältyy menetelmän epävarmuuteen. Laskuissa ja tulosten käsittelyssä käytettiin nollanäytteiden keskiarvoa.

Näytteet ajettiin dieselille ennen mittauksia määritetyllä protokollalla, jonka energiaaikuna-alueeksi on optimoitu 6–78 keV, eli laite mittaa ainoastaan tällä energia-alueella tapahtuvat tuikahdukset. Laite mittasi yhtä näytettä aina 300 minuuttia, eli viisi tuntia.

Näytteitä lähetettiin myös kahteen ulkoiseen laboratorioon, Helsingin yliopistolle ja Beta Analyticille, mittausepävarmuuden määrittämiseen tarvittavia referenssimittauksia varten. Laboratorioihin lähetettiin yhteensä 18 näytettä, 9 kumpaankin. Näytteiden pitoisuudet olivat 0, 2, 5, 10, 20, 30, 50, 75 ja 100 m-%, ja ne lähetettiin referenssilaboratorioiden ohjeiden mukaisesti tiiviisti suljetuissa lasisissa näytepulloissa.

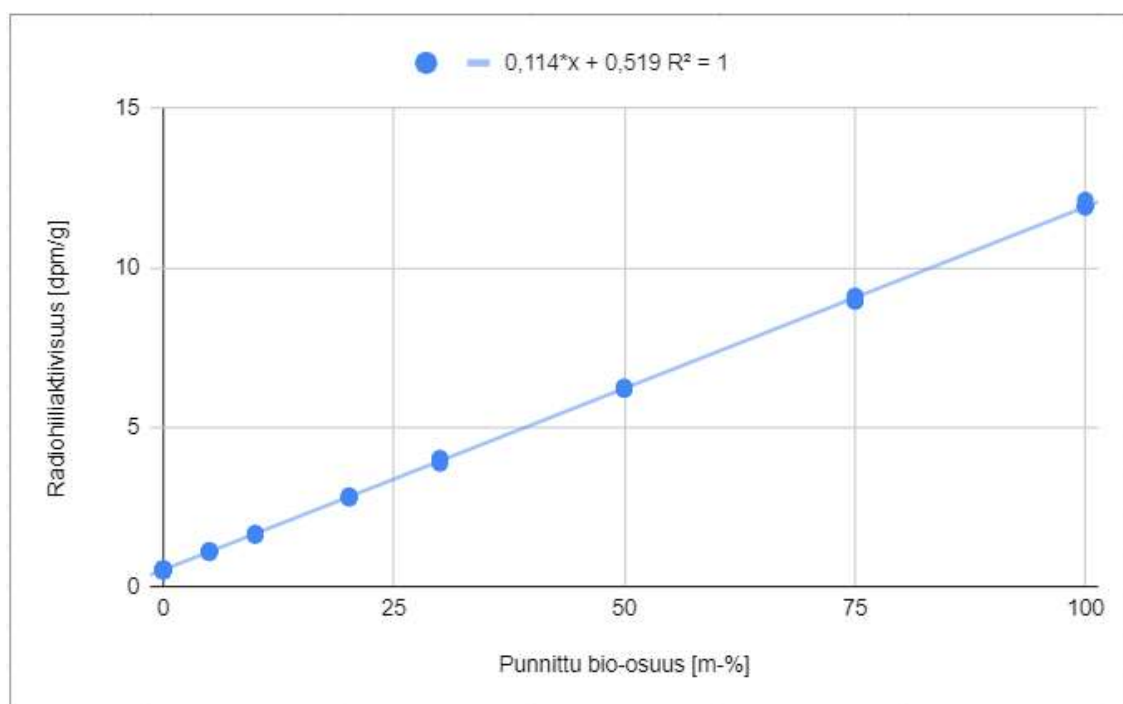
5 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Nestetuikelaskurilla mitattujen näytteiden avulla määritettiin lineaarisuus, mittaustarkkuus, toteamis- ja määritysrajat sekä mittausepävarmuus. Kahteen AMS-laboratorioon lähetettyjä näytteitä käytettiin vertailumateriaalina mittaustarkkuuteen sisältyvän oikeellisuuden, ja laajennetun mittausepävarmuuden määrittämisessä.

Nestetuikelaskurilla mitattujen näytteiden valmistuksessa punnittujen bio-osuuksien tarkemmat arvot ovat liitteessä 1. Tulosten käsittelyssä käytettiin pyöristettyjä lukuja selkeyden vuoksi.

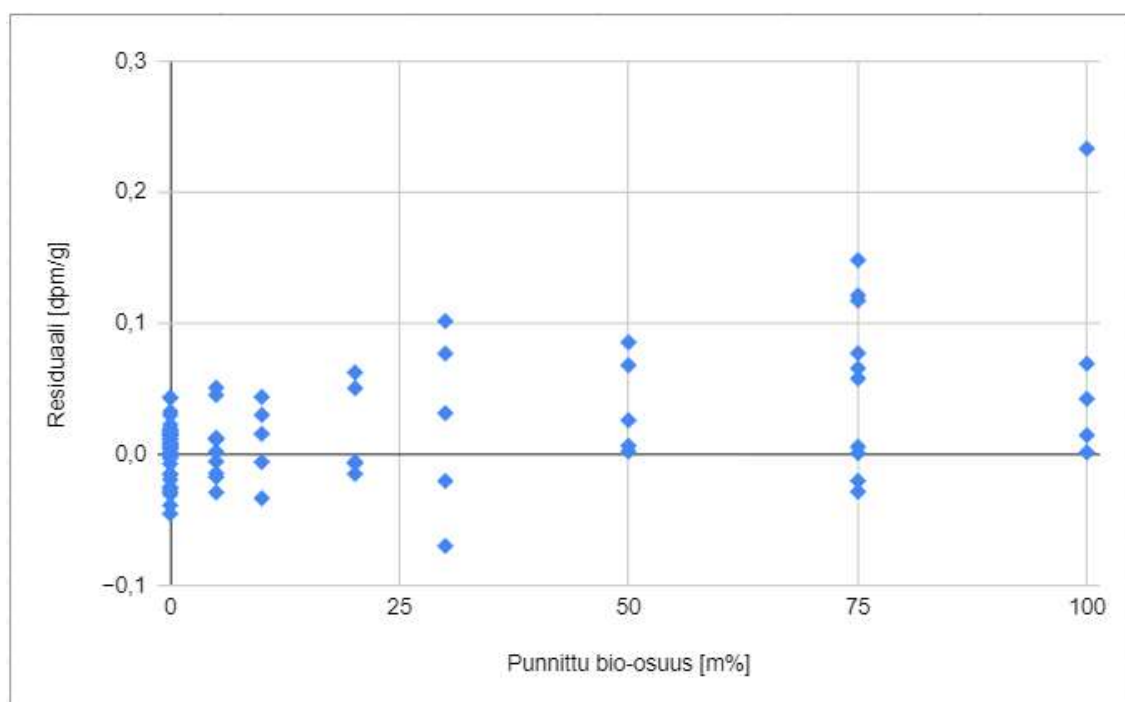
5.1 Lineaarisuuden tarkastelu

Lineaarisuutta tarkasteltiin standardinäytteistä tehdyn regressiosuoran ja sen residuaalien avulla. Regressiosuora tehtiin kahdeksasta mittauspisteestä, jotka olivat 0, 5, 10, 20, 30, 50, 75 ja 100 m-%. Nestetuikelaskurilla saadut tulokset (dpm) muutettiin muotoon dpm/g, eli jaettiin mittaustulos näytepulloon punnitulla näytemäärällä, ja piirrettiin kuvaaja (kuva 9) punnitun uusiutuvan polttoaineen massaosuudella (m-%). Tulokset on koottu liitteisiin 2 (nollanäytteet) ja 3 (5–100 m-%).



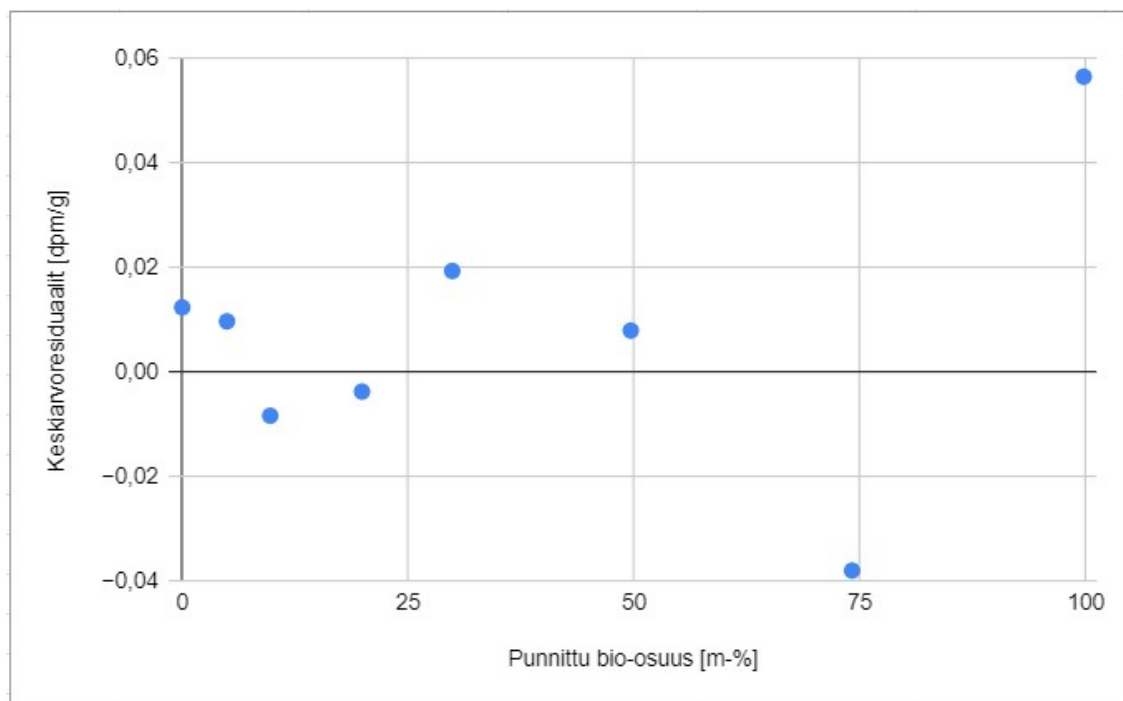
Kuva 12. Näytteissä tapahtuneet hajoamiset punnitun uusiutuvan dieselin funktiona.

