



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Saana Vainikka

Kokonaistyyppi- ja rikkianalysointin käyttöönotto ja validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

1.12.2020

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Saana Vainikka Kokonaistyyppi- ja rikkianalysointin käyttöönotto ja validointi 30 sivua + 8 liitettä 1.12.2020
Tutkinto	laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	tutkija Minna Pietilä lehtori Mia Ruismäki
<p>Opinnäytetyön käytännön osuus tehtiin Neste Oyj:n Tutkimus- ja kehityksikön epäorgaanisessa laboratoriossa Porvoossa. Opinnäytetyön tarkoituksena oli ottaa käyttöön ja validoida kokonaistyyppi- ja rikkianalysointilaitteita. Analysoinnit tehtiin laitteen nestemäisten ja kiinteiden näytteiden näytteensyöttömenetelmillä.</p> <p>Menetelmien soveltuvuutta tarkasteltiin lineaarisuuden, toteamis- ja määrittämissuorituksen, oikeellisuuden, täsmällisyyden, mittausepävarmuuden ja saantokokeiden avulla. Tämän lisäksi vertailtiin eri näytteiden typpi- ja rikkipitoisuuksia toisilla laitteilla ja menetelmillä saatuihin tuloksiin. Mittauksissa käytettiin erilaisia näytematriiseja: dieseliä, nestemäistä ja kiinteää pyrolyysiöljyä, käytettyä paistorasvaa ja eläinrasvaa. Referensseinä käytettiin itse valmistettuja vertailunäytteitä ja yhtä kaupallista vertailumateriaalia.</p> <p>Mittalaite kalibroitiin kahdelle eri pitoisuusalueelle. Menetelmä on lineaarinen sekä typpellä että rikillä pitoisuusalueella 0–100 mg/l. Alueella 0–1000 mg/l menetelmä on lineaarinen rikillä, kun taas typen kalibrointisuora on polynomisen. Nestesyöttömenetelmän määrittämissuoritusalue on typpellä 0,3 mg/l ja rikillä 1 mg/l. Kiinteäsyötössä typen määrittämissuoritusalue on 2 mg/kg ja rikin 1 mg/kg. Menetelmien täsmällisyydet ovat hyviä. Eri näytematriiseille laskettiin laajennetut mittausepävarmuudet 95 %:n luottamustasolla SYKEN MUKIT-tietokoneohjelmalla. Typen mittausepävarmuudeksi saatiin 12–21 % ja rikin 8–25 % riippuen näytematriisista. Saantokokeista saatiin pääasiassa hyviä ja tavoitteen mukaisia tuloksia. Näytteiden vertailussa tulosten ei todettu eroavan merkittävästi 95 %:n luottamustasolla eri laitteella tai menetelmällä saatuihin tuloksiin.</p> <p>Tulosten perusteella todettiin, että nestesyöttömenetelmä voidaan ottaa käyttöön pitoisuusalueella 0–100 mg/l ja rikillä myös alueella 0–1000 mg/l. Kiinteiden näytteiden syöttömenetelmää ja typen nestesyöttömenetelmää suurten pitoisuuksien alueella tulee vielä testata ja kehittää.</p>	
Avainsanat	validointi, kokonaistyyppi, kokonaisrikki

Author Title	Saana Vainikka Introduction and Validation of the Total Nitrogen and Sulfur Analyzer
Number of Pages Date	30 pages + 8 appendices 1 December 2020
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Minna Pietilä, Researcher Mia Ruismäki, Senior Lecturer
<p>The practical part of the thesis project was done in the inorganic laboratory of Neste Oyj's Research and Development Unit in Porvoo. The purpose of the thesis work was to introduce and validate a total nitrogen and sulfur analyzer. Analyses were performed using the instrument's sampling methods for liquid and solid samples.</p> <p>The suitability of the methods was examined using linearity, limits of detection and determination, accuracy, precision, measurement uncertainty and recovery tests. In addition, the nitrogen and sulfur concentrations of different samples were compared with the results obtained with other equipment and methods. Different sample matrices were used in the measurements: diesel, liquid and solid pyrolysis oil, used cooking oil and animal fat. Self-prepared control samples and one commercial reference material were used as references.</p> <p>The analyzer was calibrated for two different concentration ranges. The method is linear for both nitrogen and sulfur in the concentration range of 0–100 mg/l. In the range of 0–1000 mg/l, the method is linear for sulfur, while the calibration line for nitrogen is polynomial. The limit of determination for the liquid sampling method is 0.3 mg/l for nitrogen and 1 mg/l for sulfur. In the solid sampling method, the limit of determination for nitrogen is 2 mg/kg and for sulfur 1 mg/kg. The accuracy of the methods is good. Expanded measurement uncertainties were calculated for different sample matrices at a 95 % confidence level using SYKE's MUKIT computer program. The measurement uncertainty for nitrogen was 12–21 % and for sulfur 8–25 % depending on the sample matrix. The results of the recovery tests were mainly good and within target values. When comparing samples, the results were not found to differ significantly at a 95 % confidence level from the results obtained with different equipment or methods.</p> <p>Based on the results, it was concluded that the liquid sampling method can be introduced in the concentration range of 0–100 mg/l and in the range of 0–1000 mg/l for sulfur. The method for solid sampling method and the liquid sampling method for nitrogen in the high concentration range should be tested and developed further.</p>	
Keywords	validation, total nitrogen, total sulfur

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teoria	2
2.1	Typen ja rikin määrittäminen polttoanalyysimenetelmällä	2
2.2	Kokonaistyyppi- ja rikkianalysointi	3
2.2.1	Näytteensyöttö	4
2.2.2	Näytteen poltto ja detekointi	4
3	Validointi	6
3.1	Mittausalue ja lineaarisuus	6
3.2	Toteamis- ja määrittämissrajat	6
3.3	Tarkkuus	7
3.3.1	Oikeellisuus	7
3.3.2	Täsmällisyys	8
3.4	Mittausepävarmuus	8
3.5	Saanto	9
4	Työn toteutus	10
4.1	Reagenssit ja laitteet	10
4.2	Kalibrointi	11
4.3	Nestemäisten näytteiden syöttömenetelmä	11
4.4	Kiinteiden näytteiden syöttömenetelmä	13
5	Tulokset	14
5.1	Lineaarisuuden tarkastelu	14
5.2	Toteamis- ja määrittämissrajojen tarkastelu	17
5.3	Oikeellisuuden tarkastelu	18
5.4	Täsmällisyyden tarkastelu	20
5.5	Mittausepävarmuuden tarkastelu	23
5.6	Saantokokeiden tarkastelu	24

5.7 Tulosten vertailu	25
6 Yhteenveto ja pohdinta	27
Lähteet	29
Liitteet	
Liite 1. Lineaarisuuden tulokset	
Liite 2. Toteamis- ja määritysrajojen tulokset	
Liite 3. Nestesyötön näytteiden tulokset	
Liite 4. Kiinteäsyötön näytteiden tulokset	
Liite 5. MUKit-raportit	
Liite 6. Nestesyötön saantokokeet	
Liite 7. Kiinteäsyötön saantokokeet	
Liite 8. Näytteiden vertailu	

Lyhenteet

%R	Percent recovery. Saantoprosentti
b(%)	Relative bias. Suhteellinen poikkeama.
BBOT	2,5-bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene. (2,5-bis(5-tert-butyli-2-bentsoksatsolyyli)tiofeeni.
DBS	Dibutyl sulfide. Dibutyylisulfidi.
DBT	Dibenzothiophene. Dibentsotiofeeni.
LOD	Limit of detection. Toteamisraja.
LOQ	Limit of quantification. Määritysraja.
RSD	Relative standard deviation. Suhteellinen keskihajonta.
XRF	X-ray fluorescence. Röntgenfluoresenssi.

1 Johdanto

Opinnäytetyön käytännön osuus tehtiin Neste Oyj:n Tutkimus- ja kehitysyksikön Tutkimusanalytiikka-ryhmän epäorgaanisessa laboratoriossa Porvoossa. Neste Oyj on vuonna 1948 perustettu polttoaineisiin keskittyvä jalostusyhtiö, jonka tavoitteena on johdattaa globaalisti uusiutuvissa ja kiertotalousratkaisussa [1]. Neste on maailman suurin kokonaan jätteistä ja tähteistä valmistetun uusiutuvan dieselin tuottaja, minkä lisäksi Neste tuottaa muun muassa uusiutuvaa lentopolttoainetta ja jalostaa korkealaatuisia öljytuotteita [2].

Kokonaistyyppi- ja kokonaisrikkipitoisuus määritetään analysoimalla kaikki orgaaniset ja epäorgaaniset typpi- ja rikkiyhdisteet. Typpiä ja rikkiä pyritään poistamaan jalostamon raaka-aineista ja tuotteista, koska ne voivat kontaminoida ja deaktivoida jalostamon katalyyttejä. Typpi- ja rikkiyhdisteiden poistamisella pyritään myös vähentämään ilmaa saastuttavia typpi- ja rikkioksidipäästöjä, joita syntyy polttoaineiden palamisessa. [3, 4.] Typpiyhdisteitä on vaikea hydrata, joten prosessinäytteiden typpipitoisuutta seuraamalla voidaan arvioida hydrauksen tehokkuutta [5].

Opinnäytetyön tarkoituksena oli validoida ja ottaa käyttöön kokonaistyyppi- ja rikkianalyysaattori nestemäisille ja kiinteille näytteille. Laitteella on kolme eri näytteensyöttömenetelmää: höyrystin kevyille näytteille, syöttölaivan kuppiin injektio nestemäisille näytteille ja syöttölaiva kiinteille näytteille. Näistä kiinteiden näytteiden typpipitoisuuden määrittäminen on erityisen tärkeää tutkimuslaboratoriolle, sillä nykyisten menetelmien mukaan kiinteät näytteet liuotetaan ksyleeniin, mutta tutkittavat näytteet eivät välttämättä liukene siihen. Näytteissä voi myös olla sakkaa, jota ei oteta mukaan mittaukseen, tai niiden pitoisuudet ovat niin pieniä, että laimennetun näytteen pitoisuus on alle laitteen määrittämissä. Tällaisten näytteiden kokonaistyyppitulosten kannalta olisikin tärkeää saada koko näyte analysoitua kiinteänä. Typpi- ja rikkipitoisuuksia määritetään muun muassa erilaisista kasvi- ja eläinrasvoista sekä pyrolyysiöljyistä ja muista öljytuotteista.

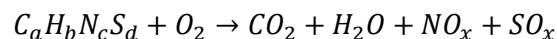
Opinnäytetyössä jatkettiin vuonna 2019 tehtyä validointia, jossa validoitiin laitteen kolmesta näytteensyöttömenetelmästä höyrystin ja aloitettiin nestemäisten ja kiinteiden

näytteiden näytteensyöttömenetelmien validointi. Validoitavat standardimenetelmät olivat ASTM D4629, ASTM D5762 ja EN ISO 20846. Validoinnissa menetelmien soveltuvuutta tarkasteltiin lineaarisuuden, toteamis- ja määrittysrajojen, oikeellisuuden, täsmällisyyden, mittausepävarmuuden ja saantokokeiden avulla, minkä lisäksi vertailtiin eri näytteiden typpi- ja rikkipitoisuuksia toisilla laitteilla ja menetelmillä saatuihin tuloksiin.

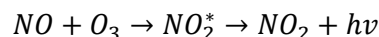
2 Teoria

2.1 Typen ja rikin määrittäminen polttoanalyysimenetelmällä

Polttoanalyysimenetelmässä kokonaistypen ja -rikin määrittäminen perustuu typpeä tai rikkiä sisältävien hiilivety-yhdisteiden hapettumiseen korkeassa lämpötilassa. Näyte palaa korkeassa lämpötilassa ja uuniin johdetussa happivirrassa. Palamiskaasuina syntyy hiilidioksidia, vettä sekä typpi- ja rikkioksideja seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



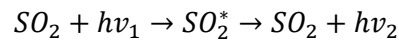
Syntyneistä typpi- ja rikkioksideista analysoidaan typpimonoksidi (NO) ja rikkidioksidi (SO₂). Typpipitoisuus määritetään kemiluminesenssiin perustuvalla tekniikalla. Palamisreaktiossa syntynyt typpimonoksidi reagoi otsonin kanssa muodostaen virittyneessä tilassa olevaa typpidioksidia (NO₂). Kun virittynyt typpidioksidi palaa perustilalleen, se emittoi fotonin (hv) seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Emittoitunut valofotoni mitataan valomonistinputkella, joka muuttaa valon sähkösignaaliksi. [5, 6.] Kun reaktiossa emittoitunut fotoni törmää valomonistimen fotokatodille, se irrottaa katodin pinnalta elektronin. Elektroni kiihdytetään sähkökentän avulla seuraavalle elektrodille, jota kutsutaan dynodiksi. Dynodin potentiaali on korkeampi kuin fotokatodin, joten törmätessään elektroni irrottaa dynodilta lisää elektroneja. Elektronit kiihdytetään edelleen seuraaville dynodeille, joiden jännitteet ovat edellistä dynodia korkeammat. Prosessissa valofotoni siis monistuu ja herkimmat valomonistimet voivat havaita

yksittäisenkin fotonin. [7, s. 57.] Syntynyt signaali on verrannollinen näytteen typpipitoisuuteen [6].

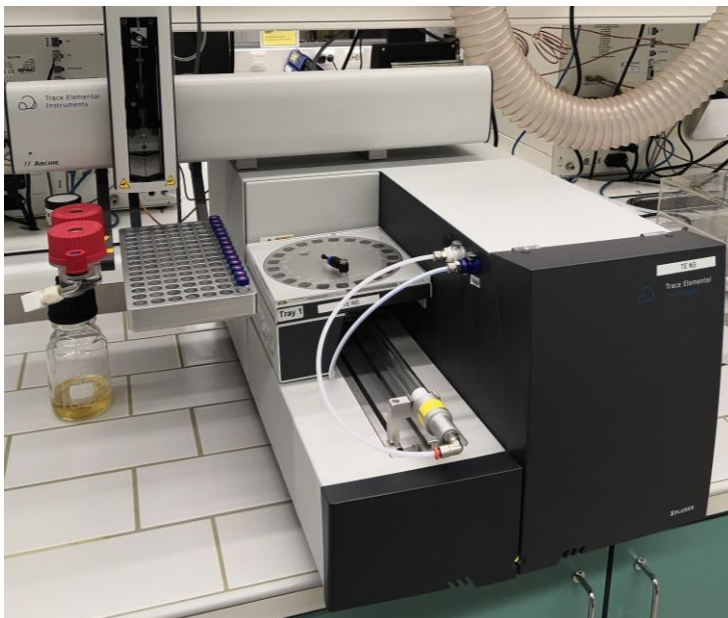
Rikkipitoisuus määritetään UV-fluoresenssidetektorilla. Rikkidioksidi kuljetetaan reaktiokammioon, jossa se virittyy, kun UV-lampun synnyttämä säteily ($h\nu_1$) osuu molekyyliin ja energia absorboituu. Molekyylin virittynyt tila on epästabiili, joten se palaa perustilalleen, kun fotoni ($h\nu_2$) emittoituu spontaanisti.