Kuvan 12 regressiosuoran perusteella korrelaatio näytteen antaman vasteen ja näytteen pitoisuuden välillä vaikuttaa lineaariselta. Suoran tarkempi selitysaste on hyvä (0,9998), mikä viittaa siihen, että menetelmä olisi lineaarinen mitatulla pitoisuusalueella 0–100 m-%. Kuvaajan perusteella tehtiin myös residuaalikaavio (kuva 13). Residuaalit laskettiin kaavan 6 mukaisesti.



Kuva 13. Residuaalit laskettiin regressiosuoran yhtälön avulla.

Kaikilla pitoisuuksilla mitattujen näytteiden radiohiiliaktiivisuudet jakautuivat nollan molemmille puolille, joten mittausalue vaikuttaa lineaariselta. Residuaalit näyttävät kuitenkin hieman nousevan pienimmästä pitoisuudesta suurimpaan mentäessä. Mittauspisteiden radiohiiliaktiivisuuksista laskettiin vielä keskiarvot, joista laskettiin residuaalit (kuva 14).



Kuva 14. Mittausalueen mittauspisteiden keskiarvojen residuaalit.

Mittauspisteiden keskiarvojen residuaalit jakautuvat tasaisesti nollan molemmille puolille. Näytteet 50–100 m-% poikkeavat regressiosuorasta enemmän kuin muut pitoisuudet. Residuaalien suuruus näyttää kasvavan bio-osuuden kasvaessa, joten meentelmän lineaarisuus vaikuttaa olevan parempi mittausalueen alkupäässä. Suurimpien pitoisuuksien eroa saataisiin luultavasti pienennettyä mittaamalla näytteitä useamman kerran, koska mittauspisteitä oli melko vähän. Yhdenkin näytteen mittaaminen lisää voi muuttaa residuaaliarvoja jonkin verran mittauspisteiden vähyyden takia. Mitä enemmän mittauspisteitä on, sitä vähemmän yksi arvo vaikuttaa residuaaleihin. Regressiosuoran selityssaste oli hyvä, sekä residuaalit jakautuivat nollan molemmille puolille, joten menetelmän voidaan sanoa olevan lineaarinen mittausalueella 0–100 m-% uusiutuvaa dieseliä.

5.2 Toteamis- ja määrittäysrajojen tarkastelu

Toteamis- ja määrittäysrajat arvioitiin nollanäytteen vaihtelua, regressiosuoraa, sekä pienten pitoisuuksien näytteitä tarkastelemalla. Pienten pitoisuuksien näytteiden avulla arvioitiin ainoastaan määrittäysrajaa, tukien nollanäytteiden vaihtelun ja regressiosuoran avulla määritettyä rajaa.

5.2.1 Nollanäytteen vaihtelun tarkastelu

Toteamis- ja määrittäysrajat laskettiin useiden nollanäytteen mittauksien (dpm/g) keskiarvon (\bar{x}_0) ja keskihajonnan (s_0) perusteella. Mittaustulosten keskiarvo skaalattuna grammaa kohti, sekä keskihajonta on koottu taulukkoon 2. Taulukkoon on myös laskettu toteamis (LOD)- ja määrittäysrajaa (LOQ) vastaavat dpm/g-arvot, jotka laskettiin kaavojen 7 ja 8 mukaisesti. Nollanäytteiden kaikki mittaustulokset ovat liitteessä 2.

Taulukko 2. Nollanäytteiden keskiarvo, keskihajonta ja määrittäys- sekä toteamisraja radiohiiliaktiivisuuksina.

| Keskiarvo (dpm/g) | Keskihajonta (dpm/g) | LOD (dpm/g) | LOQ (dpm/g) |
|----------------------|-------------------------|----------------|----------------|
| 0,52 | 0,02 | 0,58 | 0,73 |

Toteamis- ja määrittäysrajan arvot LOD (dpm/g) ja LOQ (dpm/g) muutettiin vielä bio-osuus-konsentraatioiksi kuvan 12 suoran yhtälön ja kaavojen 7 ja 8 avulla. Toteamisraja laskettiin seuraavasti:

$$LOD_{dpm/g} = 0,114 \times LOD + 0,52, \quad (16)$$

mistä saadaan

$$LOD = \frac{LOD_{dpm/g} - 0,52}{0,114}. \quad (17)$$

Toteamisrajaksi saatiin 0,6 m-%. Määrittäysraja laskettiin vastaavasti:

$$LOQ = \frac{LOQ_{dpm/g} - 0,52}{0,114}. \quad (18)$$

Määrittäysrajaksi saatiin 1,8 m-%.

5.2.2 Regressiosuoran tarkastelu

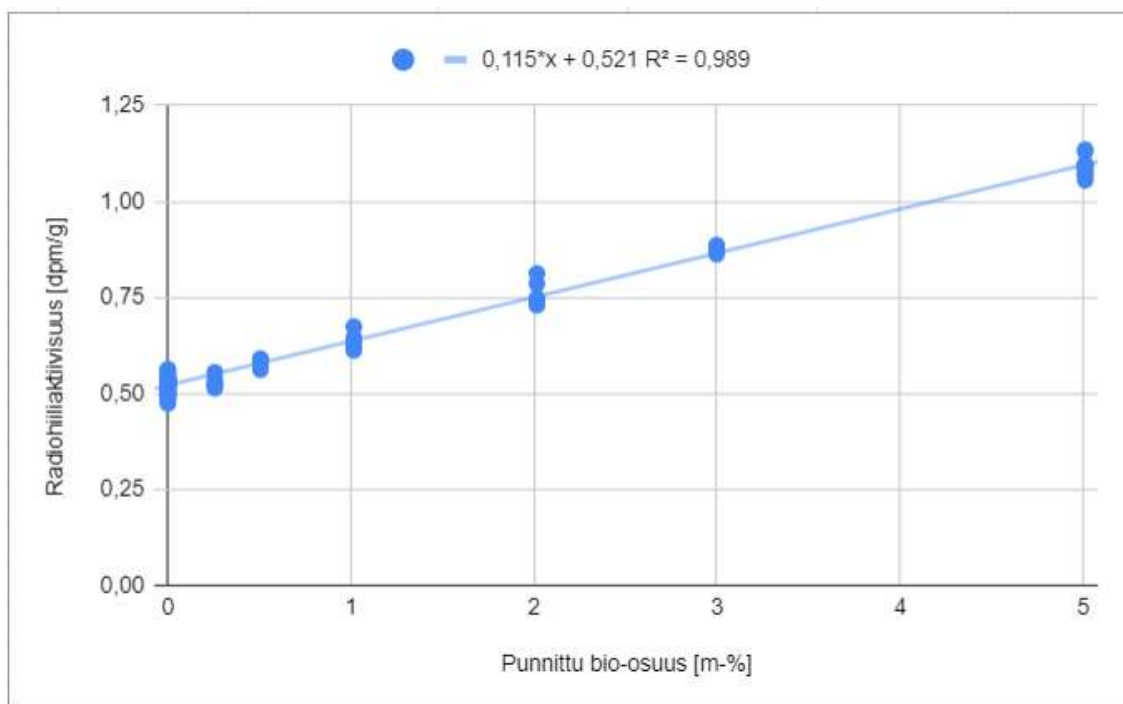
Lineaarisen regressiosuoran y-akselin keskihajonnan (s_y) ja kulmakertoimen (k) avulla saatiin laskettua toteamis- ja määrittäysrajat. Laskuihin käytettiin kuvan 12 suoran

regressionalyysin tuloksia. Kulmakertoimeksi saatiin 0,11 (dpm/g)/m-% ja y-akselin hajonnaksi 0,0058 dpm/g. Toteamis- ja määritysrajat laskettiin kaavojen 9 ja 10 mukaisesti. Toteamisrajaksi saatiin 0,2 m-% ja määritysrajaksi 0,5 m-%.

Rajat asettuivat pienemmiksi kuin nollanäytteen vaihtelun perusteella, koska suora on lineaarinen ja y-akselin keskihajonta oli lineaarisuuden takia melko pieni. Nollanäytteiden avulla määritetyt rajat ovat todennäköisesti todenmukaisempia kuin lineaarisen regressiosuoran mukaan määritetyt. On myös parempi arvioida toteamis- ja määritysraja suurimpien saatujen arvojen perusteella, jolloin menetelmällä saadaan todenmukaisia tuloksia mittausalueen alkupäässäkin.