Reaktiossa syntynyt UV-säteily on eri aallonpituudella kuin UV-lähteen lähettämä säteily, joten emissio voidaan mitata valomonistinputkella. Syntynyt signaali on verrannollinen näytteen rikkipitoisuuteen. [6, 8.]

2.2 Kokonaistyyppi- ja rikkianalysaattori

Validoinnin kohteena oli Trace Elemental Instruments XPLOERER TN/TS -analysaattori (kuva 1), joka mittaa typpeä ja rikkiä joko yksittäin tai samanaikaisesti.



Kuva 1. Validoinnin kohteena ollut Trace Elemental Instruments XPLOERER TN/TS -analysaattori, johon on kiinnitettyä kiinteiden näytteiden näytteensyöttäjä.

Analysaattorilla voidaan analysoida erilaisia näytematriiseja: kemikaaleja kuten muoveja, olefiineja ja parafiineja, öljynjalostustuotteita kuten raakaöljyä, voiteluöljyjä ja dieseliä sekä kaasuja [9]. Myös uusiutuvia syöttöaineita ja tuotteita voidaan analysoida.

2.2.1 Näytteensyöttö

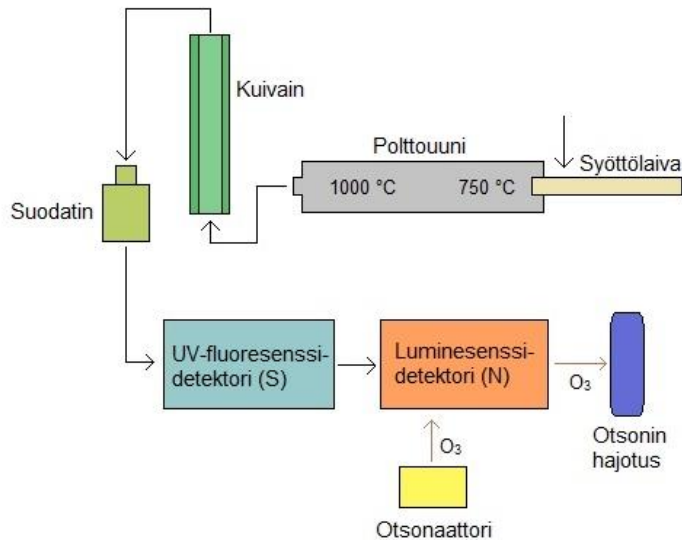
Laitteessa on kolme eri näytteensyöttömenetelmää: höyrystin, nestesyöttö ja kiinteäsyöttö. Tässä opinnäytetyössä keskityttiin vain nestesyöttöön ja kiinteiden näytteiden syöttöön.

Nestemäiset näytteet, joiden kiehumispiste on yli 420 °C ja joiden viskositeetti sallii niiden injektioimisen ruiskulla, syötetään laitteeseen syöttölaivan avulla. 30 µl nestemäistä näytettä injektoidaan nestemoduulin septumin läpi syöttölaivassa olevaan kvartsikuppiin. Syöttölaiva kuljettaa kupin laitteen uuniin, jossa näyte palaa. Tämän jälkeen laiva palaa takaisin nestemoduuliin ja jäähtymisen jälkeen uusi näyte injektoidaan kuppiin. [6.]

Huoneenlämmössä kiinteät, hyvin viskoosit, ksyleeniin liukenemattomat ja sakkaa sisältävät näytteet analysoidaan kiinteällä syöttömenetelmällä. Näytteet punnitaan suoraan kvartsikuppeihin (20–30 milligrammaa). Kupit asetetaan näytteensyöttäjän tarjottimelle, josta kupit tippuvat moduulissa olevasta aukosta syöttölaivaan. Syöttölaiva siirretään uuniin ja näytteen palamisen jälkeen se palaa takaisin moduuliin, jossa laiva jäähtyy ja käytetty kuppi kerätään moduulin alla olevalle tarjottimelle. [6.]

2.2.2 Näytteen poltto ja detektointi

Näytteen analysointia ja analysaattorin toimintaa on havainnollistettu kuvassa 2.



Kuva 2. Syöttölaiva siirtää kuppiin injektoidun tai punnitun näytteen polttouuniin, jonka jälkeen palamiskaasuista poistetaan vesi kuivaimella ja suodatetaan. Rikki mitataan UV-fluoresenssidetektorilla ja typpi kemiluminesenssidetektorilla. Otsonaattori tuottaa otsonia typen reaktioon, jonka jälkeen ylimääräinen otsoni hajotetaan.

Kuppiin injektoitu tai punnittu näyte siirretään syöttölaivan avulla kvartsiseen uuniputkeen, jossa on kaksi lämpötila-aluetta. Näyte siirtyy ensin uunin etuosaan, jossa lämpötila on 750 °C, ja tämän jälkeen takaosaan, jossa lämpötila on 1000 °C. Palamiskaasut ja ylimääräinen happi poistuvat uuniputken takaosasta [6.]

Reaktiossa muodostunut vesi poistetaan kuivaimen avulla. Kuivaimessa on sisempi ja ulompi putki. Palamiskaasut virtaavat kuivaimen sisemmässä polymeeriputkessa, jonka seinämän läpi vesi siirtyy diffuusion avulla ulompaan putkeen. Ulomman putken kaasuvirtaus kuljettaa veden pois palamiskaasujen luota. Kuivauksen jälkeen näytteeseen mahdollisesti jääneet partikkelit poistetaan kvartsisuodattimella. Kuivatusta ja suodatetusta näytteestä mitataan rikkidioksidi UV-fluoresenssidetektorilla ja typpimonoksidi kemiluminesenssidetektorilla. Otsonaattori tuottaa otsonia typen reaktioon ja ylimääräinen otsoni hajotetaan detektion jälkeen. [6.]

3 Validointi

Validointi on prosessi, jossa varmennetaan menetelmän tai laitteen sopivuus tiettyyn käyttötarkoitukseen. Validoinnilla arvioidaan menetelmän tai laitteen suorituskykyä testituloksista saatujen objektiivisten arvojen avulla, joita tuotetaan eri parametreille. Validointiparametrit asetetaan tapauskohtaisesti ja ne voivat vaihdella menetelmän ja käyttötarkoituksen mukaan. [10, s. 7; 11, s. 7.] Myös validoinnin laajuus vaihtelee tapauskohtaisesti. Esimerkiksi laboratorion sisäisesti kehittämät menetelmät vaativat laajan validoinnin, kun taas kansallisille tai kansainvälisille standardimenetelmille riittää suppeampi verifiointi [10, s. 11].

3.1 Mittausalue ja lineaarisuus

Mittausalue tarkoittaa sitä pitoisuusaluetta, jossa saadaan tuloksia menetelmän käyttötarkoitukseen sopivalla tarkkuudella. Mittausalueen alarajana on menetelmän määrittäjäraja ja ylärajana mittalaitteen kyky havaita pitoisuuden muutoksia. Yleensä mittausalueena käytetään lineaarista aluetta, jossa analysoitavan yhdisteen vaste on lineaarinen konsentraation nähden. [10, s. 23.] Lineaarisen alueen määrittämiseksi mitataan nollanäytteitä ja standardisuureita vähintään viidellä eri pitoisuudella niin, että ne kattavat koko mittausalueen [12, s. 28].

Lineaarisuutta arvioidaan silmämääräisesti regressiosuoran avulla, jossa käytetään pienimmän neliösumman menetelmää [12, s. 29]. Tuloksista lasketaan residuaaliarvot eli mitatun arvon ja regressiosuoran kaavan avulla lasketun arvon ero. Residuaalit esitetään graafisesti ja jos residuaalit jakaantuvat satunnaisesti nollan molemmiin puolin, on suora lineaarinen. Residuaalien systemaattiset trendit viittaavat suoran epälineaarisuuteen. [11, s. 29.]

3.2 Toteamis- ja määrittäjäraja

Toteamisraja (LOD) tarkoittaa pienintä pitoisuutta tutkittavaa yhdistettä, joka voidaan todeta mittalaitteella luotettavasti. Määrittäjäraja (LOQ) on alhaisin pitoisuus, joka voidaan määrittää menetelmällä luotettavasti halutun toistettavuuden ja oikeellisuuden rajoissa.

Toteamis- ja määrittäysraja voidaan määrittää mittaamalla toistuvasti nollanäytettä tai näytettä, joka sisältää mitattavaa yhdistettä hyvin vähän. [10, s. 20, 26.] Validointiin riittää usein likimääräinen arvo toteamisrajalle, joten se voidaan laskea kertomalla mitattujen rinnakkaisnäytteiden keskihajonta (s) kolmella (kaava 1).

$$LOD = 3s \quad (1)$$

Määrittäysraja lasketaan useimmiten kertomalla rinnakkaisnäytteiden keskihajonta (s) kertoimella k_Q (kaava 2).

$$LOQ = k_Q \times s \quad (2)$$

Laboratorio voi itse päättää käytettävän kertoimen k_Q ja se voi olla esimerkiksi 5, 6 tai 10. Yleisesti käytetään kerrointa 10. [11, s. 24.]

3.3 Tarkkuus

Tarkkuus kuvaa mitatun tuloksen ja todellisen arvon yhtäpitävyyttä. Tarkkuutta arvioidaan tarkastelemalla systemaattista virhettä oikeellisuuden avulla ja satunnaisia virheitä täsmällisyyden avulla. [10, s. 31; 11, s. 31.]

3.3.1 Oikeellisuus

Oikeellisuus kuvaa, kuinka lähellä äärettömän monien mittausten keskiarvo on vertailuarvoa. Oikeellisuuden määrittämiseen analysoidaan tunnettua vertailumateriaalia tai verrataan saatuja tuloksia toiseen menetelmään. Vertailumateriaalin olisi hyvä olla sertioidua ja mahdollisimman lähellä tutkittavaa näytematriisia, mutta sopivan puuttuessa vertailumateriaali voidaan valmistaa itse. Myös saantokokeilla on mahdollista tutkia oikeellisuutta. [11, s. 31; 12, s. 35.]

Oikeellisuus ilmaistaan usein suhteellisena poikkeamana $b(\%)$ (kaava 3).

$$b(\%) = \frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} \times 100 \% \quad (3)$$

Kaavassa \bar{x} tarkoittaa mittausten keskiarvoa ja x_{ref} vertailumateriaalin tunnettua arvoa [11, s. 31].

3.3.2 Täsmällisyys

Täsmällisyys kuvaa kuinka lähellä tulokset ovat toisiaan, kun samasta tai samankaltaisesta näytteestä tehdään toistuvia mittauksia tietyissä olosuhteissa. Täsmällisyyttä tarkastellaan toistettavuuden ja uusittavuuden avulla. Toistettavuus tarkoittaa sitä, että sama henkilö tekee määrykset samalla mittalaitteistolla samoissa olosuhteissa lyhyellä aikavälillä. Uusittavuus kuvaa täsmällisyyttä, kun määrykset tehdään samalla menetelmällä eri laboratorioissa. Laboratorion sisäistä uusittavuutta tutkitaan samassa laboratoriossa, mutta olosuhteet vaihtelevat enemmän kuin toistettavuudessa. Esimerkiksi analysoija voi vaihtua ja mittaukset suoritetaan pitkällä aikavälillä. [10, s. 31–32; 11, s. 35.]

Toistettavuus ja uusittavuus voidaan määrittää toistuvien mittausten suhteellisen keskihajonnan avulla. Suhteellinen keskihajonta (RSD) lasketaan kaavalla 4.

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (4)$$

Kaavassa s on mittausten keskihajonta ja \bar{x} keskiarvo.

3.4 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus kuvaa mittaussuureen oletettua vaihtelua ja kvantitatiivista arviota rajoista, joiden sisällä mittaustuloksen oletetaan olevan tietyllä todennäköisyydellä. Mittausepävarmuus muodostuu yleensä useista osista ja siihen vaikuttavat kaikki epävarmuustekijät, kuten matriisin aiheuttamat häiriöt, vertailuarvot ja satunnaiset vaihtelut. Mittausepävarmuus voidaan laskea erilaisilla tilastollisilla menetelmillä ja usein se ilmaistaan laajennettuna mittausepävarmuutena (U). Laajennettu mittausepävarmuus lasketaan kertomalla yhdistetty mittausepävarmuus kattavuuskertoimella ($k=2$), mikä vastaa noin 95 %:n luottamusväliä. [12, s. 18–19.]

Mittausepävarmuutta voidaan arvioida esimerkiksi Suomen ympäristökeskuksen kehittämällä MUKIT (Measurement Uncertainty Kit) -tietokoneohjelmalla, joka perustuu Nordtest TR 537 -raporttiin. Ohjelmalla voidaan arvioida mittausepävarmuutta kontrollinäytteiden, rutiininäytteiden rinnakkaistulosten, vertailumateriaalien, pätevyyskokeiden tai saantokokeiden avulla. [13.] Ohjelma laskee tuloksista laboratorion sisäisen uusittavuuden $u(R_w)$ ja poikkeaman $u(bias)$, joiden avulla lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus (u_c) kaavalla 5.

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad (5)$$

Laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla lasketaan kertomalla u_c kahdella. [14.]

3.5 Saanto

Saanto kertoo analyysimenetelmän kyvystä havaita tutkittavan yhdisteen kokonaismäärää. Saantokokeilla pyritään osoittamaan, onko näytteen esikäsittelyssä sen saantoon häiritsevästi vaikuttavia tekijöitä. Tunnettu määrä analysoitavaa yhdistettä lisätään saantokoenäytteeseen, joka esikäsitellään ja analysoidaan samalla tavalla kuin tavallinen näyte. Saantoprosentti (%R) lasketaan kaavan 6 avulla.

$$\%R = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \% \quad (6)$$

Kaavassa C_1 on lisäyksen sisältävän näytteen mitattu pitoisuus, C_2 on näytteen alkupe-
räinen pitoisuus ja C_3 on tunnetun lisäyksen pitoisuus. [12, s. 32–33.]