5.2.3 Pienten pitoisuuksien tarkastelu

Pienten pitoisuuksien avulla arvioitiin määritysrajaa kolmella eri tavalla. Mittaustuloksia on havainnollistettu kuvan 15 suoralla, jossa on käytetty liitteen 4 tuloksia. Pieniin pitoisuuksiin otettiin mukaan myös 0 ja 5 m-% näytteet (liitteet 2 ja 3).



Kuva 15. Pienten pitoisuuksien suorassa mittaustulokset (dpm/g) punnitun uusiutuvan dieselin (m-%) funktiona.

Taulukossa 3 on pienille pitoisuuksille lasketut signaalin ja kohinan suhteet (SNR). Nollanäytteiden mittaustulosten (dpm/g) keskiarvo vähennettiin jokaisen pitoisuuden tuloksesta (korjattu dpm/g). Tämän jälkeen laskettiin signaalin ja kohinan suhde jakamalla korjattu mittaustulos nollanäytteiden keskiarvolla.

Taulukko 3. Pienten pitoisuuksien näytteiden avulla lasketut signaalin ja kohinan suhteet.

| Pitoisuus (m-%) | Mittaustulos (dpm/g) | Korjattu (dpm/g) | SNR |
|-----------------|----------------------|------------------|-------|
| 0,25 | 4,25 | 3,72 | 7,08 |
| 0,5 | 4,65 | 4,12 | 7,85 |
| 1,0 | 5,09 | 4,56 | 8,69 |
| 2,0 | 6,11 | 5,58 | 10,63 |
| 3,0 | 7,01 | 6,48 | 12,34 |
| 5,0 | 8,72 | 8,20 | 15,61 |

Määritysraja asettuu välille 1 ja 2 m-%, missä signaalin ja kohinan suhde saavuttaa arvon 10. Tarkkaa lukua ei voida määrittää, mutta tämä tukee nollanäytteiden ja regressiosuoran avulla arvioitua määritysrajaa.

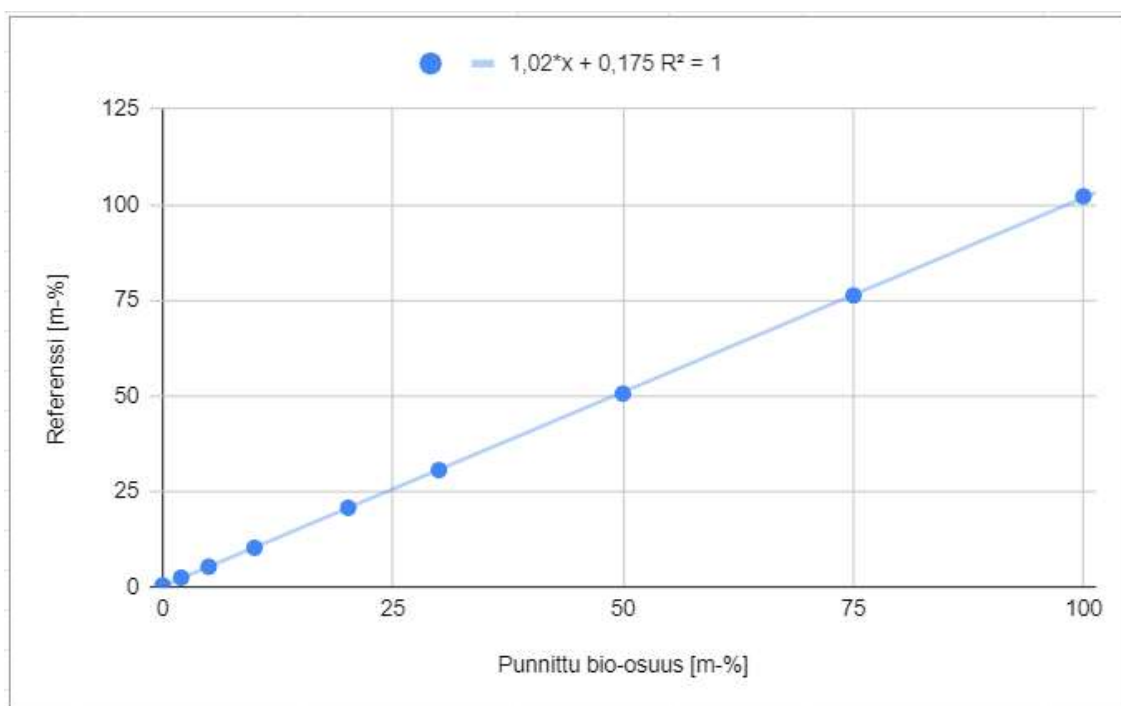
Määritysrajaa arvioitiin myös vertaamalla mittaustarkkuutta suhteellisen keskihajonnan ja suhteellisen poikkeaman avulla. Keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat (RSD) on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Pienten pitoisuuksien keskihajonnat.

| Näyte (m-%) | Keskiarvo (m-%) | Keskihajonta (m-%) | RSD (%) |
|-------------|-----------------|--------------------|---------|
| 0,00 | 0,00 | 0,18 | >1000 |
| 0,25 | 0,05 | 0,14 | 290 |
| 0,50 | 0,49 | 0,11 | 22 |
| 1,0 | 0,97 | 0,22 | 22 |
| 2,0 | 2,10 | 0,04 | 1,7 |
| 3,0 | 3,1 | 0,08 | 2,6 |
| 5,0 | 4,9 | 0,17 | 3,5 |

Taulukosta nähdään, että suhteelliset keskihajonnat ovat huomattavasti suurempia kaikkein pienimmillä pitoisuuksilla (0–1 m-%). Suhteellinen keskihajonta saisi vaihdella korkeintaan 10 %, jotta mittaustuloksia voidaan pitää luotettavina. Tämä 10 %:n suhteellisen epävarmuuden vaihtelun raja saavutetaan välillä 1 ja 2 m-%.

Kolmas tapa arvioida määritysrajaa on poikkeamien avulla. Tehtiin suora referenssilaboratorioiden tulosten (liite 5) keskiarvoista ja uusiutuvan dieselin punnituista pitoisuuksista (kuva 16).



Kuva 16. Referenssilaboratorioiden mittaustulokset punnitun uusiutuvan dieselin pitoisuuden (m-%) funktiona.

Taulukkoon 5 on laskettu kuvan 16 suoran yhtälön avulla referenssilaboratorioille teoreettinen massaprosenttiosuus (referenssi m-%), jonka avulla laskettiin poikkeamat (bias) ja suhteelliset poikkeamat. Referenssiarvot pitoisuuksille 2 ja 5 m-% ovat referenssilaboratorioiden oikeat mittaustulokset eivätkä suoran avulla arvioituja tuloksia.

Taulukko 5. Pienten pitoisuuksien suhteelliset poikkeamat referenssimittausten avulla.

| Näyte (m-%) | Laskettu (m-%) | Referenssi (m-%) | Bias (%) | Suhteellinen poikkeama (%) |
|----------------|-------------------|---------------------|-------------|----------------------------------|
| 0,0 | 0,00 | 0,18 | -0,18 | 100,00 |
| 0,25 | 0,05 | 0,22 | -0,18 | 78,72 |
| 0,5 | 0,49 | 0,67 | -0,18 | 27,48 |
| 1,0 | 0,97 | 1,16 | -0,19 | 16,73 |
| 2,0 | 2,08 | 2,42 | -0,34 | 13,96 |
| 3,0 | 3,06 | 3,29 | -0,24 | 7,17 |
| 5,0 | 4,92 | 5,29 | -0,37 | 6,92 |

Suhteellinen poikkeama laskee pitoisuuksien kasvaessa, ja määritysraja asettuisi 2 ja 3 m-% välille, jolloin suhteellinen poikkeama olisi noin 10 % ja tulokset olisivat suhteellisen tarkkoja. Tulokset ovat kuitenkin vain suuntaa antavia, koska referenssiarvot ovat suoran perusteella arvioituja, eivätkä oikeaa mittaustietoa, pois lukien 2 ja 5 m-% näytteet.

5.3 Mittaustarkkuuden tarkastelu

Mittaustarkkuutta eli systemaattista- ja satunnaista virhettä arvioitiin oikeellisuutta ja toistotarkkuutta mittaamalla. Oikeellisuutta arvioitiin nestetuikelaskurimittauksista laskettujen uusiutuvan polttoaineosuuksien keskiarvojen ja referenssilaboratorioiden mittaustulosten keskiarvojen avulla kaavan 11 mukaisesti. Keskiarvoista laskettiin poikkeamat oikeasta arvosta (bias) ja suhteelliset poikkeamat eli prosentilliset poikkeamat. Keskiarvot ja poikkeamat on koottu taulukkoon 6, jossa LSC tarkoittaa nestetuikelaskurin mittausten perusteella laskettujen bio-osuuksien keskiarvoja ja Ref referenssilaboratorioiden tulosten keskiarvoja.

Taulukko 6. LSC-mittausten ja referenssimittausten väliset poikkeamat.

| Näyte (m-%) | LSC (m-%) | Ref (m-%) | Bias (%) | Bias (%) |
|----------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| 0 | 0,00 | 0,38 | -0,38 | 100 |
| 2 | 2,10 | 2,42 | -0,35 | 14,5 |
| 5 | 4,92 | 5,29 | -0,37 | 6,99 |
| 10 | 9,71 | 10,2 | -0,52 | 5,06 |

| | | | | |
|-----|------|------|-------|------|
| 20 | 19,9 | 20,7 | -0,81 | 3,91 |
| 30 | 29,9 | 30,6 | -0,70 | 2,31 |
| 50 | 49,6 | 50,6 | -0,94 | 1,86 |
| 75 | 74,1 | 76,2 | -2,13 | 2,80 |
| 100 | 99,7 | 102 | -2,43 | 2,37 |

Suhteellinen poikkeama on pienin mittausalueen puolivälissä, 50 m-%:n kohdalla. Tämä poikkeama nousee varsinkin pienempiin pitoisuuksiin mentäessä. Ero voi johtua muun muassa siitä, että AMS-laboratorioissa (ref) saadaan huomattavasti tarkempia tuloksia. Mitä vähemmän uusiutuvaa dieseliä näytteessä on, sitä vähemmän LSC havaitsee tuikahduksia, mikä vaikuttaa suhteelliseen poikkeamaan sitä nostaen. Tällöin nestetuikelaskurilta havaitsematta jäänyt tuikahdus vaikuttaa tulokseen enemmän kuin suuremmilla pitoisuuksilla, joissa tuikahduksia tapahtuu enemmän. Menetelmän oikeellisuus on huonompi pienillä pitoisuuksilla, vaikka poikkeama referenssiarvosta on melko pieni. Pienemmillä pitoisuuksilla pienikin poikkeama nostaa suhteellista prosenttia melko paljon. Suurimmissa pitoisuuksissa (75 ja 100 m-%) suhteellinen poikkeama on hieman korkeampi kuin mittausalueen keskiosassa, mikä johtuu luultavasti vaimennuksesta, joka on suurempaa korkeilla bio-osuuspitoisuuksilla. Oikeellisuuteen vaikuttaa myös nollanäytteen tuikahdusten melko suuri määrä.

Täysin fossiilisessa nollanäytteessä havaittiin radiohiiliaktiivisuutta AMS-mittauksissa, mikä kertoo siitä, että mittauksen taustakorjaus ei ehkä ole ollut tarpeeksi tehokasta, jolloin pitoisuuteen on tullut mukaan myös taustan signaalia. Näytteiden bio-osuutta laskettaessa näytteistä vähennetään nollanäytteen grammaan skaalattu tuikahdusmäärä. Tällöin näytteiden bio-osuus näyttää hieman alakanttiin, mikä näkyy melkein systemaattisena poikkeamana referenssiarvoista. Referenssiarvot ovat hieman suurempia kuin punnitut massaprosenttiosuudet, mikä johtuu luultavimmin siitä, että uusiutuvassa dieselissä käytetty bioperäinen aine on ollut luonnossa jo pidemmän aikaa. Nestetuikelaskurilla mitattujen näytteiden bio-osuuslaskuissa käytettiin vuoden 2020 ilmakehän radiohiiliaktiivisuuden arvoa, joten senkin takia bio-osuusprosentit ovat hieman pienempiä.

Toistotarkkuutta tarkasteltiin mittaustoistojen tuikahdusten keskihajonnan ja suhteellisen keskihajonnan (RSD) avulla. Hajonnat ja keskiarvot on koottu taulukkoon 7.

Taulukko 7. 0–100 m-% näytteiden keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat.

| Näyte (m-%) | Keskiarvo (m-%) | Keskihajonta (m-%) | RSD (%) |
|----------------|--------------------|-----------------------|------------|
| 0 | 0,00 | 0,15 | |
| 2 | 2,07 | 0,28 | 13,4 |
| 5 | 4,93 | 0,21 | 4,22 |
| 10 | 9,72 | 0,24 | 2,48 |
| 20 | 19,88 | 0,29 | 1,47 |
| 30 | 29,87 | 0,57 | 1,91 |
| 50 | 49,62 | 0,27 | 0,55 |
| 75 | 74,12 | 0,52 | 0,70 |
| 100 | 99,74 | 0,74 | 0,74 |

Mittausten suhteellinen keskihajonta on huomattavasti suurempi mittausalueen alkupäässä ja pienenee suuria pitoisuuksia kohti. Toistotarkkuus paranee pienistä pitoisuuksista suurempiin mentäessä, mikä oli odotettavissa oikeellisuuden arvioinnissakin mainittujen tuikahdusten vähyiden takia mittausalueen alapäässä. Mitä enemmän tuikahduksia tapahtuu minuutissa, eli mitä suurempi on näytteen bio-osuuspitoisuus, sitä vähemmän laitteen oma epävarmuus vaikuttaa tulokseen suhteellisenä lukuna.

5.4 Laajennettu mittausepävarmuus MUKit-ohjelmalla

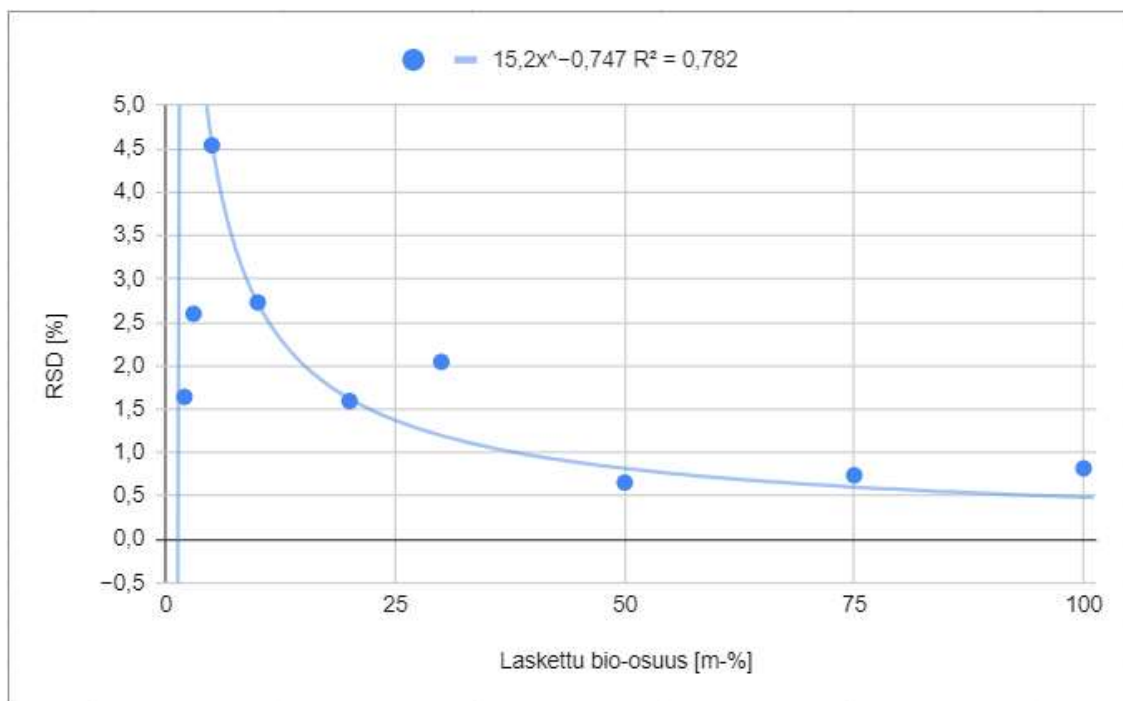
Mittausepävarmuutta arvioitiin SYKE:n MUKit-ohjelmalla, mikä laskee epävarmuuden ohjelmaan syötetyn datan perusteella. Referenssiarvoina käytettiin kahden AMS-laboratorion mittautulosten keskiarvoa. Ennen mittausepävarmuuden arviointia mittausalue jaettiin kahteen osaan. Pienemmillä pitoisuuksilla mittausepävarmuus laskettiin absoluuttisena epävarmuutena (m-%) ja korkeammilla pitoisuuksilla suhteellisenä epävarmuutena (%).

Suora jaettiin kahteen osaan suhteellisen keskihajonnan (RSD) avulla. Taulukossa 8 on kaikkien mittauspisteiden keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat.

Taulukko 8. Suhteellisen keskihajonnan avulla määritettiin suoran jakopiste.

| Keskiarvo (m-%) | Keskihajonta (m-%) | RSD (%) |
|--------------------|-----------------------|------------|
| 0,00 | 0,18 | |
| 0,07 | 0,14 | 191,51 |
| 0,51 | 0,11 | 20,53 |
| 0,99 | 0,22 | 21,72 |
| 2,10 | 0,03 | 1,64 |
| 3,08 | 0,08 | 2,60 |
| 4,96 | 0,23 | 4,54 |
| 9,75 | 0,27 | 2,73 |
| 19,90 | 0,32 | 1,59 |
| 29,89 | 0,61 | 2,05 |
| 49,65 | 0,33 | 0,66 |
| 74,15 | 0,55 | 0,74 |
| 99,78 | 0,82 | 0,82 |

Suhteellinen keskihajonta on suurta pienimmillä pitoisuuksilla, ja tasaantuu 1 ja 2 m-% välissä. Jakopiste määritetään suhteellisen keskihajonnan avulla piirtämällä kuvaaja (kuva 17), jossa laskettu bio-osuus on suhteellisen keskihajonnan funktiona. Kuvaajan yhtälön avulla saadaan laskettua jakopiste, kun käytetään y-arvona pitoisuutta, jossa RSD tasaantuu.



Kuva 17. Mittausalueen jakopisteen selvittämistä varten tehtiin kuvaaja, jossa laskettu bio-osuus on suhteellisen keskihajonnan funktiona.