4 Työn toteutus

4.1 Reagenssit ja laitteet

Työssä käytettiin seuraavia reagensseja:

- pyridiini 99,8 %, Sigma-Aldrich
- dibutylisulfidi 98 %, Sigma-Aldrich
- akridiini $\geq 97,0$ %, Sigma-Aldrich
- ksyleeni (isomeerien seos), VWR Chemicals
- typpi- ja rikkistandardi (N=100 mg/kg, S=101 mg/kg), ASI Standards
- typpi- ja rikkistandardi (500 mg/kg), ASI Standards
- 2,5-bis(5-tert-butyli-2-bentsoksatsolyli)tiofeeni (BBOT), Elemental Micro-analysis
- rikki raskaassa polttoöljyssä, Sigma-Aldrich
- parafiiniöljy, Sigma-Aldrich
- perusöljyä (75cSt Blank Oil), Conostan
- rikkistandardi 0,0050 %, X-Ray Services
- tolueeni, Merck.

Tämän lisäksi rikin kalibroinnissa käytettiin aiemmin valmistettua 1000 mg/l dibent-sotiofeeniliuosta (DBT). Työssä käytettiin seuraavia laitteita:

- Trace Elemental Instruments XPLOERER TN/TS
 - analysaattori: Xplorer NS
 - kiinteiden näytteiden näytteensyöttäjä: Newton 20
 - nesteiden näytteensyöttäjä: Archie 105
- pipetti 500-5000 μ l: Biohit m5000
- pipetti 100-1000 μ l: Biohit m1000
- analyysivaaka: Mettler Toledo XS205 Dual Range
- analyysivaaka: Mettler Toledo XPE205 Delta Range.

4.2 Kalibrointi

Mittalaite kalibroidiin nestemäisten näytteiden syöttömenetelmällä eli syöttölaivan kuppiin injektiolla. Typelle ja rikille tehtiin omat standardisuorat kahdelle pitoisuusalueelle, jotka olivat 0–100 mg/l ja 0–1000 mg/l. Samoja standardisuuria käytettiin myös kiinteiden näytteiden syöttömenetelmässä.

Typen standardiliuoksia varten valmistettiin 1017 mg/l kantaliuos punnitsemalla pyridiiniä mittapulloon ja täyttämällä merkkiin ksyleenillä. Rikin standardiliuoksien kantaliuoksena käytettiin aiemmin valmistettua 1000 mg/l DBT-kantaliuosta. Kantaliuoksista valmistettiin standardiliuokset laitteen ohjelmiston omalla laimennustoiminnolla. Pienten pitoisuuksien suoraa varten valmistettiin 0, 1, 2,5, 5, 7,5, 10, 25, 50, 75 ja 100 mg/l -liuokset ja suurten pitoisuuksien suoralle valmistettiin 0, 100, 250, 500, 750 ja 1000 mg/l -liuokset. Jokaista standardiliuosta mitattiin viisi kertaa.

4.3 Nestemäisten näytteiden syöttömenetelmä

Validoinnissa käytettiin pääasiassa itse valmistettuja vertailunäytteitä sopivien kaupallisten vertailunäytteiden puuttuessa. Nestesyöttömenetelmälle valmistettiin yhteensä neljä eri vertailunäytettä, jotka on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Nestesyöttömenetelmän validoinnissa käytettiin neljää itse valmistettua vertailunäytettä.

Ref. #	Typipitoisuus mg/l	Rikkipitoisuus mg/l	Typpiyhdiste	Rikkiyhdiste
1	515	513	akridiini	DBS
2	207	207	pyridiini	di-N-butyylisulfidi
3	51,5	51,3	akridiini	DBS
4	42,3	42,7	pyridiini	di-N-butyylisulfidi

Vertailunäyte 1 valmistettiin punnitsemalla akridiinia ja DBS:ää mittapulloon ja täyttämällä merkkiin ksyleenillä. Tästä valmistettiin vertailunäyte 3 laimentamalla 10-kertaisesti. Vertailunäyte 2 valmistettiin punnitsemalla 500 mg/kg typpi- ja rikkistandardia (ASI

Standards) mittapulloon ja laimentamalla ksyleeniin. Vertailunäyte 4 valmistettiin punnitsemalla 100 mg/kg typpi- ja rikkistandardia (ASI Standards) mittapulloon ja täyttämällä merkkiin ksyleenillä. Validoinnissa käytettiin lisäksi dieseliä (näyte A) ja nestemäistä pyrolyysiöljyä (näyte B).

Toteamis- ja määritysrajamittauksia varten valmistettiin mittalaitteen laimennustoiminnolla 1017 mg/l pyridiinikantaliuoksesta ja 1000 mg/l DBT-kantaliuoksesta 0,1, 0,5 ja 1 mg/l liuokset, jotka laimennettiin ksyleeniin. Mittauksissa käytettiin myös pelkkää ksyleeniä. Jokaista liuosta mitattiin pienellä suoralla saman päivän aikana 10–14 kertaa peräkkäin.

Toistettavuus- ja uusittavuusmäärityksiä varten vertailunäytteitä mitattiin kolmena eri päivänä 8–10 kertaa peräkkäin. Näytteet A ja B mitattiin suoraan ilman esikäsitteilyjä kahdena eri päivänä 15 kertaa peräkkäin. Samoja mittauksia käytettiin oikeellisuuden ja mitausepävarmuuden määrittämiseen.

Saantokokeita varten näytteeseen A tehtiin lisäykset 1, 2 ja 5 mg/l ja näytteeseen B tehtiin lisäys 1 mg/l. Kutakin mitattiin 12 kertaa saman päivän aikana. Pyridiini- ja DBT-kantaliuoksista valmistettiin välilaimennus, jonka typpipitoisuus oli 102 mg/l ja rikkipitoisuus 100 mg/l. Saantokoenäytteet valmistettiin suoraan näytepulloihin mittalaitteen laimennustoiminnolla. Taulukossa 2 on havainnollistettu saantokoenäytteiden valmistusta.

Taulukko 2. Saantokoenäytteet valmistettiin mittalaitteen laimennustoiminnolla lisäämällä tietty määrä välilaimennusta tiettyyn määrään näytettä. Lisäykset olivat 1, 2 ja 5 mg/l.

Näyte	Välilaimennuksen määrä (µl)	Näytteen määrä (µl)	Yhteensä (µl)	Typpilisäys (mg/l)	Rikkilisäys (mg/l)
A	10	990	1000	1,0	1,0
	20	980	1000	2,0	2,0
	50	950	1000	5,1	5,0
B	10	990	1000	1,0	1,0

Alkuperäisen näytteen pitoisuus laimeni hieman lisäyksen vuoksi, mikä otettiin huomioon saantokokeiden tulosten laskussa.

4.4 Kiinteiden näytteiden syöttömenetelmä

Opinnäytetyön aikana yritettiin löytää typelle ja rikille sopiva vertailunäyte kiinteälle syöttömenetelmälle. Erilaisten vertailunäytteiden testaamisen jälkeen validoinnissa päätettiin käyttää taulukossa 3 esitettyjä referenssejä.

Taulukko 3. Kiinteäsyöttömenetelmän validoinnissa käytettiin kolmea vertailunäytettä.

Ref. #	Typpipitoisuus mg/kg	Rikkipitoisuus mg/kg	Yhdiste/matriisi
5	40,2	51,4	BBOT
6	47,0	353	raskas polttoöljy
7		50,0	tuntematon

Vertailunäyte 5 valmistettiin liuottamalla BBOT:ia ensin tolueeniin ja sitten parafiiniöljyyn. Samalla menetelmällä valmistettiin vertailunäyte 6 raskaasta polttoöljystä, joka sisälsi sekä typpeä että rikkiä. Rikin vertailunäytteenä 7 käytettiin lisäksi kaupallista rikkistandardia (X-Ray Services), jonka rikkipitoisuus oli 0,0050 % eli 50 mg/kg. Validoinnissa käytettiin lisäksi käytettyä paistorasvaa (näyte C), kahta kiinteää eläinrasvaa (näytteet D ja E) ja kiinteää pyrolyysiöljyä (näyte F).

Toteamis- ja määritysrajat määritettiin mittaamalla tyhjiä kuppeja, perusöljyä, parafiiniöljyä ja palmuöljynäytettä. Kutakin näytettä mitattiin saman päivän aikana 12 kertaa peräkkäin.

Toistettavuus- ja uusittavuusmäärityksiä varten näytteitä C–F mitattiin kolmena eri päivänä 8–12 kertaa peräkkäin. Näytteet olivat huoneenlämmössä ainakin osittain kiinteitä, joten ne sulatettiin ensin lämpökaapissa 60–80 °C:ssa ja punnittiin kuppeihin. Vertailunäytteitä 5–7 mitattiin toistettavuuden määrittämiseksi kahtena eri päivänä 8–12 kertaa peräkkäin. Uusittavuuden määrittämiseksi varten vertailunäytteitä mitattiin muinakin päivinä. Mittausten tuloksia käytettiin myös oikeellisuuden ja mittausepävarmuuden määrittämiseen.

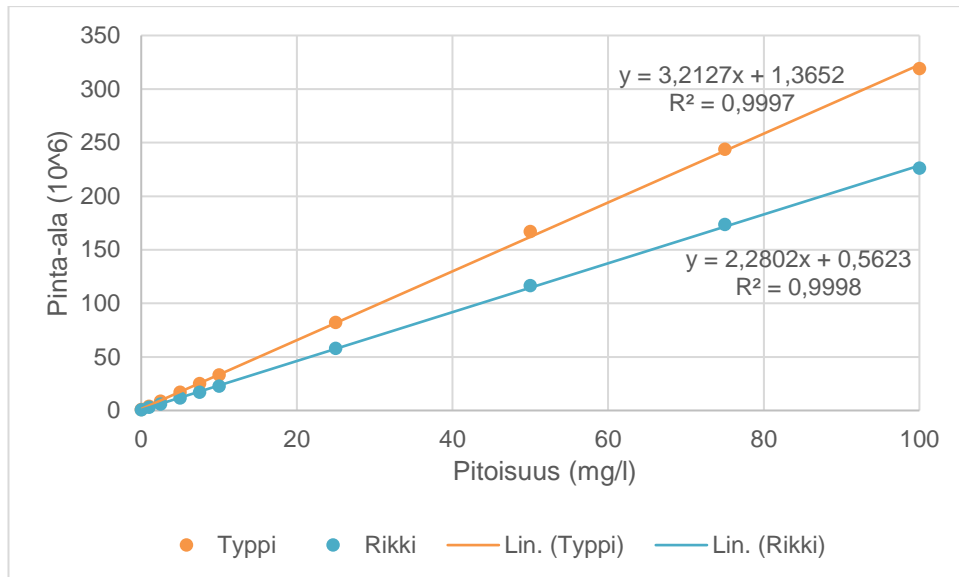
Saantokokeita varten valmistettiin kolme liuosta, joiden typpipitoisuudet olivat 4, 12 ja 20 mg/kg ja rikkipitoisuudet 11, 19 ja 29 mg/kg, liuottamalla BBOT:ia tolueeniin ja parafiniöljyyn. Saantokokeissa käytettiin näytteitä C ja E. Näytteet sulatettiin lämpökaapissa ja pisara näytettä punnittiin kuppeihin. Näytteiden päälle punnittiin pisara BBOT-liuosta. Lisäykset olivat noin puolet BBOT-liuoksen pitoisuudesta, ja ne laskettiin kullekin saantokoenäytteelle erikseen. Myös näytteiden pitoisuus laimeni, mikä otettiin huomioon saannon laskemisessa.

Kiinteällä syötöllä mitattiin lisäksi satunnaisten tutkimusnäytteiden typpi- ja rikkipitoisuuksia, joita verrattiin laboratoriossa toisella laitteella tai menetelmällä saatuihin tuloksiin. Typen tuloksia verrattiin samalla menetelmällä mutta eri laitteella saatuihin tuloksiin. Näytteet laimennettiin vertailtavalla laitteella ksyleeniin ennen mittausta, kun taas typpi- ja rikkianalyysaattorilla näytteet analysoitiin suoraan ilman laimennusta. Rikin tuloksia verrattiin Nesteellä kehitetyn röntgenfluoresenssimenetelmän (XRF) tuloksiin.

5 Tulokset

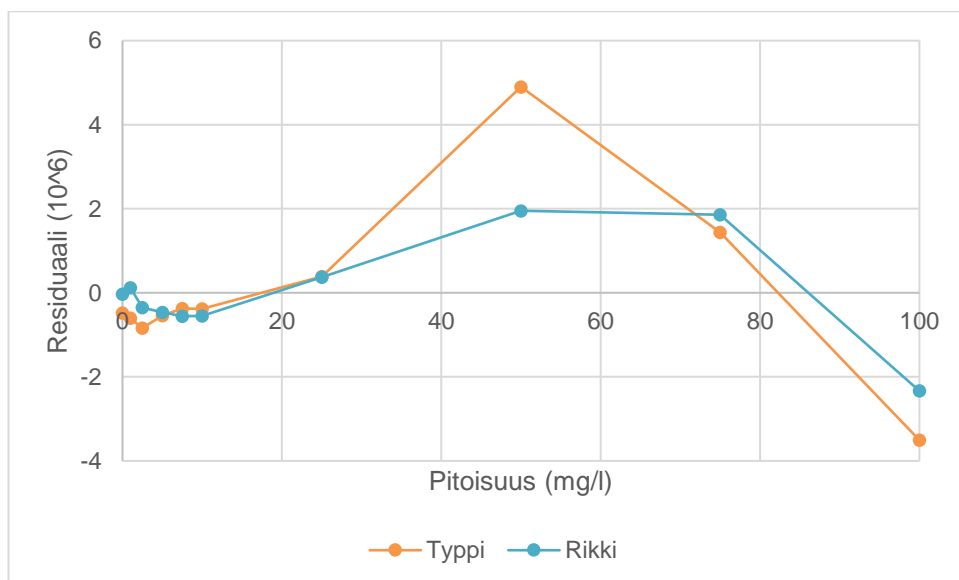
5.1 Lineaarisuuden tarkastelu

Standardinäytteiden rinnakkaisista tuloksista laskettiin keskiarvot ja muodostettiin standardisuorat eri pitoisuusalueille pienimmän neliösumman menetelmällä. Residuaaliarvot laskettiin vähentämällä mitatuista arvoista standardisuoran yhtälön avulla lasketut arvot. Standardinäytteiden mittausten tulokset ja lasketut residuaalit on koottu liitteeseen 1. Kuvassa 3 on esitetty typelle ja rikille piirretyt pienten pitoisuuksien standardisuorat (0–100 mg/l).