Koska suhteellinen keskihajonta tasaantuu 1 ja 2 m-% välillä, laskettiin kuvaajan yhtälön avulla bio-osuus, kun RSD on 1,5 %. Kuvaajan ja RSD:n avulla määritetty jakopiste ei ole tarkka, mutta niiden avulla saadaan silti jaettua mittausalue tarpeeksi hyvin MUKit-laskentaa varten. Suoran yhtälön avulla jakopisteeksi saatiin 22,2 m-%. Tätä pienemmillä pitoisuuksilla laajennettu mittausepävarmuus laskettiin absoluuttisena (m-%), ja suuremmilla pitoisuuksilla suhteellisenä (%). Kuvassa 18 on yhteenveto Mukit-analyyseistä molemmilla pitoisuusalueilla. Tarkemmat raportit ovat liitteissä 6 (2–22,2 m-%) ja 7 (22,2–100 m-%).

4.6.2020

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

| | |
|---|------------------|
| Method name | NRD 2-100 wt-% |
| Measurand | Carbon-14 |
| Sample Type (Matrix) | Renewable diesel |
| Analysis Principle (Analyzer etc.) | LSC |

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

| Concentration range (wt-%) | Within-lab Reproducibility Data | u (Rw) | Bias Data | u (bias) | Combined standard uncertainty | Expanded uncertainty |
|----------------------------|--|-----------|---|-----------|-------------------------------|----------------------|
| 2-22,2 | Control sample covering the whole analytical process | 0,23 wt-% | Certified reference material / Control Sample | 0,51 wt-% | 0,56 wt-% | 2 wt-% |
| 22,2-100 | Control sample covering the whole analytical process | 0,55 % | Certified reference material / Control Sample | 2,29 % | 2,36 % | 5 % |

Kuva 18. Menetelmän laajennettu mittausepävarmuus laskettiin Mukit-ohjelmalla.

Laajennetuksi mittausepävarmuudeksi 95 % luottamustasolla 2–22,2 m-% bio-osuuspi-toisuuksilla saatiin 2 m-% ja 22,2–100 m-% pitoisuuksilla 5 %. Vuonna 2018 tehdyssä validoinnissa laajennetuksi mittausepävarmuudeksi saatiin 13 %, joka oli laskettu koko mittausalueelle. Mittausalueen jakaminen kahteen osaan antoi siis melko paljon parem-mat ja todenmukaisemmat epävarmuudet kuin koko mittausalueelle laskettu epävar-muus.

6 Yhteenveto

Validointityössä tutkittiin menetelmän lineaarisuutta, toteamis- ja määrittysrajoja, mittaus-tarkkuutta sekä laajennettua mittausepävarmuutta. Tulosten perusteella menetelmä so-veltuu tarkoitukseensa eli uusiutuvan dieselin bio-osuuden mittaamiseen. Menetelmä on

lineaarinen koko mittausalueella 2–100 m–%, vaikka lineaarisuus heikkeneekin hieman suurempiin pitoisuuksiin mentäessä. Toteamisrajaksi saatiin 0,6 m–%, eli laite havaitsee radiohiiliaktiivisuuden näytteestä, joka sisältää tämän verran bio-osuutta massaprosentteina. Määritysrajaksi saatiin 1,8 m–%, eli pitoisuudesta 1,8 m–% ylöspäin saadaan luotettavia mittaustuloksia. Mittaustarkkuutta tutkiessa havaittiin, että oikeellisuus on heikompi mittausalueen alkupäässä, mutta paranee mitä suurempia pitoisuuksia mitataan. Toistotarkkuus puolestaan paranee suuremmista pitoisuuksista pienempiä kohti mentäessä. MUKit-ohjelmalla saatiin laajennetuksi mittausepävarmuudeksi 2–22,2 m–%:n alueella 2 m–%, ja sitä suuremmilla pitoisuuksilla 100 m–%:iin asti 5 % luottamustasolla 95 %. Tulokset ilmoitetaan siis 22,2 m–% asti tarkkuudella ± 2 m–% ja siitä ylöspäin tarkkuudella ± 5 %. Taulukkoon 9 on vielä koottu kaikilla validointiparametreilla saadut tulokset.

Taulukko 9. Yhteenveto kaikista tuloksista.

| Parametri | Tulos |
|---|--|
| Lineaarisuus | Lineaarinen alueella 2–100 m–% |
| Toteamisraja LOD | 0,6 m–% |
| Määritysraja LOQ | 1,8 m–% |
| Mittaustarkkuus | Oikeellisuus paranee suurempia pitoisuuksia kohti mentäessä ja toistotarkkuus pieniä pitoisuuksia kohti mentäessä. |
| Laajennettu mittausepävarmuus (2–22,2 m–%) | 2 m–% |
| Laajennettu mittausepävarmuus (22,2–100 m–%) | 5 % |

Mittausten aikana huomattiin, että näytteiden tSIE-arvot olivat varsinkin pienissä bio-osuuspitoisuuksissa melko matalia. Ihanteellisessa näytteessä arvo on suurempi kuin 800, mikä tarkoittaa sitä, että näyte on kirkasta ja väritöntä. Ulkoisen standardin spektrin vaimennusparametrit laskivat sitä mukaa kuin näytteen bio-osuuspitoisuuskin, johtuen

fossiilisen dieselin vaaleankeltaisesta väristä. Taulukkoon 10 on kirjattu jokaisen mitatun pitoisuuden tSIE-arvojen keskiarvo.

Taulukko 10. Eri pitoisten dieselnäytteiden ulkoisen standardin spektrin vaimennuskertoimet.

| Bio-osuus (m-%) | tSIE |
|-----------------|------|
| 0,00 % | 640 |
| 0,25 % | 642 |
| 0,50 % | 640 |
| 1,00 % | 641 |
| 2,00 % | 643 |
| 3,00 % | 647 |
| 5,00 % | 653 |
| 10,00 % | 658 |
| 20,00 % | 677 |
| 30,00 % | 720 |
| 50,00 % | 737 |
| 75,00 % | 786 |
| 100,00 % | 834 |

tSIE-arvojen mukaan nestetuikelaskurin teho ja tarkkuus ovat ihanteellisimpia mitattaessa täysin uusiutuvan, värittömän ja kirkkaan dieselin bio-osuutta. Mitä fossiilisempaa näytettä mitataan, sitä alhaisempi on tSIE-arvo, ja samalla laitteen tehokkuus ja herkkyys.

Täysin fossiilinen diesel antoi tuikahdussignaaleja, mikä voi johtua monesta eri asiasta. Fossiilinen diesel, josta lähetettiin näytteet myös AMS-laboratorioihin mitattaviksi, on voinut kontaminoitua jo ennen validointityön aloitusta. On mahdollista, että esimerkiksi säilöntäkanisterissa, jossa projektia varten tilattu diesel tuotiin, on ollut aikaisemmin biopestäistä ainetta, josta olisi jäänyt jäämiä fossiiliseen dieseliin. Tämä on voinut vaikuttaa näytteen antamiin tuikahduksiin niiden määrää kasvattaen, ja siten pienentäen muiden näytteiden laskettua bio-osuuspitoisuutta. Referenssilaboratorioiden oma nollanäyte antoi tuloksen, joka oli huomattavasti lähempänä nollaa kuin tässä validointiprojektissa käytetty nollanäyte. Tämä tukee ajatusta siitä, että fossiilinen diesel olisi voinut kontaminoitua. Kontaminoitumisen mahdollisuutta ja kanisterin alkuperää ei saatu varmistettua, joten vaadittaisiin vielä lisätutkimuksia esimerkiksi mittaamalla useiden eri fossiilisen

dieselin erien näytteitä ja varmistamalla etukäteen, että säiliökanisterit olisivat täysin puhtaita.

Fossiilisen dieselin kemiallinen koostumus on erilainen uusiutuvan dieselin koostumukseen verrattuna, mikä on voinut vaikuttaa omalta osaltaan varsinkin nollanäytteiden ja vain vähän uusiutuvaa dieseliä sisältävien näytteiden aikaansaamiin tuikahduksiin, koska niissä oli fossiilista suhteessa enemmän kuin suurempien bio-osuuspitoisuuksien näytteissä. Tulokset olivat kuitenkin nollanäytteen pienentävästä vaikutuksestakin huolimatta melko hyviä, joten fossiilisen dieselin vaikutus jäi lopulta pieneksi. Systemaattisesti referenssilaboratorioiden arvoja pienemmät nestetuikelaskuritulokset vaikuttivat eniten MUKitilla laskettuun laajennettuun mittausepävarmuuteen, jossa AMS-laboratorioiden tuloksia käytettiin referenssiarvoina. Laajennettu mittausepävarmuus jäi kuitenkin melko pieneksi, joten vaikutus ei lopulta siihenkään ollut merkittävä.

Validointiparametrejä olisi mahdollisesti voitu saada paremmiksi ja tarkemmiksi mittaamalla useampia näytteitä, mutta rajallinen laiteaika ja pitkä mittausaika rajoittivat mitattujen näytteiden lukumäärää. Näytteitä saatiin kuitenkin mitattua melko paljon rajallisesta laiteajastakin huolimatta, ja validointi saatiin laajennettua 100 m-% uusiutuvaa dieseliä saakka. Menetelmän todettiin sopivan hyvin uusiutuvan dieselin bio-osuuden määrittämiseen, ja sitä voidaan hyödyntää nykyisissä ja tulevaisissa bio-osuusmittauksissa nestetuikelaskurilla.