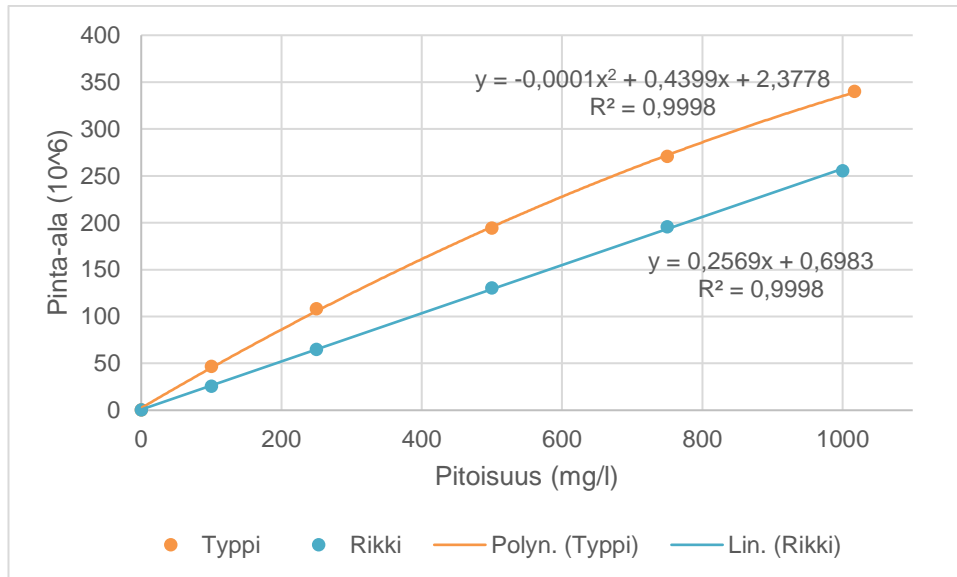
Kuva 3. Typen ja rikin pienten pitoisuuksien standardisuorat (0–100 mg/l).

Suorien selitysasteet (R^2) ovat tyvellä 0,9997 ja rikillä 0,9998, ja ne ylittävät laboratorion asettaman tavoitearvon ($\geq 0,999$). Standardisuurien graafisen esityksen perusteella menetelmä on lineaarinen sekä tyvellä että rikillä pitoisuusalueella 0–100 mg/l. Typen ja rikin residuaalit on esitetty graafisesti kuvassa 4.



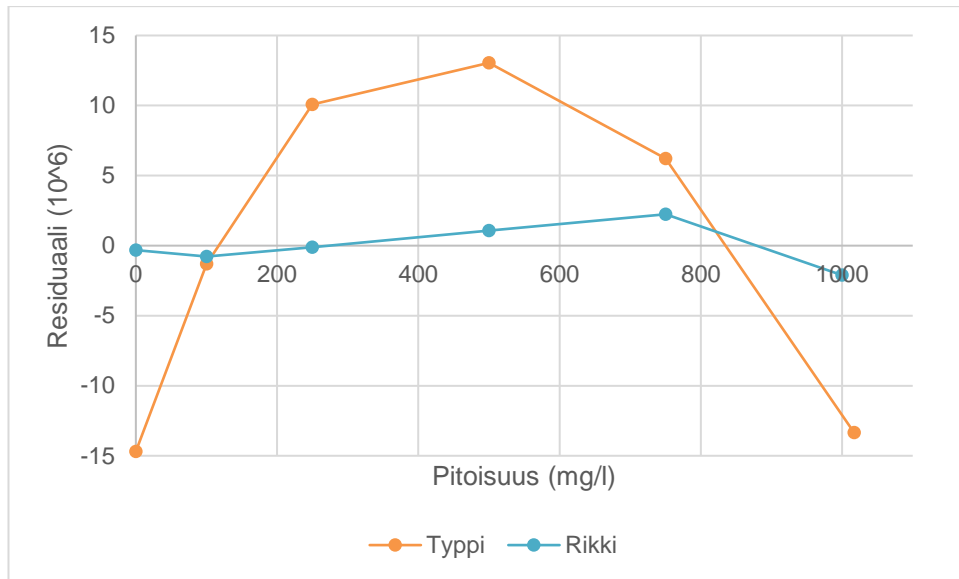
Kuva 4. Typin ja rikin pienten pitoisuuksien standardisuurien (0–100 mg/l) residuaalikuvaajat.

Typhen ja rikin residuaalikuvaajat ovat saman kaltaisia ja pisteet asettuvat molemmin puolin nollaa. Residuaaleissa on kuitenkin nähtävissä trendejä. Esimerkiksi suorien alkupään pienten pitoisuuksien residuaalit ovat negatiivisia, mutta ne ovat myös pienempiä kuin suoran loppupään pitoisuuksissa. Kuvassa 5 on esitetty suurille pitoisuuksille piirretyt standardisuorat (0–1000 mg/l).



Kuva 5. Typhen ja rikin suurten pitoisuuksien standardisuorat (0–1000 mg/l).

Rikille muodostetun lineaarisen standardisuoran selitysaste on hyvä (0,9998) ja ylittää laboratorion tavoitearvon, minkä perusteella menetelmä on lineaarinen rikillä pitoisuusalueella 0–1000 mg/l. Typhen suurille pitoisuuksille muodostettiin polynominen standardisuora, jonka selitysaste (0,9998) ylittää laboratorion tavoitteen. Typhen residuaalit laskettiin kuitenkin lineaarisen suoran avulla. Residuaalikuvaajat on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Typen ja rikin isojen standardisuorien (0–1000 mg/l) residuaalikuvaajat.

Rikin residuaalit jakaantuvat nollan molemmin puolin, kun taas typen residuaalikuvaajassa on nähtävissä selkeä käyrä. Residuaalikuvaajan ja standardisuoran kuvaajan perusteella menetelmä ei ole lineaarinen tyypellä pitoisuusalueella 0–1000 mg/l. Lineaarisuuden tarkastelun perusteella mittalaitteella käytetään pienillä pitoisuuksilla ja rikin suurilla pitoisuuksilla lineaarista suoraa ja typen suurilla pitoisuuksilla polynomista suoraa.

5.2 Toteamis- ja määrittäysrajojen tarkastelu

Toteamis- ja määrittäysrajat määritettiin nestesyötölle ksyleeniin, pyridiiniin ja DBT:n mitaustuloksista ja kiinteäsyötölle tyhjen kuppien, perusöljyn, parafiiniöljyn ja palmuöljynäytteen mittauksista. Toteamisraja laskettiin kaavalla 1 ja määrittäysraja kaavalla 2 käyttäen kertoimena kymmentä. Määrittäyksissä käytetyt mitaustulokset on koottu liitteeseen 2. Taulukossa 4 on esitetty nestesyötön eri näytteille lasketut toteamis- ja määrittäysrajat.

Taulukko 4. Nestesyötöllä eri näytteille laskettu toteamis- ja määritysrajat.

Näyte	Typpi				Rikki			
	Ksyleeni	Pyridiini	Pyridiini	Pyridiini	Ksyleeni	DBT	DBT	DBT
C (mg/l)	0	0,1	0,5	1,0	0	0,1	0,5	1,0
LOD (mg/l)	0,05	0,1	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2	0,3
LOQ (mg/l)	0,2	0,2	0,3	0,2	1,2	0,8	0,8	0,9

Eri näytteiden toteamisrajoista laskettiin keskiarvot. Typen toteamisrajaksi saatiin 0,1 mg/l ja rikin 0,3 mg/l. Näytteiden määritysrajatulosten perusteella laboratoriossa päätettiin käyttää nestesyöttömenetelmän typen määritysrajana 0,3 mg/l ja rikin määritysrajana 1 mg/l. Taulukossa 5 on esitetty kiinteän syöttömenetelmän näytteille lasketut toteamis- ja määritysrajat.

Taulukko 5. Kiinteäsyötön eri näytteille lasketut toteamis- ja määritysrajat.

Näyte	Typpi				Rikki			
	Tyhjä kuppi	Blank oil	Parafiini-öljy	Palmu-öljy	Tyhjä kuppi	Blank oil	Parafiini-öljy	Palmu-öljy
LOD (mg/kg)	0,1	0,6	0,4	0,5	0,2	0,2	0,4	0,3
LOQ (mg/kg)	0,4	2,1	1,3	1,8	0,6	0,8	1,3	0,9

Tulosten keskiarvojen perusteella typen toteamisrajaksi saatiin 0,4 mg/kg ja rikin 0,3 mg/kg. Tuloksia yhdistämällä kiinteiden näytteiden syöttömenetelmässä päätettiin käyttää typen määritysrajana 2 mg/kg ja rikin määritysrajana 1 mg/kg.

5.3 Oikeellisuuden tarkastelu

Oikeellisuutta tarkasteltiin suhteellisen poikkeaman $b(\%)$ avulla, joka laskettiin kaavalla 3. Itse valmistettujen vertailunäytteiden poikkeaman laskuissa tunnettuna arvona käytettiin niille laskettua pitoisuutta ja kaupallisen vertailunäytteen laskuissa valmistajan ilmoittamaa pitoisuutta. Näytteiden tuloksia verrattiin laboratoriossa eri laitteella tai menetelmällä saatuihin pitoisuuksiin. Nestesyötön vertailunäytteiden 1–4 ja näytteiden A ja B

mitatut keskiarvot, tunnetut arvot ja lasketut suhteelliset poikkeamat on koottu taulukoon 6. Näytteiden kaikki mittatulokset on esitetty liitteessä 3.

Taulukko 6. Nestesyötön vertailunäytteiden ja näytteiden suhteelliset poikkeamat b(%) laskettiin mittausten keskiarvon (\bar{x}) ja tunnetun arvon (x_{ref}) avulla.

Näyte	Typpi			Rikki		
	\bar{x} (mg/l)	x_{ref} (mg/l)	b(%)	\bar{x} (mg/l)	x_{ref} (mg/l)	b(%)
Ref. 1	341	515	-33,9	494	513	-3,7
Ref. 2	199	207	-3,8	206	207	-0,5
Ref. 3	54,3	51,5	5,4	56,7	51,3	10,6
Ref. 4	41,5	42,3	-1,9	47,3	42,7	10,9
Näyte A	11,4	10,1	13,1	4,7	4,8	-1,2
Näyte B	189	210	-10,2	14,1	17	-16,9

Vertailunäytteistä 2–4 huomataan, että pienemmissä pitoisuuksissa typen poikkeamat ovat melko pieniä ja laboratorion asettaman ± 10 %:n rajoissa. Vertailunäytteen 1 poikkeama on kuitenkin huomattava. Eron syyn epäiltiin olevan siinä, että puhtaat aineet palavat uunissa liian nopeasti eivätkä muutu tämän vuoksi oikeaan typen muotoon, joka voidaan detektoida. Höyrystimen validoinnin aikana ei havaittu samanlaista poikkeamaa suurissa typen pitoisuuksissa, sillä höyrystimellä näyte siirtyy uuniin hitaammin ja täten myös palaa hitaammin. Rikin osalta huomataan, että suurissa pitoisuuksissa (vertailunäytteet 1–2) poikkeamat ovat pieniä, kun taas pienissä pitoisuuksissa (vertailunäytteet 3–4) pitoisuudet ovat yli 10 % tunnettua arvoa suurempia.

Näytteiden A ja B poikkeamat ovat kohtuullisia ottaen huomioon sen, että näytteiden esikäsittely on erilainen eri laitteilla ja rikin osalta menetelmä on kokonaan eri. On myös huomioitava, että niin sanottu tunnettu arvo on saatu laboratoriossa yhdestä analyysistä, jonka tuloksessa itsessään voi olla poikkeamaa näytteen todelliseen pitoisuuteen.

Taulukkoon 7 on koottu kiinteäsyötön vertailunäytteiden 5–7 ja näytteiden C–F mitatut keskiarvot, tunnetut arvot ja lasketut suhteelliset poikkeamat. Kaikki mittaustulokset on esitetty liitteessä 4.

Taulukko 7. Kiinteäsyötön suhteelliset poikkeamat b(%) laskettiin mittausten keskiarvon (\bar{x}) ja tunnetun arvon (x_{ref}) avulla.

Näyte	Typpi			Rikki		
	\bar{x} (mg/l)	x_{ref} (mg/l)	b(%)	\bar{x} (mg/l)	x_{ref} (mg/l)	b(%)
Ref. 5	45,5	40,2	13,1	55,4	51,4	7,8
Ref. 6	49	47,0	4,3	344	353	-2,5
Ref. 7				54,2	50	8,4
Näyte C	90,7	73	24,2	6,7	33	-79,7
Näyte D	383	400	-4,3	73,7	74	-0,5
Näyte E	42,5	36	17,9	8,5	13	-34,9
Näyte F	351	320	9,7	108	106	2,1

Typhen osalta havaitaan, että referenssin 5 poikkeama ylittää laboratorion asettaman ± 10 %:n rajan. Rikin osalta vertailunäytteen 6 poikkeama on pieni, mutta nestesyötön referenssien tapaan pienten pitoisuuksien vertailunäytteille 5 ja 7 saatiin tunnettua arvoa suurempia pitoisuuksia. Poikkeamat ovat kuitenkin ± 10 %:n rajoissa.

Näytteiden D ja F poikkeamat ovat sekä typhen että rikin osalta melko pieniä. Näytteiden C ja E poikkeamat ovat melko suuria ja etenkin näytteen C rikin suhteellinen poikkeama on hyvin suuri. Typhen vertailtavalla laitteella näyte laimennetaan ensin ksyleeniin eikä esimerkiksi mahdollista liukenematonta sakkaa analysoida. Validoinnin kohteena olevalla laitteella näytteet analysoitiin suoraan ilman laimennuksia, joten sakka on mukana analyysissä, mikä voi selittää suuremman typpipitoisuuden. Rikki on analysoitu kokonaan eri menetelmällä, mikä voi vaikuttaa poikkeamaan. Näytteen E rikkipitoisuus on melko pieni, joten suhteellinen poikkeama nousee pienestäkin pitoisuuden erosta.

5.4 Täsmällisyyden tarkastelu

Toistettavuus ja uusittavuus laskettiin kaavan 4 mukaisesti kullekin vertailunäytteelle ja näytteelle. Nestesyötön referenssien ja näytteiden toistettavuus laskettiin ottamalla keskiarvo suhteellisista keskihajonnoista, jotka laskettiin kunkin eri päivän mittaustuloksille.

Uusittavuus laskettiin kaikista mittaustuloksista. Nestesyötön toistettavuudet on koottu taulukkoon 8.

Taulukko 8. Nestesyötön näytteiden toistettavuudet määritettiin laskemalla mittaustulosten suhteelliset keskihajonnat (RSD).

Näyte	Typpi, RSD (%)	Rikki, RSD (%)
Ref. 1	1,4	0,8
Ref. 2	2,2	0,5
Ref. 3	2,6	1,4
Ref. 4	2,8	0,6
Näyte A	1,5	3,0
Näyte B	1,1	0,7

Sekä vertailunäytteiden että näytteiden toistettavuudet ovat hyviä. Typen toistettavuusmittaustulosten hajonnat ovat pääasiassa suurempia kuin rikin. Validoinnin aikana huomattiin, että nestesyötössä typen taso laski päivän aikana eli aamulla mitatuista näytteistä saatiin hieman suurempia pitoisuuksia kuin iltapäivällä mitatuista, mikä voi selittää suuremmat hajonnat typen osalta. Näytteen A rikin suhteellinen keskihajonta on muita suurempi, mikä voi johtua näytteen pienestä rikkipitoisuudesta. Pienissä pitoisuuksissa pienikin tulosten vaihtelu nostaa suhteellista keskihajontaa. Nestesyötön uusittavuudet on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Nestesyötön näytteiden uusittavuudet määritettiin laskemalla suhteelliset keskihajonnat (RSD).

Näyte	Typpi, RSD (%)	Rikki, RSD (%)
Ref. 1	2,9	0,8
Ref. 2	3,3	0,6
Ref. 3	3,1	1,4
Ref. 4	3,3	0,7
Näyte A	5,3	3,1
Näyte B	3,8	0,7

Rikin uusittavuusmittaustulosten keskihajonnat ovat yhtä suuria tai hieman korkeampia kuin toistettavuusmittausten eli rikin taso ei juurikaan vaihdellut eri päivien välillä. Typen uusittavuusmittauksista saatiin kaikille näytteille suuremmat keskihajonnat kuin toistettavuusmittauksista. Toistettavuus- ja uusittavuusmittauksissa havaittiin siis, että typen taso laski päivän aikana ja vaihteli eri päivien välillä. Kuitenkin sekä toistettavuudet että uusittavuudet ovat hyviä eivätkä pitoisuudet vaihdelleet merkittävästi.

Kiinteäsyötön vertailunäytteiden toistettavuus ja uusittavuus laskettiin kahden eri päivän mittaustuloksista. Referenssin 5 arvot laskettiin 8.5. ja 25.5. mittauksista, referenssillä 6 käytettiin 19.5. ja 28.5. mitattuja tuloksia ja referenssin 7 arvot laskettiin 22.5. ja 25.5. mittaustuloksista (liite 4). Toistettavuus määritettiin laskemalla kunkin päivän mittaustuloksista suhteellinen keskihajonta ja ottamalla niistä keskiarvo. Kiinteäsyötön toistettavuudet on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Kiinteäsyötön näytteiden toistettavuudet määritettiin laskemalla tulosten suhteelliset keskihajonnat (RSD).

Näyte	Typpi, RSD (%)	Rikki, RSD (%)
Ref. 5	1,0	0,8
Ref. 6	2,3	0,6
Ref. 7		1,0
Näyte C	1,1	1,7
Näyte D	1,3	0,8
Näyte E	0,9	1,4
Näyte F	1,4	0,8

Vertailunäytteiden ja näytteiden toistettavuudet ovat hyviä sekä typen että rikin osalta. Kiinteäsyöttömenetelmän validoinnin aikana ei huomattu typen tason laskua päivän aikana kuten nestesyöttömenetelmässä. Taulukkoon 11 on koottu kiinteäsyötön uusittavuudet, jotka laskettiin kaikista validoinnin aikana saaduista mittaustuloksista.

Taulukko 11. Kiinteäsyötön näytteiden uusittavuudet määritettiin laskemalla suhteelliset keskihajonnat (RSD).

Näyte	Typpi, RSD (%)	Rikki, RSD (%)
Ref. 5	2,0	1,2
Ref. 6	2,1	0,9
Ref. 7		1,7
Näyte C	1,8	2,4
Näyte D	2,5	0,7
Näyte E	1,0	2,9
Näyte F	2,9	1,7

Uusittavuudet ovat hyviä ja mittausten suhteelliset keskihajonnat ovat pääasiassa suurempia kuin toistettavuusmittaustulosten keskihajonnat.

5.5 Mittausepävarmuuden tarkastelu

Eri näytematriiseille laskettiin laajennetut mittausepävarmuudet 95 %:n luottamustasolla MUKit-ohjelman avulla. Laboratorion sisäinen uusittavuus laskettiin kontrollinäytteen ja rinnakkaisten näytteiden avulla. Poikkeama laskettiin vertailunäytteen avulla. Taulukossa 12 on esitetty näytematriiseille lasketut laajennetut mittausepävarmuudet.

Taulukko 12. Eri näytematriiseille laskettiin laajennetut mittausepävarmuudet (U) 95 %:n luottamustasolla.

Matriisi	Syöttömenetelmä	Typpi, U (%)	Rikki, U (%)
Diesel	neste	13	23
Pyrolyysiöljy	neste	12	25
Käytetty paistorasva	kiinteä	21	18
Eläinrasva	kiinteä	21	18
Pyrolyysiöljy	kiinteä		8

Molempia eläinrasvanäytteitä käytettiin rikin mittausepävarmuuden laskemiseen, mutta vain näytettä E käytettiin typen laskuissa. Kiinteälle pyrolyysiöljylle ei laskettu typen mittausepävarmuutta vertailunäytteen puuttuessa. Vertailunäytteiden poikkeamat nostivat myös näytematriisien mittausepävarmuuksia. MUKit-raportit on koottu liitteeseen 5.

5.6 Saantokokeiden tarkastelu

Saannot laskettiin saantokoenäytteiden tuloksista kaavalla 6. Nestesyötön saantokokeiden tulokset on koottu liitteeseen 6. Koska näyte laimeni lisäyksen jälkeen, C₂ laskettiin kertomalla näytteen alkuperäinen pitoisuus laimennuskertoimella. Nestesyötön saantokoenäytteiden rinnakkaisista tuloksista laskettiin keskiarvot (taulukko 13).

Taulukko 13. Saantokoenäytteiden kullekin lisäykselle laskettiin saannot (%R).

Näyte	Typillisäys (mg/l)	Typpi, %R	Rikkilisäys (mg/l)	Rikki, %R
A	1,0	117	1,0	91
	2,0	133	2,0	93
	5,1	115	5,0	98
B	1,0	264	1,0	87

Saannon tavoitteeksi asetettiin 80–120 %. Näytteen A typen 2 mg/l -lisäyksen saanto on tavoitearvoja korkeampi, mitä voi selittää esimerkiksi saantokoenäytteiden valmistuksessa tapahtuneet virheet tai typen tason vaihtelu eri päivien välillä. Näytteen A rikin saannot ovat hyviä, mutta on otettava huomioon, että lisäysten pitoisuus oli korkea suhteessa näytteen pitoisuuteen. Esimerkiksi 5 mg/l -lisäyksen pitoisuus oli korkeampi kuin itse näytteen pitoisuus. Näytteen B typen saanto on hyvin korkea, mitä selittää lisäyksen pieni pitoisuus. Näytteen typpipitoisuus on 189 mg/l, joten saman päivän tuloksissa voi olla 1 mg/l heittoja ilman lisäystäkin.

Kiinteäsyötön saantokokeissa näytettä ja siihen lisättävää ainetta punnittiin suoraan kuppiin, joten jokaiselle saantokoenäytteelle laskettiin lisäyksen pitoisuus erikseen. Lisäyksen pitoisuus C₃ laskettiin kertomalla aineelle laskettu teoreettinen pitoisuus laimennus-

kertoimella. Myös näytteen pitoisuus laimeni lisäyksen jälkeen, joten jokaiselle saantokoenäytteelle laskettiin erikseen näytteen pitoisuus C_2 kertomalla alkuperäinen pitoisuus laimennuskertoimella. Näytteen ja lisäyksen pitoisuus, mittausten tulokset ja saantoprosentit on esitetty liitteessä 7. Saantokoenäytteiden typen lisäykset olivat noin 2, 5 ja 10 mg/kg ja rikin lisäykset olivat noin 5, 10 ja 15 mg/kg. Kunkin lisäyksen rinnakkaisista tuloksista laskettiin saantoprosenttien keskiarvot, jotka on koottu taulukkoon 14.

Taulukko 14. Kiinteäsyötön näytteille tehtyjen saantokokeiden avulla laskettiin keskiarvot kunkin lisäyksen saannoista (%R).

Näyte	Typillisäys (mg/kg)	Typpi, %R	Rikkilisäys (mg/kg)	Rikki, %R
C	~2	162	~5	114
	~5	117	~10	116
	~10	113	~15	119
E	~2	120	~5	114
	~5	112	~10	119
	~10	110	~15	115

Molempien näytteiden typen ja rikin saantoprosentit ovat suhteellisen korkeita ja lähellä asetettua ylärajaa 120 %. Näytteen C typen noin 2 mg/kg -lisäyksen saantoprosentti on tavoitettua arvoa korkeampi, mikä voi johtua esimerkiksi siitä, että lisäyksen pitoisuus on pieni suhteessa näytteen pitoisuuteen. Rikin saantoprosentteja tarkastellessa on huomioitava, että kaikkien lisäysten pitoisuudet ovat olleet itse näytteiden pitoisuuksia korkeampia.

5.7 Tulosten vertailu

Kiinteäsyöttömenetelmällä saatuja satunnaisten näytteiden tuloksia verrattiin eri laitteella tai menetelmällä saatuihin tuloksiin. Typen tuloksia verrattiin 31 eri näytteellä, joista 13:sta verrattiin myös rikin tuloksia. Tulosten välinen ero laskettiin kaavalla 7.

$$Ero\% = \frac{|x_{vanha} - x_{uusi}|}{x_{vanha}} \times 100\% \quad (7)$$

Kaavassa x_{vanha} on eri laitteella tai menetelmällä saatu tulos ja x_{uusi} on kokonaistyyppi- ja rikkianalysointorilla saatu tulos. Näytteiden tulokset ja niille lasketut prosentuaaliset erot on koottu liitteeseen 8. Kokonaistyyppi- ja rikkianalysointorilla saatiin odotusten mukaisesti pääsääntöisesti suurempia typen tuloksia verrattuna vanhaan laitteeseen. Kiinteäsyötössä analysoidaan koko näyte ilman esikäsitteilyä, kun taas vanhalla laitteella sakkaa tai muuta liukenematonta ainesta ei analysoida, joten tulos voi olla todellista pienempi. Vanhalla laitteella näytteitä joudutaan myös laimentamaan paljon, jos typpipitoisuus on korkea tai näyte ei pysy liuenneena suurissa konsentraatioissa, mikä nostaa tuloksen epävarmuutta. Typen keskimääräinen prosentuaalinen ero on 26 %. Kokonaistyyppi- ja rikkianalysointorilla saatiin pääsääntöisesti hieman pienempiä rikin tuloksia verrattuna XRF-menetelmän tuloksiin. Rikin keskimääräinen prosentuaalinen ero on 12 %.

Näytteiden tuloksia verrattiin myös tekemällä parittainen kahden otoksen t-testi. Jokaiselle näytteelle laskettiin tulosten erotus vähentämällä vanhan laitteen tai menetelmän tuloksesta kokonaistyyppi- ja rikkianalysointorilla saatu tulos. Tämän jälkeen laskettiin erotusten keskiarvo ja keskihajonta. Testisuure laskettiin (t_{lask}) laskettiin kaavalla 8.

$$t_{\text{lask}} = \frac{|\bar{x}_d|}{s_d/\sqrt{n}} \quad (8)$$

Kaavassa $|\bar{x}_d|$ on erotusten keskiarvo, s_d on erotusten keskihajonta ja n on näytteiden lukumäärä. Kriittinen arvo (t_{krit}) laskettiin Excel-taulukkolaskentaohjelmalla kaavalla 9.

$$t_{\text{krit}} = t.\text{käänt}(1 - \text{alfa}/2; n - 1) \quad (9)$$

Kaavassa alfa on 0,05 (95 %:n luottamustasolla). Typelle ja rikille lasketut testisuureet ja kriittiset arvot on koottu taulukkoon 15.

Taulukko 15. Parittaista kahden otoksen t-testiä varten typelle ja rikille laskettiin testisuure (t_{lask}) ja kriittinen arvo (t_{krit}).

	Typpi	Rikki
t_{lask}	0,36	1,62
t_{krit}	2,04	2,18

Sekä typen että rikin testisuure on pienempi kuin kriittinen arvo, mikä tarkoittaa, että menetelmien tulokset eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla. [15.] On kuitenkin huomioitava, että eri näytteiden pitoisuuksissa on suuria eroja. Vertailua varten voitaisiin analysoida useampia näytteitä, joiden tulokset jaettaisiin pieniin ja suuriin pitoisuuksiin, jotta näytteiden pitoisuuksissa ei olisi suuria eroja.

6 Yhteenveto ja pohdinta

Opinnäytetyön tarkoituksena oli ottaa käyttöön ja validoida kokonaistyyppi- ja rikkianalysointimenetelmät. Validoinnin aikana tutkittiin lineaarisuutta, toteamis- ja määrittämissuureita, oikeellisuutta, täsmällisyyttä, mittausepävarmuutta, saantokokeita ja verrattiin satunnaisten näytteiden tuloksia eri laitteen tai menetelmän tuloksiin. Validoinnissa käytettiin dieseliä, nestemäistä ja kiinteää pyrolyysiöljyä, käytettyä paistorasvaa ja eläinrasvaa. Vertailunäytteinä käytettiin pääasiassa itse valmistettuja näytteitä.