Lähteet

- 1 Hiilidioksidi ja hiilen kiertokulku. Verkkoaineisto. Ilmasto-opas.fi. <<https://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/ilmio/-/artikkeli/1e92115d-8938-48f2-8687-dc4e3068bdbd/hiilidioksidi-ja-hiilen-kiertokulku.html>>. Luettu 3.4.2020.
- 2 Juuremme. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <<https://www.neste.com/fi/konserni/tietoa-meista/juuremme>>. Luettu 3.4.2020.
- 3 Uusiutuvat ratkaisut liikenteessä. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <<https://www.neste.com/fi/konserni/vastuullisuus/puhtaamat-ratkaisut>>. Luettu 3.4.2020.
- 4 Neste Renewable Diesel Handbook. 2016. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <https://www.neste.com/sites/neste.com/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf>. Luettu 6.4.2020.
- 5 DIN 51637:2015-04. 2015. Liquid petroleum products – Determination of the bio-based hydrocarbon content in diesel fuels and middle distillates using liquid scintillation method. DIN Deutsches Institut für Normung
- 6 Validation plan for Liquid Scintillation Counting analysis of biogenic content by method DIN 51637 for Neste Renewable Diesel. 2020. Yrityksen sisäinen dokumentti. Neste Oyj.
- 7 Hautanen, Pertti. 2017. Radiohiiliajoitus. Pro gradu -tutkielma. Jyväskylän yliopisto, fysiikan laitos. Jyväskylän yliopiston julkaisuarkisto.
- 8 Taylor, R.E. & Bar-Yosef, Ofer. 2014. Radiocarbon Dating: An Archaeological Perspective. E-kirja. Toinen painos. Left Coast Press, Inc. Walnut Creek, California.
- 9 Welte, Caroline. 2015. Laser Ablation Coupled with Accelerator Mass Spectrometry for Online Radiocarbon Analysis. Swiss Federal institute of Technology in Zürich. ETH Zürich Research Collection.
- 10 Libby, W.F. 1972. Radiocarbon dating, memories and hopes. Verkkoaineisto. University of North Texas. UNT Digital Library. <<https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1023753/m1/1/>>. Luettu 14.4.2020.
- 11 Ikäheimonen, Tarja K. 2002. Säteily- ja ydinturvallisuus. Teoksessa Säteily ja sen havaitseminen. Säteilyturvakeskus. Helsinki

- 12 Hua, Quan; Barbetti, Mike & Rakowski, Andrzej. 2013. Atmospheric Radiocarbon for the Period 1950–2010. Verkkoaineisto. <https://www.cambridge.org/core/services/aop-cambridge-co-re/content/view/6BD120B674D0467B648CE1B8DF6428B8/S0033822200048979a.pdf/atmospheric_radiocarbon_for_the_period_19502010.pdf>. Luettu 14.4.2020.
- 13 ASTM D6866-20. 2020. Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. ASTM International, West Conshohocken, United States of America.
- 14 Oinonen, Markku & Pesonen, Antto. 2014. Bio-osuusmäärittäykset. Verkkoaineisto. Luonnontieteellinen keskusmuseo. <<https://www.luomus.fi/fi/bio-osuusmaaritykset>>. Luettu 15.4.2020.
- 15 Klemola, Seppo. 2015. Säteilyn ilmaisimet. Teoksessa Säteily ja sen havaitseminen. Säteilyturvakeskus. Helsinki
- 16 Ikäheimonen, Tarja K.; Klemola, Seppo; Vesterbacka, Pia & Rahola, Tua. Aktiivisuuden määrittäminen. Teoksessa Säteily ja sen havaitseminen. Säteilyturvakeskus. Helsinki.
- 17 Liquid Scintillation Counting. Verkkoaineisto. Perkin Elmer. <<https://www.perkinelmer.com/fi/lab-products-and-services/application-support-knowledgebase/radiometric/liquid-scintillation-counting.html>>. Luettu 16.4.2020.
- 18 Quench, Counting Efficiency, and Quench Correction. Verkkoaineisto. Perkin Elmer. <<https://www.perkinelmer.com/fi/lab-products-and-services/application-support-knowledgebase/radiometric/quench.html>>. Luettu 28.4.2020.
- 19 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Edita Publishing Oy. Helsinki.
- 20 Accelerator Mass Spectrometry. Verkkoaineisto. Helsinki Accelerator Laboratory. Helsingin yliopisto. <<http://helsinki.fi/en/researchgroups/helsinki-accelerator-laboratory/research/accelerator-mass-spectrometry>>. Luettu 17.4.2020.
- 21 Accelerator Mass Spectrometry (AMS) Dating. Verkkoaineisto. Beta Analytic Testing Laboratory. <<https://www.radiocarbon.com/accelerator-mass-spectrometry.htm>>. Luettu 16.4.2020.
- 22 Golser, R.; Gnaser, H.; Kutschera, W.; Priller, A.; Steier, P.; Wallner A.; Cízek, M.; Horáček, J & Domcke, V. 2005. Experimental and Theoretical Evidence for Long-Lived Molecular Hydrogen Anions H_2^- and D_2^- . Verkkoaineisto. Kokoelmassa Physical Review Letters. <https://www.researchgate.net/publication/7670735_Experimental_and_Theoretical_Evidence_for_Long-Lived_Molecular_Hydrogen_Anions_H_2_-_and_D_2->. Luettu 20.4.2020.

- 23 Galli, I.; Bartalini, S.; Ballerini, R.; Barucci, M.; Cancio, P.; De Pas, M.; Giusfredi, G.; Mazzotti, D; Akikusa, N. & De Natale P. 2016. Spectroscopic detection of radiocarbon dioxide at parts-per-quadrillion sensitivity. Verkkoaineisto. Optical Society of America. <<https://osapublishing.org/optica/fulltext.cfm?uri=optica-3-4-385&id=338799>>. Luettu 17.4.2020.
- 24 Positive Ion Mass Spectrometry (PIMS) Systems. Verkkoaineisto. National Electrostatics Corp. <<https://www.pelletron.com/products/positive-ion-mass-spectrometry-pims-systems/>>. Luettu 20.4.2020.
- 25 Freeman, Stewart P.H.T.; Shanks, Richard P.; Donzel, Xavier & Gaubert, Gabriel. 2015. Radiocarbon positive-ion mass spectrometry. Verkkoaineisto. Teoksessa Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. ScienceDirect. Elsevier. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X15003821>>. Luettu 20.4.2020.
- 26 Mores, Michael & the NEC Sales Team. 2019. PIMS Update. Verkkoaineisto. National Electrostatics Corp. <<https://www.pelletron.com/wp-content/uploads/2019/06/PIMS-Update-June-2019.pdf>>. Luettu 20.4.2020.
- 27 Hägg, Margareta. 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Verkkoaineisto. VTT Technology. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. <<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T276.pdf>>. Luettu 21.4.2020.
- 28 Ehder, Tapio. 2005. Kemian metrologian opas. Metrologian neuvottelukunta. Kemian ja biologian jaosto. Kemian työryhmä. Helsinki. <<http://vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>>. Luettu 21.4.2020.
- 29 Ruismäki, Mia. 2019. Analyysimenetelmän validointi. Oppimateriaali. Analyysin laadunvarmistus ja laitteiden ylläpito. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 30 Shrivastava, Alankar & Gupta, P. Vipin. 2011. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. Verkkoaineisto. Department of Pharmaceutical analysis. B. R. Nahata College of Pharmacy. India. Chronicles of Young Scientists. <http://cysonline.org/temp/ChronYoungSci2121-3140748_084327.pdf>. Luettu 27.4.2020.
- 31 Kuusisto, Janita. 2020. Lentopolttoaineen bio-osuuden määrittäminen nestetuikelaskurilla. Menetelmän kehitys ja validointi. Opinnäytetyö. Laboratoriotekniikka. Tampereen ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 32 Stenvall, Karoliina. 2020. Anionimäärittäksen validointi. Ionikromatografinen menetelmä. Opinnäytetyö. Prosessi- ja materiaalitekniikka. Turun ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.

- 33 Mittausepävarmuusohjelmisto (Mukit). 2013. Suomen ympäristökeskus SYKE.
<https://syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu_ja_laboratoriopalvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUkit_mittausepavarmuusohjelma>. Päivitetty 30.1.2020. Luettu 27.4.2020.
- 34 Magnusson, Bertil; Näykki, Teemu; Hovind, Håvard; Krysell, Mikael & Sahlin, Eskil. 2017. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. NT TR 537 edition 4. Verkkoaineisto. Nordtest.
<<http://nordtest.info/index.php/technical-reports/item/handbook-for-calculation-of-measurement-uncertainty-in-environmental-laboratories-nt-tr-537-edition-4.html>>. Luettu 27.4.2020.

Liitteet

Liite 1. Dieselnäytteiden valmistus punnitsemalla

Taulukkoon 1 on kirjattu fossiilisen (m_{fos}) ja uusiutuvan (m_{NRD}) dieselin punnitusmäärät näytteitä valmistettaessa. Punnitustuloksista laskettiin jokaiselle näytteelle kokonaismassa (m_{kok}) ja todellinen bio-osuuden massaprocentti ($m\%$). Täysin fossiilisen dieselin todellinen massaprocentti on 0 % ja täysin uusiutuvan 100 %, joten niitä ei ole otettu taulukkoon mukaan.