Mittalaite kalibroitiin typelle ja rikille kahdelle eri pitoisuusalueelle, jotka olivat 0–100 mg/l ja 0–1000 mg/l. Menetelmä on lineaarinen pienten pitoisuuksien mittausalueella ja rikin suurten pitoisuuksien mittausalueella. Typen suurten pitoisuuksien mittausalueella menetelmä on sen sijaan polynominen. Epälineaarisuuden arveltiin johtuvan siitä, että puhtaat aineet palavat liian nopeasti ja väärään muotoon. Typen pitoisuusalueen 0–1000 mg/l kalibrointia tulisi tutkia lisää jatkossa, sillä nykyisen kalibrointisuoran luotettavuutta etenkin suoran yläpäässä ei ole voitu varmistaa. Kalibrointiin olisi tarpeen löytää yhdiste, joka ei pala liian nopeasti ja jolla saadaan lineaarinen suora. Myös erilaisia pitoisuusalueita voitaisiin testata, esimerkiksi kalibroimalla laite 50–500 mg/l-pitoisuusalueelle. On tarpeellista myös miettiä, kuinka nestesyötöllä tehdyn kalibrointisuoran käyttö kiinteäsyöttömenetelmässä vaikuttaa sen tuloksiin. Tulisi tutkia, pystyykö kiinteäsyötölle tekemään oman kalibroinnin käyttäen kiinteitä standardeja, jolloin kalibroinnin matriisi vastaisi paremmin menetelmällä analysoitavia näytteitä.

Validoinnin mittausten perusteella mittalaitteen täsmällisyys on hyvä. Oikeellisuuden todettiin olevan rikillä parempi suurissa pitoisuuksissa, kun taas typellä oikeellisuus on parempi pienissä pitoisuuksissa. Eri näytematriiseille lasketut mittausepävarmuudet ovat

pääasiassa hyväksyttäviä, mutta vertailunäytteiden poikkeamat vaikuttivat mittausepävarmuuksiin nostavasti. Saantokokeista saatiin pääasiassa hyviä tuloksia ja tulosten vertailussa todettiin, etteivät tulokset ero tilastollisesti merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla eri laitteella tai menetelmällä saatuihin tuloksiin. Tulosten eroa ja mittalaitteen tulosten luotettavuutta voisi tutkia vielä lisää analysoimalla ja vertaamalla useampia näytteitä ja osallistamalla laboratorion välisiin vertailukokeisiin.

Validoinnin tulosten perusteella todettiin, että nestesyöttömenetelmän tyyppien pienten pitoisuuksien standardisuora voidaan ottaa käyttöön, mutta suurten pitoisuuksien analysointia tulee vielä kehittää. Rikin validointitulosten osalta sekä nestesyötön pienten pitoisuuksien suora että suurten pitoisuuksien suora voidaan ottaa käyttöön. Validoinnin kokeellisen osan jälkeen laitevalmistajalta saatiin kuitenkin tietää, että rikin detektorin lampussa on vikaa ja se korjataan seuraavan huollon yhteydessä. Korjauksen jälkeen täytyy tutkia, onko vika voinut vaikuttaa validoinnissa saatuihin tuloksiin ja voiko menetelmää ottaa käyttöön validoinnin tulosten perusteella. Kiinteäsyöttömenetelmää tulee vielä tutkia ja kehittää eikä validointia saatu sen osalta tehtyä.

Validoinnin haasteena oli löytää menetelmälle sopivia vertailunäytteitä. Nestesyötön pienille pitoisuuksille ja rikin suurille pitoisuuksille löydettiin näytteitä, joita voidaan käyttää mittausten referensseinä. Validoinnin kokeellisen osan jälkeen pienten pitoisuuksien suoralle saatiin myös kaupallisesti valmistettu sertifioitu vertailunäyte, jota voidaan käyttää referenssinä. Kiinteäsyöttömenetelmän vertailunäytteitä tulee vielä tutkia ja yrittää löytää menetelmälle soveltuvia vaihtoehtoja. Etenkään tyyppelle ei ole juurikaan saatavilla kaupallisesti valmistettuja kiinteitä vertailumateriaaleja. Itse valmistettuja kiinteitä vertailumateriaaleja voidaan vielä kehittää ja myös eri yhdisteistä valmistettuja vertailumateriaaleja voitaisiin testata.

Kokonaistyyppi- ja rikkianalysointilaitteen ensisijainen ja laboratoriolle tärkein käyttökohde on tyyppien analysointi kiinteäsyöttömenetelmällä. Validoinnin tulosten perusteella vain nestesyötön pienten pitoisuuksien suora voidaan ottaa käyttöön, mikä vastaa laboratoriossa jo olemassa olevia menetelmiä. Suurten pitoisuuksien analysointia ja kiinteiden näytteiden syöttömenetelmää tulee kehittää ja ongelmia ratkoa, jotta laite saadaan sen käyttötarkoituksen mukaiseen käyttöön.

Lähteet

- 1 Muutosmatkamme. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <<https://www.neste.fi/konserni/tieto-meista/strategia/muutosmatkamme>>. Luettu 6.10.2020.
- 2 Tietoa Nesteestä. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <<https://www.neste.fi/konserni/tieto-meista>>. Luettu 6.10.2020.
- 3 Total Nitrogen. Verkkoaineisto. Trace Elemental Instruments. <<https://www.teinstruments.com/knowledge-database/total-nitrogen>>. Luettu 6.10.2020.
- 4 Total Sulfur. Verkkoaineisto. Trace Elemental Instruments. <<https://www.teinstruments.com/knowledge-database/total-sulfur>>. Luettu 6.10.2020.
- 5 ASTM D5762-18a. Standard Test Method for Nitrogen in Liquid Hydrocarbons, Petroleum and Petroleum Products by Boat-Inlet Chemiluminescence. 2018. West Conshohocken, USA: ASTM International.
- 6 User Manual XPLOER-NS. 2014. Laitevalmistajan laitemanuaali. Trace Elemental Instruments.
- 7 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5–6. painos. E-Kirja. Edita Publishing Oy.
- 8 UV-Fluorescence. Verkkoaineisto. Trace Elemental Instruments. <<https://www.teinstruments.com/knowledge-database/uv-fluorescence>>. Luettu 9.10.2020.
- 9 XPLOER TN/TS. Verkkoaineisto. Trace Elemental Instruments. <<https://www.teinstruments.com/product/xplorer-tnts>>. Luettu 7.10.2020.
- 10 Hägg, Margareta (toim.). 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Verkkoaineisto. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. <<http://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2016/T276.pdf>>. Luettu 13.10.2020.
- 11 Magnusson, Bertill & Örnemark, Ulf (toim.). 2014. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2. painos. Verkkoaineisto. Eurachem. <https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf>. Luettu 13.10.2020.
- 12 Ehder, Tapio (toim.). 2005. Kemian metrologian opas. Verkkoaineisto. Helsinki: Metrologian neuvottelukunta, Kemian ja mikrobiologian jaosto, Kemian työryhmä. <<http://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>>. Luettu 13.10.2020.

- 13 Mittausepävarmuusohjelmisto (Mukit). 2019. Verkkoaineisto. Suomen Ympäristökeskus. <https://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu_ ja_laboratoriopalvelut/Kalibrointipalvelut_ ja_sopimuslaboratorio/MUkit_mittausepavarmuushjelma>. Päivitetty 22.10.2020. Luettu 23.10.2020.
- 14 Magnusson, Bertil; Näykki Teemu; Hovind, Håvard; Krysell, Mikael & Sahlin, Eskil. 2017. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. 4. painos. Verkkoaineisto. Nordtest. <<http://www.nordtest.info/wp/2017/11/29/handbook-for-calculation-of-measurement-uncertainty-in-environmental-laboratories-nt-tr-537-edition-4/>>. Luettu 23.10.2020.
- 15 Koriseva, Eija. 2018. Tilastollinen testaus. Merkitsevyystestit. Oppimateriaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu.

Lineaarisuuden tulokset

Taulukkoihin 1–4 on koottu standardinäytteiden mittausten tulokset ja niiden keskiarvot, suoran yhtälön avulla lasketut arvot ja residuaalit. Taulukossa 1 on esitetty typen pienen suoran tulokset.

Taulukko 1. Typen pienen suoran (0–100 mg/l) mittaustulokset.

C (mg/l)	Rinnakkaisten mittausten pinta-alat (10 ⁶)					Ka (10 ⁶)	Lasketut pinta-alat (10 ⁶)	Residuaali (10 ⁶)
0	1,25	1,03	0,80	0,68	0,66	0,88	1,37	-0,48
1	4,01	4,01	4,03	3,96	3,88	3,98	4,58	-0,60
2,5	8,51	8,54	8,59	8,52	8,61	8,55	9,40	-0,84
5	16,89	16,94	16,89	16,85	16,84	16,88	17,43	-0,54
7,5	25,17	25,09	25,03	25,18	24,97	25,09	25,46	-0,37
10	33,20	33,13	33,12	33,03	33,10	33,11	33,49	-0,38
25	81,96	82,09	82,11	82,17	82,03	82,07	81,68	0,39
50	166,60	167,53	167,22	166,50	166,66	166,90	162,00	4,90
75	243,67	243,66	243,74	244,17	243,55	243,76	242,32	1,44
100	319,04	319,33	319,57	318,65	319,08	319,14	322,64	-3,50

Taulukossa 2 on esitetty typen ison suoran tulokset.

Taulukko 2. Typen ison suoran (0–1000 mg/l) mittaustulokset.

C (mg/l)	Rinnakkaisten mittausten pinta-alat (10 ⁶)					Ka (10 ⁶)	Lasketut pinta-alat (10 ⁶)	Residuaali (10 ⁶)
0	0,27	0,13	0,22	0,12	0,06	0,16	14,85	-14,69
100	46,59	46,80	46,90	46,97	46,85	46,82	48,13	-1,31
250	108,09	107,94	108,30	108,30	108,02	108,13	98,05	10,08
500	194,41	194,45	194,19	194,18	194,24	194,29	181,25	13,05
750	270,99	270,51	270,95	271,07	269,79	270,66	264,45	6,21
1017	342,34	340,77	339,92	338,21	338,56	339,96	353,31	-13,35

Taulukossa 3 on esitetty rikin pienen suoran tulokset.

Taulukko 3. Rikin pienen suoran (0–1000 mg/l) mittaustulokset.

C (mg/l)	Rinnakkaisten mittausten pinta-alat (10 ⁶)					Ka (10 ⁶)	Lasketut pinta-alat (10 ⁶)	Resi- duaali (10 ⁶)
0		0,68	0,39	0,37	0,67	0,53	0,56	-0,03
1	2,96	2,82	3,25	2,78	2,99	2,96	2,84	0,12
2,5	5,89	5,71	6,28	5,82	5,84	5,91	6,26	-0,35
5	11,19	11,63	11,90	11,44	11,32	11,50	11,96	-0,47
7,5	16,70	17,22	17,35	17,20	17,06	17,11	17,66	-0,56
10	22,92	22,54	22,94	22,57	23,09	22,81	23,36	-0,55
25	57,62	57,82	57,66	58,37	58,21	57,94	57,57	0,37
50	117,12	116,31	116,31	116,87	116,01	116,52	114,57	1,95
75	174,66	173,45	173,67	172,74	172,66	173,43	171,57	1,86
100	229,11	226,24	226,81	224,58	224,48	226,24	228,58	-2,34

Taulukossa 4 on esitetty rikin ison suoran tulokset.

Taulukko 4. Rikin ison suoran (0–1000 mg/l) mittaustulokset.

C (mg/l)	Rinnakkaisten mittausten pinta-alat (10 ⁶)					Kes- kiarvo (10 ⁶)	Lasketut pinta-alat (10 ⁶)	Resi- duaali (10 ⁶)
0	0,10	-0,05	1,74	0,04	0,04	0,38	0,70	-0,32
100	25,65	25,56	25,53	25,71	25,66	25,62	26,39	-0,77
250	65,06	64,59	64,75	64,52	65,18	64,82	64,93	-0,11
500	130,66	130,67	129,77	130,09	129,92	130,22	129,15	1,07
750	196,54	196,32	195,50	195,62	194,12	195,62	193,38	2,24
1000	255,50	255,31	255,43	255,27	255,99	255,50	257,61	-2,11

Toteamis- ja määrittämissrajien tulokset

Nestesyötön toteamis- ja määrittämissrajien määrittämiseen käytettyjen näytteiden tulokset ja niille lasketut rajat on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Nestesyötön toteamis- ja määrittämissrajien tulokset.

Näyte	Typpi				Rikki			
	ksyleeni	pyridiini	pyridiini	pyridiini	ksyleeni	DBT	DBT	DBT
C (mg/l)	0	0,1	0,5	1	0	0,1	0,5	1
	0,15	0,37	0,72	1,21	-0,18	-0,24	0,12	0,75
	0,13	0,36	0,71	1,22	-0,19	-0,05	0,27	0,62
	0,15	0,36	0,71	1,19	-0,01	-0,12	0,16	0,63
	0,16	0,33	0,74	1,18	-0,12	-0,17	0,29	0,72
	0,12	0,31	0,81	1,18	-0,10	-0,15	0,33	0,75
	0,12	0,33	0,70	1,20	-0,06	-0,06	0,33	0,72
	0,15	0,32	0,70	1,17	0,04	-0,07	0,32	0,75
	0,14	0,35	0,71	1,17	-0,03	-0,07	0,26	0,71
	0,12	0,31	0,71	1,17	-0,08	-0,01	0,27	0,64
	0,12	0,33	0,68	1,17	-0,30	0,04	0,13	0,69
	0,13		0,71	1,14	-0,37	-0,19	0,19	0,77
	0,17		0,72	1,15	-0,07	-0,09	0,32	0,76
	0,14				-0,17	-0,08	0,10	0,76
	0,14				-0,27	-0,18	0,27	1,01
ka	0,14	0,34	0,72	1,18	-0,14	-0,10	0,24	0,73
s	0,02	0,02	0,03	0,02	0,12	0,08	0,08	0,09
LOD	0,05	0,1	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2	0,3
LOQ	0,2	0,2	0,3	0,2	1,2	0,8	0,8	0,9

Kiinteäsyötön tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Kiinteäsyötön toteamis- ja määrittäysrajojen tulokset.

Näyte	Typpi				Rikki			
	tyhjä kuppi	blank oil	parafiini-öljy	palmu-öljy	tyhjä kuppi	blank oil	parafiini-öljy	palmu-öljy
	-0,26	0,29	0,37	3,31	-0,18	0,47	5,89	2,95
	-0,26	0,08	0,01	2,99	-0,11	0,45	5,87	2,74
	-0,25	0,24	0,00	3,19	-0,14	0,39	5,71	2,74
	-0,24	0,23	-0,02	3,39	-0,27	0,46	5,94	2,82
	-0,29	-0,01	0,12	2,88	-0,12	0,45	6,15	2,82
	-0,20	-0,02	0,14	2,84	-0,14	0,28	5,85	2,77
	-0,30	0,25	-0,04	3,03	-0,12	0,40	5,97	2,76
	-0,27	0,42	-0,05	3,07	-0,18	0,36	5,78	2,89
	-0,14	-0,05	0,15	2,97	-0,09	0,50	5,82	2,70
	-0,29	0,07	-0,04	3,04	-0,18	0,26	5,83	2,74
	-0,26	0,70	0,02	2,83	-0,10	0,42	6,10	2,81
	-0,27	0,21	0,19	2,97	-0,01	0,28	5,81	2,98
ka	-0,25	0,20	0,07	3,04	-0,14	0,39	5,89	2,81
s	0,04	0,21	0,13	0,18	0,06	0,08	0,13	0,09
LOD	0,1	0,6	0,4	0,5	0,2	0,2	0,4	0,3
LOQ	0,4	2,1	1,3	1,8	0,6	0,8	1,3	0,9

Nestesyötön näytteiden tulokset

Nestesyötön vertailunäytteiden 1–4 ja näytteiden A ja B kaikki mittaustulokset on koottu taulukkoihin 1–3. Taulukossa 1 on esitetty referenssien mittaustulokset.

Taulukko 1. Referenssien 1–4 mittausten typpi- ja rikkitulokset.

Pvm	Typpi (mg/l)				Rikki (mg/l)			
	Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	Ref. 4	Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	Ref. 4
2.4.	350,01	210,25	55,89	42,81	491,70	205,71	55,61	47,03
2.4.	347,56	209,74	56,00	42,56	490,46	206,01	55,92	47,25
2.4.	349,31	209,34	55,54	42,56	489,60	204,74	55,46	47,64
2.4.	349,94	209,06	55,60	42,48	491,52	208,60	56,24	47,36
2.4.	360,54	200,81	53,21	40,67	497,13	206,69	56,88	47,76
2.4.	346,54	199,34	53,29	40,94	496,73	207,01	57,31	47,89
2.4.	349,18	198,94	52,98	40,89	497,66	204,73	56,76	48,03
2.4.	347,39	197,66	53,12	40,86	497,23	209,25	56,97	47,80
3.4.	328,87	201,98	56,95	44,14	492,21	205,01	57,67	46,89
3.4.	333,54	199,84	57,16	44,10	491,76	205,14	57,64	47,43
3.4.	333,65	199,21	56,90	43,97	486,87	206,48	57,75	47,73
3.4.	332,41	197,73	54,64	41,69	488,22	206,42	56,21	46,64
3.4.	329,23	187,80	54,44	42,12	499,19	206,67	56,38	47,16
3.4.	325,51	187,56	54,31	42,20	499,43	207,40	56,44	47,04
3.4.	324,80	187,48	51,00	38,97	500,41	207,16	56,74	47,38
3.4.	323,34	186,44	50,96	39,02	501,45	206,88	57,25	47,45
3.4.			50,94	38,95			56,81	47,34
6.4.	339,40	199,95	54,37	41,45	492,50	204,74	55,66	47,08
6.4.	336,58	199,90	54,28	41,46	490,04	205,01	56,03	47,17
6.4.	337,98	199,38	54,17	41,54	490,12	205,04	55,81	46,97
6.4.	344,36	200,22	54,38	41,35	491,95	204,58	56,22	47,26
6.4.	345,12	199,29	54,35	41,51	493,62	204,93	56,19	47,53
6.4.	349,29	199,03	54,09	40,72	497,00	205,52	57,60	47,03
6.4.	351,39	198,72	54,00	40,80	497,07	206,18	58,16	47,11
6.4.	340,63	199,02	54,01	40,90	491,51	205,81	58,17	47,19
6.4.				40,83				47,46
6.4.				40,78				47,43

Taulukkoon 2 on koottu näytteen A (diesel) mittaustulokset.

Taulukko 2. Näytteen A (diesel) typpi- ja rikki tulokset.

Pvm	Typpi (mg/l)	Rikki (mg/l)
1.4.	11,24	4,65
1.4.	11,12	4,57
1.4.	11,05	4,69
1.4.	11,00	4,51
1.4.	10,95	4,61
1.4.	10,96	4,77
1.4.	10,89	4,62
1.4.	10,88	4,71
1.4.	10,82	4,70
1.4.	10,76	4,79
1.4.	10,75	4,74
1.4.	10,69	4,63
1.4.	10,70	4,76
1.4.	10,69	4,87
1.4.	10,65	4,81
3.4.	12,25	4,99
3.4.	12,15	4,83
3.4.	12,21	4,71
3.4.	12,13	4,70
3.4.	12,11	4,84
3.4.	12,08	4,79
3.4.	12,07	4,48
3.4.	12,00	4,74
3.4.	12,00	4,76
3.4.	12,05	4,80
3.4.	12,02	4,78
3.4.	11,93	4,60
3.4.	11,76	4,32
3.4.	11,70	4,36
3.4.	11,86	4,71

Taulukkoon 3 on koottu näytteen B (pyrolyysiöljy) mittaustulokset.

Taulukko 3. Näytteen B (pyrolyysiöljy) typpi- ja rikkitulokset.

Pvm	Typpi (mg/l)	Rikki (mg/l)
2.4.	198,44	13,99
2.4.	198,55	14,09
2.4.	198,86	14,25
2.4.	198,13	13,99
2.4.	198,06	14,09
2.4.	197,90	14,01
2.4.	196,94	14,00
2.4.	195,38	14,08
2.4.	194,47	14,22
2.4.	194,09	14,02
2.4.	193,34	14,09
2.4.	192,73	14,16
2.4.	192,50	14,26
2.4.	192,46	14,29
2.4.	191,98	14,28
3.4.	184,71	14,04
3.4.	184,35	14,10
3.4.	183,84	14,02
3.4.	183,36	14,08
3.4.	182,64	14,18
3.4.	182,74	14,10
3.4.	182,65	14,14
3.4.	181,52	14,15
3.4.	181,43	14,19
3.4.	181,65	14,25
3.4.	181,46	14,20
3.4.	180,92	14,02
3.4.	180,45	14,07
3.4.	179,98	13,93
3.4.	179,44	13,99

Kiinteäsyötön näytteiden tulokset

Kiinteäsyötön vertailunäytteiden 5–7 ja näytteiden C–F kaikki mittaustulokset on koottu taulukkoihin 1–7. Keltaisella korostetut tulokset poikkeavat muista tuloksista eikä niitä ole otettu mukaan laskuihin. Taulukkoon 1 on koottu referenssin 5 mittaustulokset.

Taulukko 1. Referenssin 5 typen ja rikin mittaustulokset.

Pvm	Typpi (mg/kg)	Rikki (mg/kg)
8.5.	44,13	54,46
8.5.	44,24	54,85
8.5.	44,04	54,24
8.5.	45,52	55,51
8.5.	44,26	55,12
8.5.	43,92	54,43
8.5.	44,47	55,43
8.5.	44,42	55,42
8.5.	44,22	54,55
8.5.	44,38	55,07
8.5.	44,56	55,18
8.5.	44,19	55,12
11.5.	46,18	54,97
11.5.	46,04	55,08
12.5.	45,66	55,13
12.5.	45,00	55,11
13.5.	45,81	54,67
14.5.	45,67	55,11
14.5.	46,65	55,66
15.5.	45,83	55,44
15.5.	45,50	55,63
18.5.	47,15	55,58
18.5.	45,15	54,79
19.5.	45,79	54,87
19.5.	45,27	55,24
20.5.	45,82	55,58
20.5.	45,21	55,63
25.5.	46,12	55,88
25.5.	45,63	55,52
25.5.	45,64	55,26
25.5.	45,80	56,10
25.5.	45,89	56,05
25.5.	46,05	56,07
25.5.	46,23	56,58

25.5.	47,11	56,17
25.5.	46,74	56,49
25.5.	46,61	56,50
25.5.	46,36	56,64
25.5.	46,28	56,64

Taulukkoon 2 on koottu referenssin 6 mittau tulokset.

Taulukko 2. Referenssin 6 typen ja rikin mittau tulokset.

Pvm	Typpi (mg/kg)	Rikki (mg/kg)
18.5.	48,55	341,90
18.5.	49,53	343,95
19.5.	50,00	344,06
19.5.	50,00	343,33
19.5.	49,57	338,93
19.5.	48,28	342,66
19.5.	47,07	341,36
19.5.	48,25	342,28
19.5.	50,14	344,67
19.5.	49,58	341,40
20.5.	50,20	343,25
20.5.	47,35	340,78
20.5.	48,83	344,74
20.5.	48,65	339,11
28.5.	46,10	342,74
28.5.	49,75	345,88
28.5.	49,21	346,39
28.5.	48,43	346,24
28.5.	49,02	347,67
28.5.	49,51	349,82
28.5.	49,26	349,18
28.5.	50,00	347,96
28.5.	49,34	347,29
28.5.	49,42	345,56

Taulukkoon 3 on koottu referenssin 7 rikin mittaustulokset.

Taulukko 3. Referenssin 7 rikin mittaustulokset.

Pvm	Rikki (mg/kg)	Pvm	Rikki (mg/kg)
20.4.	54,63	5.5.	54,54
20.4.	54,61	5.5.	52,27
21.4.	55,40	5.5.	52,53
21.4.	55,56	6.5.	54,93
21.4.	55,08	6.5.	54,09
21.4.	53,31	6.5.	54,70
21.4.	54,36	7.5.	54,27
21.4.	54,40	7.5.	53,05
22.4.	55,25	8.5.	53,99
22.4.	53,94	11.5.	54,30
22.4.	56,00	12.5.	54,14
22.4.	55,07	12.5.	54,04
22.4.	55,55	14.5.	54,01
22.4.	55,01	15.5.	53,13
22.4.	55,38	15.5.	53,40
22.4.	55,04	18.5.	53,34
22.4.	55,64	18.5.	53,12
22.4.	55,98	19.5.	53,79
22.4.	55,22	19.5.	53,18
22.4.	55,07	20.5.	54,04
24.4.	53,48	20.5.	51,62
24.4.	53,68	25.5.	54,24
24.4.	52,05	25.5.	53,86
27.4.	54,82	25.5.	53,84
27.4.	54,62	25.5.	54,51
27.4.	54,03	25.5.	54,22
27.4.	54,50	25.5.	53,74
28.4.	53,83	25.5.	54,22
28.4.	54,93	25.5.	53,20
29.4.	54,54	25.5.	53,92
29.4.	54,96	25.5.	53,19
29.4.	54,62	25.5.	52,58
29.4.	54,65	25.5.	53,33
30.4.	55,62	28.5.	53,76
30.4.	54,65		

Taulukossa 4 on esitetty näytteen C (käytetty paistorasva) mittaustulokset.

Taulukko 4. Näytteen C (käytetty paistorasva) typpi- ja rikkitulokset.

Pvm	Typpi mg/kg	Rikki mg/kg
21.4.	89,77	6,84
21.4.	89,53	6,80
21.4.	89,10	6,72
21.4.	92,57	6,98
21.4.	89,60	6,96
21.4.	91,55	7,00
21.4.	89,98	6,81
21.4.	90,32	6,69
21.4.	90,78	6,93
21.4.	88,30	6,62
21.4.	88,59	6,84
21.4.	89,61	6,91
24.4.	92,46	6,68
24.4.	94,92	6,71
24.4.	93,42	6,97
24.4.	91,08	6,58
24.4.	91,77	6,41
24.4.	98,88	7,46
24.4.	93,09	6,68
24.4.	91,87	6,53
24.4.	91,64	6,54
24.4.	92,12	6,36
24.4.	92,36	6,7
24.4.	92,44	6,67
5.5.	92,12	7,05
5.5.	90,06	6,64
5.5.	91,02	6,69
5.5.	89,42	6,59
5.5.	89,57	6,7
5.5.	89,81	6,78
5.5.	89,66	6,6
5.5.	89,64	6,64
5.5.	89,33	6,58
5.5.	88,88	6,63
5.5.	88,53	6,58
5.5.	89,6	6,6

Taulukkoon 5 on koottu näytteen D (eläinrasva) mittaustulokset.

Taulukko 5. Näytteen D (eläinrasva) typpi- ja rikki tulokset.

Pvm	Typpi mg/kg	Rikki mg/kg
21.4.	379,03	73,72
21.4.	387,59	73,15
21.4.	376,13	73,06
21.4.	368,06	74,29
21.4.	369,53	74,26
21.4.	369,03	74,25
21.4.	380,71	73,26
21.4.	370,63	74,34
21.4.	372,01	73,88
21.4.	369,15	74,13
21.4.	373,66	73,61
21.4.	368,13	74,40
27.4.	390,75	73,50
27.4.	387,12	73,59
27.4.	390,43	73,98
27.4.	390,12	73,90
27.4.	389,49	74,17
27.4.	390,48	73,84
27.4.	378,93	75,29
27.4.	382,05	74,42
27.4.	397,65	73,51
27.4.	388,77	73,66
27.4.	396,60	73,05
27.4.	385,81	74,26
6.5.	383,27	73,05
6.5.	388,51	73,10
6.5.	387,01	72,71
6.5.	387,81	73,74
6.5.	383,67	73,58
6.5.	388,70	72,93
6.5.	378,43	74,40
6.5.	393,06	72,22
6.5.	385,80	73,37
6.5.	389,19	72,61
6.5.	383,00	74,11
6.5.	387,67	72,51

Taulukkoon 6 on koottu näytteen E (eläinrasva) mittaustulokset.

Taulukko 6. Näytteen E (eläinrasva) typpi- ja rikkitulokset.