Taulukko 1. Punnitustulokset näytteiden valmistuksessa.

| m_{fos} (g) | m_{NRD} (g) | m_{kok} (g) | $m\%$ (NRD) |
|---------------|---------------|---------------|-------------|
| 59,8 | 0,2 | 60,0 | 0,26 |
| 59,7 | 0,3 | 60,0 | 0,51 |
| 59,4 | 0,6 | 60,0 | 1,02 |
| 588,1 | 12,1 | 600,2 | 2,02 |
| 58,2 | 1,8 | 60,0 | 3,00 |
| 570,5 | 30,1 | 600,6 | 5,01 |
| 539,9 | 59,9 | 599,8 | 9,99 |
| 480,2 | 121,3 | 601,5 | 20,17 |
| 420,2 | 180,2 | 600,4 | 30,01 |
| 299,9 | 299,8 | 599,7 | 49,99 |
| 149,6 | 449,7 | 599,3 | 75,04 |

Liite 2. Nollanäytteiden tulokset

Taulukkoon 1 on koottu kaikkien mitattujen nollanäytteiden tulokset. Bio-osuus massa-prosentteina laskettiin kaavan 5 mukaisesti. Kaavassa käytetty dpm_0 tarkoittaa nollanäytteiden tulosten keskiarvoa (4,18) ja m_0 nollanäytteiden punnitusten keskiarvoa (8,00). Kaavassa x_c on 0,85 ja a_c 13,56.

Taulukko 1. Nollanäytteiden mittaustulokset

| Punnittu bio-osuus (m-%) | Massa (g) | Mittaustulos (DPM) | Laskettu bio-osuus (m-%) |
|-----------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------------|
| 0,000 | 8,010 | 4,500 | 0,347 |
| 0,000 | 8,005 | 4,280 | 0,108 |
| 0,000 | 7,999 | 4,190 | 0,013 |
| 0,000 | 8,003 | 4,500 | 0,349 |
| 0,000 | 7,998 | 4,210 | 0,035 |
| 0,000 | 7,997 | 4,390 | 0,232 |
| 0,000 | 8,007 | 3,910 | -0,296 |
| 0,000 | 8,004 | 4,000 | -0,197 |
| 0,000 | 7,997 | 4,190 | 0,014 |
| 0,000 | 7,994 | 4,330 | 0,168 |
| 0,000 | 7,994 | 4,410 | 0,256 |
| 0,000 | 7,994 | 3,950 | -0,246 |
| 0,000 | 8,002 | 4,170 | -0,010 |
| 0,000 | 8,003 | 4,130 | -0,055 |
| 0,000 | 8,001 | 4,160 | -0,020 |
| 0,000 | 7,994 | 4,090 | -0,093 |
| 0,000 | 8,000 | 3,940 | -0,260 |
| 0,000 | 7,997 | 4,290 | 0,124 |
| 0,000 | 8,000 | 4,210 | 0,035 |
| 0,000 | 8,000 | 4,190 | 0,012 |
| 0,000 | 7,996 | 4,190 | 0,015 |
| 0,000 | 8,002 | 4,310 | 0,142 |
| 0,000 | 7,997 | 4,300 | 0,134 |
| 0,000 | 8,005 | 4,140 | -0,045 |
| 0,000 | 7,999 | 4,290 | 0,122 |

| | | | |
|-------|-------|-------|--------|
| 0,000 | 7,993 | 4,270 | 0,104 |
| 0,000 | 7,994 | 4,210 | 0,038 |
| 0,000 | 7,993 | 3,920 | -0,278 |
| 0,000 | 8,002 | 4,270 | 0,098 |
| 0,000 | 7,999 | 4,140 | -0,041 |
| 0,000 | 7,999 | 4,210 | 0,035 |
| 0,000 | 7,996 | 4,150 | -0,029 |
| 0,000 | 8,004 | 4,250 | 0,076 |
| 0,000 | 8,003 | 4,250 | 0,076 |
| 0,000 | 8,002 | 3,790 | -0,424 |
| 0,000 | 7,996 | 4,030 | -0,160 |
| 0,000 | 8,004 | 4,270 | 0,098 |
| 0,000 | 7,998 | 3,840 | -0,368 |
| 0,000 | 8,003 | 4,030 | -0,163 |
| 0,000 | 8,003 | 4,230 | 0,054 |

Liite 3. Lineaarisuuden tulokset

Taulukkoon 1 on koottu kaikkien lineaarisuuden näytteiden tulokset (5–100 m-%). Bio-osuus massaprosentteina laskettiin samalla tavalla kuin liitteessä 2.

Taulukko 1. Lineaarisuuden mittaustulokset.

| Punnittu bio-osuus (m-%) | Massa (g) | Mittaustulos (DPM) | Laskettu bio-osuus (m-%) |
|-----------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------------|
| 5,012 | 8,004 | 8,770 | 4,999 |
| 5,012 | 8,004 | 9,040 | 5,294 |
| 5,012 | 8,000 | 8,690 | 4,917 |
| 5,012 | 8,005 | 8,780 | 5,009 |
| 5,012 | 8,002 | 8,560 | 4,773 |
| 5,012 | 8,001 | 8,630 | 4,851 |
| 5,012 | 7,995 | 8,530 | 4,748 |
| 5,012 | 8,003 | 8,770 | 5,001 |
| 5,012 | 8,000 | 9,080 | 5,343 |
| 5,012 | 7,999 | 8,440 | 4,646 |
| 9,987 | 8,000 | 13,390 | 10,040 |
| 9,987 | 7,999 | 13,280 | 9,921 |
| 9,987 | 8,005 | 12,780 | 9,366 |
| 9,987 | 7,998 | 12,990 | 9,607 |
| 9,987 | 7,997 | 13,160 | 9,794 |
| 20,166 | 7,998 | 22,180 | 19,626 |
| 20,166 | 8,004 | 22,270 | 19,705 |
| 20,166 | 8,002 | 22,810 | 20,300 |
| 20,166 | 8,000 | 22,250 | 19,695 |
| 20,166 | 8,001 | 22,710 | 20,196 |
| 30,013 | 8,001 | 30,860 | 29,075 |
| 30,013 | 8,005 | 32,050 | 30,355 |
| 30,013 | 8,004 | 31,680 | 29,958 |
| 30,013 | 8,005 | 32,250 | 30,572 |
| 30,013 | 7,999 | 31,250 | 29,508 |
| 49,992 | 8,003 | 49,660 | 49,550 |
| 49,992 | 8,006 | 49,490 | 49,343 |

| | | | |
|---------|-------|--------|---------|
| 49,992 | 7,997 | 49,470 | 49,381 |
| 49,992 | 7,996 | 50,090 | 50,069 |
| 49,992 | 7,992 | 49,930 | 49,917 |
| 75,038 | 8,003 | 72,740 | 74,695 |
| 75,038 | 8,000 | 72,390 | 74,344 |
| 75,038 | 8,004 | 72,330 | 74,243 |
| 75,038 | 7,996 | 71,510 | 73,422 |
| 75,038 | 7,996 | 71,740 | 73,679 |
| 75,038 | 7,997 | 72,210 | 74,175 |
| 75,038 | 8,000 | 72,960 | 74,963 |
| 75,038 | 7,995 | 72,700 | 74,728 |
| 75,038 | 7,993 | 71,550 | 73,495 |
| 75,038 | 8,005 | 71,860 | 73,721 |
| 100,000 | 7,996 | 95,660 | 99,757 |
| 100,000 | 7,995 | 96,960 | 101,188 |
| 100,000 | 7,996 | 95,440 | 99,522 |
| 100,000 | 7,993 | 95,080 | 99,166 |
| 100,000 | 8,004 | 95,320 | 99,281 |

Liite 4. Pienten pitoisuuksien tulokset

Taulukkoon 1 on koottu pienten pitoisuuksien kaikki mittaustulokset (0,25–3 m-%). Bio-osuuspitoisuudet on laskettu samalla tavalla kuin liitteissä 2 ja 3.

Taulukko 1. Pienten pitoisuuksien mittaustulokset.

| Punnittu bio-osuus (m-%) | Massa (g) | Mittaustulos (DPM) | Laskettu bio-osuus (m-%) |
|-----------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------------|
| 0,256 | 8,004 | 4,200 | 0,021 |
| 0,256 | 8,000 | 4,440 | 0,285 |
| 0,256 | 8,005 | 4,300 | 0,129 |
| 0,256 | 8,004 | 4,110 | -0,077 |
| 0,256 | 7,994 | 4,180 | 0,005 |
| 0,505 | 8,002 | 4,620 | 0,480 |
| 0,505 | 7,996 | 4,710 | 0,582 |
| 0,505 | 7,996 | 4,490 | 0,342 |
| 0,505 | 7,997 | 4,720 | 0,592 |
| 0,505 | 8,000 | 4,700 | 0,568 |
| 1,016 | 8,002 | 5,170 | 1,079 |
| 1,016 | 8,004 | 4,900 | 0,783 |
| 1,016 | 8,005 | 5,040 | 0,936 |
| 1,016 | 7,999 | 4,950 | 0,842 |
| 1,016 | 7,997 | 5,390 | 1,322 |
| 2,016 | 8,001 | 6,500 | 2,530 |
| 2,016 | 8,002 | 6,290 | 2,299 |
| 2,016 | 8,005 | 5,840 | 1,807 |
| 2,016 | 7,998 | 5,930 | 1,911 |
| 2,016 | 7,993 | 5,980 | 1,969 |
| 2,998 | 8,005 | 6,980 | 3,048 |
| 2,998 | 7,999 | 6,900 | 2,967 |
| 2,998 | 8,001 | 7,020 | 3,096 |
| 2,998 | 8,000 | 7,090 | 3,174 |
| 2,998 | 7,995 | 7,050 | 3,134 |

Liite 5. Referenssilaboratorioiden tulokset

AMS-laboratorioiden tulokset saatiin pMC-arvoina. Ne saadaan muutettua massapro-senteiksi seuraavalla kaavalla:

$$m-\% = \frac{pMC}{a_c} \times 100 \%$$

Tämän vuoden hiilen aktiivisuusarvo a_c on 13,5, joka vastaa sataa, niin pMC on sama kuin massaprosentti. Taulukkoon 1 on koottu molempien referenssilaboratorioiden tulokset ja niiden keskiarvo.

Taulukko 1. AMS-laboratorioiden tulokset.

| Beta Analytic (m-%) | Beta Analytic virhe (m-%) | HY (m-%) | HY virhe (m-%) | AMS erotus (m-%) | AMS pMC keskiarvot (m-%) |
|------------------------|------------------------------|-------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|
| 0,38 | 0,04 | 0,38 | 0,11 | 0,00 | 0,38 |
| 2,46 | 0,04 | 2,37 | 0,11 | 0,09 | 2,42 |
| 5,22 | 0,05 | 5,36 | 0,11 | -0,14 | 5,29 |
| 10,29 | 0,06 | 10,16 | 0,11 | 0,13 | 10,23 |
| 20,73 | 0,09 | 20,62 | 0,11 | 0,11 | 20,68 |
| 30,79 | 0,11 | 30,33 | 0,11 | 0,46 | 30,56 |
| 51,10 | 0,14 | 50,00 | 0,16 | 1,10 | 50,55 |
| 76,50 | 0,18 | 75,98 | 0,20 | 0,52 | 76,24 |
| 101,56 | 0,22 | 102,78 | 0,24 | -1,22 | 102,17 |

Liite 6. MUKit-raportti 2–22,2 m-%

Laajennettu mittausepävarmuus laskettiin Mukit-ohjelman avulla pienille pitoisuuksille absoluuttisena epävarmuutena.

Nordtest Report

Page 1 of 2

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

| Step | Action | NRD 2-100 wt-% | 4.6.2020 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|---|---------------|----------------|---|---|---|---|--------------------------------------|------------|-----------|-------------|-------------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|---|----|---|---|----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|---|---|---|---|----------------------|--|--|--|--|------------------------|--|--|--|--|
| 1 | Specify Measurand | Measurand: Carbon-14 Concentration range: 2 - 22,2 wt-% Sample Type (Matrix): Renewable diesel Analysis Principle (Analyzer etc.): LSC | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ Control sample that covers all the steps in the analytical process | Control samples: Number of control samples: 10 Average concentration: 4,95816 wt-% Standard deviation, s_{Rw} : 0,23 wt-% $u(R_w) = s_{Rw} = 0,23 \text{ wt-%}$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$ | Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 4 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td><td>2,415 wt-%</td><td>5,29 wt-%</td><td>10,225 wt-%</td><td>20,675 wt-%</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td><td>0,08 wt-%</td><td>0,08 wt-%</td><td>0,09 wt-%</td><td>0,10 wt-%</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>2,103215 wt-%</td><td>4,958155 wt-%</td><td>9,745751 wt-%</td><td>19,904333 wt-%</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,03 wt-%</td><td>0,23 wt-%</td><td>0,27 wt-%</td><td>0,32 wt-%</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>5</td><td>10</td><td>5</td><td>5</td></tr><tr><td>$bias_i = c_i - c_{ref i}$</td><td>-0,31 wt-%</td><td>-0,33 wt-%</td><td>-0,48 wt-%</td><td>-0,77 wt-%</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>Sample Type (Matrix)</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} = 0,09 \text{ wt-%}$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0,51 \text{ wt-%}$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0,51 \text{ wt-%}$ | | i | 1 | 2 | 3 | 4 | Certified concentration, $c_{ref i}$ | 2,415 wt-% | 5,29 wt-% | 10,225 wt-% | 20,675 wt-% | Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$ | 0,08 wt-% | 0,08 wt-% | 0,09 wt-% | 0,10 wt-% | Measured concentration, c_i | 2,103215 wt-% | 4,958155 wt-% | 9,745751 wt-% | 19,904333 wt-% | Standard deviation of measured concentration, s_{bias} | 0,03 wt-% | 0,23 wt-% | 0,27 wt-% | 0,32 wt-% | Number of Measurements, n_i | 5 | 10 | 5 | 5 | $bias_i = c_i - c_{ref i}$ | -0,31 wt-% | -0,33 wt-% | -0,48 wt-% | -0,77 wt-% | Period of measurements | - | - | - | - | Sample Type (Matrix) | | | | | Additional information | | | | |
| i | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Certified concentration, $c_{ref i}$ | 2,415 wt-% | 5,29 wt-% | 10,225 wt-% | 20,675 wt-% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$ | 0,08 wt-% | 0,08 wt-% | 0,09 wt-% | 0,10 wt-% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Measured concentration, c_i | 2,103215 wt-% | 4,958155 wt-% | 9,745751 wt-% | 19,904333 wt-% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Standard deviation of measured concentration, s_{bias} | 0,03 wt-% | 0,23 wt-% | 0,27 wt-% | 0,32 wt-% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Number of Measurements, n_i | 5 | 10 | 5 | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $bias_i = c_i - c_{ref i}$ | -0,31 wt-% | -0,33 wt-% | -0,48 wt-% | -0,77 wt-% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Period of measurements | - | - | - | - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sample Type (Matrix) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Additional information | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Convert components to standard uncertainty | $u(R_w) = 0,23 \text{ wt-%}$ $u(bias) = 0,51 \text{ wt-%}$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | |
|---|--|---|
| 5 | Calculate combined standard uncertainty, u_c | $u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 0,56 \text{ wt-\%}$ |
| 6 | Calculate expanded uncertainty, U | $U = 2 \cdot u_c = 2 \text{ wt-\%}$ |

Liite 7. MUKit-raportti 22,2–100 m-%

Laajennettu mittausepävarmuus laskettiin Mukit-ohjelman avulla suurille pitoisuuksille suhteellisenä epävarmuutena.

Nordtest Report

Page 1 of 2

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

| Step | Action | NRD 2-100 wt-% | 4.6.2020 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|----------------|----------------|---|---|---|---|---------------------------------------|------------|------------|------------|-------------|--|--------|--------|--------|--------|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|--------|--------|--------|--------|-------------------------------|---|---|----|---|--|---------|---------|---------|---------|------------------------|---|---|---|---|----------------------|--|--|--|--|------------------------|--|--|--|--|
| 1 | Specify Measurand | Measurand: Carbon-14 Concentration range: 22,2 - 100 wt-% Sample Type (Matrix): Renewable diesel Analysis Principle (Analyzer etc.): LSC | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ Control sample that covers all the steps in the analytical process | Control samples: Number of control samples: 10 Average concentration: 74,1466 wt-% Standard deviation, s_{Rw} : 0,55 % $u(R_w) = s_{Rw} = 0,55 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$ | Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, $N : 4$ <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>30,56 wt-%</td><td>50,55 wt-%</td><td>76,24 wt-%</td><td>102,17 wt-%</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,11 %</td><td>0,15 %</td><td>0,19 %</td><td>0,23 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>29,893346 wt-%</td><td>49,651957 wt-%</td><td>74,146601 wt-%</td><td>99,782787 wt-%</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,61 %</td><td>0,33 %</td><td>0,55 %</td><td>0,82 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>5</td><td>5</td><td>10</td><td>5</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-2,18 %</td><td>-1,78 %</td><td>-2,75 %</td><td>-2,34 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>Sample Type (Matrix)</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,17 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 2,29 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 2,29 \%$ | | i | 1 | 2 | 3 | 4 | Certified concentration, $c_{ref\ i}$ | 30,56 wt-% | 50,55 wt-% | 76,24 wt-% | 102,17 wt-% | Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$ | 0,11 % | 0,15 % | 0,19 % | 0,23 % | Measured concentration, c_i | 29,893346 wt-% | 49,651957 wt-% | 74,146601 wt-% | 99,782787 wt-% | Standard deviation of measured concentration, s_{bias} | 0,61 % | 0,33 % | 0,55 % | 0,82 % | Number of Measurements, n_i | 5 | 5 | 10 | 5 | $bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$ | -2,18 % | -1,78 % | -2,75 % | -2,34 % | Period of measurements | - | - | - | - | Sample Type (Matrix) | | | | | Additional information | | | | |
| i | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Certified concentration, $c_{ref\ i}$ | 30,56 wt-% | 50,55 wt-% | 76,24 wt-% | 102,17 wt-% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$ | 0,11 % | 0,15 % | 0,19 % | 0,23 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Measured concentration, c_i | 29,893346 wt-% | 49,651957 wt-% | 74,146601 wt-% | 99,782787 wt-% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Standard deviation of measured concentration, s_{bias} | 0,61 % | 0,33 % | 0,55 % | 0,82 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Number of Measurements, n_i | 5 | 5 | 10 | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$ | -2,18 % | -1,78 % | -2,75 % | -2,34 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Period of measurements | - | - | - | - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sample Type (Matrix) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Additional information | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Convert | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | |
|----------|--|---|
| 4 | components to standard uncertainty | $u(R_w) = 0,55 \%$ $u(bias) = 2,29 \%$ |
| 5 | Calculate combined standard uncertainty, u_c | $u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 2,36 \%$ |
| 6 | Calculate expanded uncertainty, U | $U = 2 \cdot u_c = 5 \%$ |