Pvm	Typpi mg/kg	Rikki mg/kg
29.4.	42,13	8,76
29.4.	42,63	8,57
29.4.	42,55	8,75
29.4.	42,76	8,87
29.4.	42,34	8,63
29.4.	42,34	8,61
29.4.	42,18	8,83
29.4.	42,30	8,72
29.4.	42,86	8,75
29.4.	42,86	8,64
29.4.	42,30	8,52
29.4.	43,44	8,88
5.5.	41,77	8,35
5.5.	42,01	8,31
5.5.	41,83	8,09
5.5.	43,52	8,36
5.5.	42,38	8,17
5.5.	41,70	8,38
5.5.	42,13	8,47
5.5.	42,55	8,38
5.5.	42,64	8,45
5.5.	42,08	8,00
5.5.	42,32	8,35
5.5.	42,24	8,66
7.5.	43,30	8,44
7.5.	42,84	8,44
7.5.	42,36	8,31
7.5.	42,55	8,39
7.5.	42,38	8,40
7.5.	42,78	8,30
7.5.	42,37	8,27
7.5.	42,02	8,30
7.5.	43,69	8,36
7.5.	42,71	8,40
7.5.	42,34	8,27
7.5.	42,37	8,34

Taulukkoon 7 on koottu näytteen F (pyrolyysiöljy) mittaustulokset.

Taulukko 7. Näytteen F (pyrolyysiöljy) typpi- ja rikkitulokset.

Pvm	Typpi mg/kg	Rikki mg/kg
22.4.	350,10	104,60
22.4.	326,61	107,88
22.4.	346,02	105,59
22.4.	348,71	105,78
22.4.	337,45	107,44
22.4.	339,25	106,57
22.4.	344,74	105,81
22.4.	342,24	105,32
22.4.	348,14	105,71
22.4.	337,16	107,14
22.4.	336,14	106,31
22.4.	336,81	107,57
28.4.	361,73	108,72
28.4.	361,02	107,75
28.4.	363,10	107,57
28.4.	364,97	109,29
28.4.	340,01	110,66
28.4.	367,73	108,64
28.4.	361,42	109,15
28.4.	362,44	110,15
28.4.	354,41	109,96
28.4.	355,07	111,74
28.4.	365,66	109,92
28.4.	357,93	110,21
6.5.	352,03	109,56
6.5.	346,96	109,42
6.5.	352,52	109,42
6.5.	348,12	108,72
6.5.	355,47	109,22
6.5.	352,57	109,79
6.5.	356,20	108,76
6.5.	354,29	110,13

MUKit-raportit

MUKit-tietokoneohjelmalla laskettiin eri näytematriiseille laajennetut mittausepävarmuudet (U) 95 %:n luottamustasolla. Raportit on koottu kuviin 1–5.

Kuva 1. Dieselin (näyte A) MUKit-raportit.

5.11.2020

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name Nestesyöttö S 0-100 mg/l
 Sample Type (Matrix) Diesel
 Analysis Principle (Analyzer etc.) Kokonaistyyppi- ja rikkianalysaattori

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (mg/l)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0-100	Control sample and routine sample replicates	2,80 %	Certified reference material / Control Sample	10,99 %	11,35 %	23 %

5.11.2020

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name Nestesyöttö 0-100 mg/l.
 Sample Type (Matrix) Diesel
 Analysis Principle (Analyzer etc.) Kokonaistyyppi- ja rikkianalysaattori

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (mg/l)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0-100	Control sample and routine sample replicates	4,20 %	Certified reference material / Control Sample	4,74 %	6,33 %	13 %

Kuva 2. Nestemäisen pyrolyysiöljyn (näyte B) MUKit-raportit.

5.11.2020

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name Nestesyöttö N 0-1000 mg/l
 Sample Type (Matrix) Pyrolyysiöljy
 Analysis Principle (Analyzer etc.) Kokonaistyyppi- ja rikkianalysaattori

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (mg/l)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0-1000	Control sample and routine sample replicates	3,42 %	Certified reference material / Control Sample	4,61 %	5,74 %	12 %

5.11.2020

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name Nestesyöttö S 0-100 mg/l
 Sample Type (Matrix) Pyrolyysiöljy
 Analysis Principle (Analyzer etc.) Kokonaistyyppi- ja rikkianalysaattori

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (mg/l)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0-100	Control sample and routine sample replicates	0,92 %	Certified reference material / Control Sample	12,38 %	12,41 %	25 %

Kuva 3. Käytetyn paistorasvan (näyte C) MUKit-raporttit.

5.11.2020

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name Kiinteäsyöttö S 0-100 mg/kg
 Sample Type (Matrix) Käytetty paistorasva
 Analysis Principle (Analyzer etc.) Kokonaistyyppi- ja rikkianalysaattori

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (mg/kg)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0-100	Control sample and routine sample replicates	2,56 %	Certified reference material / Control Sample	8,32 %	8,71 %	18 %

5.11.2020

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name Kiinteäsyöttö N 0-100 mg/kg
 Sample Type (Matrix) Käytetty paistorasva
 Analysis Principle (Analyzer etc.) Kokonaistyyppi- ja rikkianalysaattori

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (mg/kg)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0-100	Control sample and routine sample replicates	2,37 %	Certified reference material / Control Sample	10,07 %	10,35 %	21 %

Kuva 4. Eläinrasvan (näytteet D ja E) MUKit-raportit.

5.11.2020

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name Kiinteäsyöttö S 0-100 mg/kg
 Sample Type (Matrix) Eläinrasva
 Analysis Principle (Analyzer etc.) Kokonaistyyppi- ja rikkianalysointori

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (mg/kg)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0-100	Control sample and routine sample replicates	1,93 %	Certified reference material / Control Sample	8,32 %	8,54 %	18 %
0-100	Control sample and routine sample replicates	2,35 %	Certified reference material / Control Sample	8,32 %	8,65 %	18 %

5.11.2020

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name Kiinteäsyöttö N 0-100 mg/kg
 Sample Type (Matrix) Eläinrasva
 Analysis Principle (Analyzer etc.) Kokonaistyyppi- ja rikkianalysointori

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (mg/kg)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0-100	Control sample and routine sample replicates	2,25 %	Certified reference material / Control Sample	10,07 %	10,32 %	21 %

Kuva 5. Kiinteän pyrolyysiöljyn (näyte F) MUKit-raportti.

5.11.2020

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name Kiinteäsyöttö S 0-1000 mg/kg
 Sample Type (Matrix) Pyrolyysiöljy
 Analysis Principle (Analyzer etc.) Kokonaistyyppi- ja rikkianalysointori

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (mg/kg)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0- 1000	Control sample and routine sample replicates	1,25 %	Certified reference material / Control Sample	3,53 %	3,75 %	8 %

Nestesyötön saantokokeet

Nestesyötön saantokoenäytteiden tuloksista laskettiin kullekin näytteelle saannot. Taulukkoon 1 on koottu näytteen A saantokokeiden tulokset.

Taulukko 1. Näytteen A saantokokeiden tulokset ja lasketut saantoprosentit (%R).

Lisäys, su- luissa typen lisäys (mg/l)	Typpi mitattu (mg/l)	Typpi, %R	Rikki mitattu (mg/l)	Rikki, %R
1	12,71	135,2	5,62	97,2
1	12,57	121,5	5,60	95,2
1	12,60	124,4	5,60	95,2
1	12,56	120,5	5,60	95,2
1	12,63	127,4	5,43	78,2
1	12,47	111,7	5,47	82,2
1	12,42	106,7	5,55	90,2
1	12,41	105,8	5,46	81,2
1	12,49	113,6	5,61	96,2
1	12,41	105,8	5,58	93,2
1	12,59	123,5	5,61	96,2
1	12,48	112,6	5,57	92,2
2	13,97	135,2	6,32	86,0
2	13,94	133,7	6,64	102,0
2	13,93	133,2	6,38	89,0
2	13,90	131,8	6,53	96,5
2	13,94	133,7	6,54	97,0
2	13,92	132,7	6,44	92,0
2	13,92	132,7	6,57	98,5
2	13,85	129,3	6,42	91,0
2	13,96	134,7	6,37	88,5
2	13,94	133,7	6,45	92,5
2	13,88	130,8	6,39	89,5
2	13,82	127,8	6,45	92,5
5 (5,1)	16,77	115,9	9,13	93,4
5 (5,1)	16,83	117,1	9,37	98,2
5 (5,1)	16,78	116,1	9,47	100,2
5 (5,1)	16,75	115,5	9,44	99,6
5 (5,1)	16,69	114,3	9,31	97,0
5 (5,1)	16,74	115,3	9,30	96,8
5 (5,1)	16,69	114,3	9,27	96,2
5 (5,1)	16,64	113,3	9,32	97,2
5 (5,1)	16,79	116,3	9,43	99,4
5 (5,1)	16,74	115,3	9,37	98,2

5 (5,1)	16,64	113,3	9,40	98,8
5 (5,1)	16,64	113,3	9,41	99,0

Taulukkoon 2 on koottu näytteen B saantokokeiden tulokset.

Taulukko 2. Näytteen B saantokokeiden tulokset ja niille lasketut saantoprosentit (%R).

Lisäys (mg/l)	Typpi mitattu (mg/l)	Typpi, %R	Rikki mitattu (mg/l)	Rikki, %R
1	190,93	391,9	14,55	58,2
1	189,95	295,6	14,69	72,2
1	189,56	257,2	14,76	79,2
1	189,89	289,7	14,93	96,2
1	189,59	260,2	15,13	116,2
1	190,18	318,2	14,82	85,2
1	189,78	278,9	14,83	86,2
1	189,04	206,1	14,98	101,2
1	189,57	258,2	14,71	74,2
1	189,25	226,7	15,04	107,2
1	189,12	214,0	14,77	80,2
1	188,64	166,8	14,80	83,2

Kiinteäsyötön saantokokeet

Kiinteäsyötön saantokoenäytteiden saantoprosentit laskettiin kaavalla:

$$\%R = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \%$$

jossa C_1 on lisäyksen sisältävän näytteen mitattu pitoisuus, C_2 on näytteen alkuperäinen pitoisuus ja C_3 on tunnetun lisäyksen pitoisuus. C_2 ja C_3 laskettiin kertomalla alkuperäisten näytteiden pitoisuus laimennuskertoimella, joka laskettiin punnitustuloksista. Näytteen C saantokokeiden tulokset on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1. Näytteen C saantoprosentit (%R) laskettiin näytteen pitoisuuden (C_2), lisäyksen pitoisuuden (C_3) ja mitatun pitoisuuden (C_1) avulla.

Typpi				Rikki			
C_2 (mg/kg)	C_3 (mg/kg)	C_1 (mg/kg)	%R	C_2 (mg/kg)	C_3 (mg/kg)	C_1 (mg/kg)	%R
20,8	2,2	23,81	135,8	4,1	5,6	10,61	115,1
21,3	2,2	23,97	120,9	4,3	5,5	10,39	112,1
19,5	2,4	22,29	118,6	3,9	6,0	10,55	112,0
19,1	2,4	22,01	118,7	3,8	6,0	10,80	115,6
17,0	2,6	20,28	124,0	3,4	6,6	10,49	107,7
22,3	2,1	24,19	89,5	4,5	5,2	10,95	124,6
21,8	2,1	24,49	124,2	4,4	5,3	10,51	115,2
18,6	2,5	21,80	131,1	3,7	6,2	10,57	110,9
23,3	2,0	25,74	124,6	4,6	5,0	10,45	116,9
22,2	2,1	24,65	115,4	4,4	5,2	10,35	112,9
22,5	5,5	28,88	115,0	4,5	9,1	15,36	119,9
20,5	6,1	27,73	118,0	4,1	10,0	15,38	113,3
22,9	5,4	28,88	110,3	4,6	8,9	15,71	125,3
22,8	5,5	28,96	112,4	4,6	8,9	15,21	119,5
21,2	5,9	27,28	102,7	4,2	9,7	15,46	116,3
20,2	6,2	27,54	118,5	4,0	10,1	15,48	113,2
21,7	5,8	28,06	109,8	4,3	9,4	16,01	124,0
21,9	5,7	28,34	112,8	4,4	9,3	15,58	120,0
19,2	6,5	26,67	115,6	3,8	10,6	15,90	114,2
23,2	5,3	28,97	107,4	4,6	8,7	15,29	122,0
22,7	9,4	32,32	102,8	4,5	13,4	20,84	122,2
20,7	10,3	32,69	116,5	4,1	14,7	21,03	114,8
23,8	8,8	33,37	108,5	4,7	12,6	19,09	113,6
18,1	11,5	30,92	111,2	3,6	16,5	21,90	111,1

16,3	12,4	30,30	113,2	3,2	17,7	23,08	112,1
18,9	11,2	31,29	111,3	3,8	16,0	21,74	112,7
20,6	10,4	31,77	108,1	4,1	14,8	21,54	117,9
20,2	10,5	32,21	113,9	4,0	15,0	20,76	111,3
18,6	11,3	31,23	111,8	3,7	16,1	21,67	111,4
22,4	9,5	31,88	99,7	4,5	13,5	21,44	125,3

Taulukkoon 2 on koottu näytteen E saantokokeiden tulokset.

Taulukko 2. Näytteen E saantoprosentit (%R) laskettiin näytteen pitoisuuden (C₂), lisäyksen pitoisuuden (C₃) ja mitatun pitoisuuden (C₁) avulla.

Typpi				Rikki			
C ₂ (mg/kg)	C ₃ (mg/kg)	C ₁ (mg/kg)	%R	C ₂ (mg/kg)	C ₃ (mg/kg)	C ₁ (mg/kg)	%R
48,1	2,1	50,51	115,5	3,6	5,2	9,75	120,0
45,1	2,2	50,50	243,4	3,3	5,5	9,47	111,0
47,7	2,1	50,71	143,4	3,5	5,2	9,81	120,6
46,3	2,2	49,12	128,9	3,4	5,4	9,40	111,1
40,2	2,5	44,20	164,8	3,0	6,1	9,44	105,6
46,5	2,1	48,90	111,3	3,4	5,4	9,61	115,2
47,2	2,1	50,96	178,6	3,5	5,3	9,20	108,3
42,8	2,3	46,84	175,4	3,2	5,8	9,63	111,3
39,7	2,5	44,78	206,0	2,9	6,2	9,98	113,9
48,3	2,1	51,37	151,4	3,6	5,1	9,80	121,1
42,0	6,3	49,62	120,1	3,1	10,4	15,28	117,6
46,8	5,7	53,59	118,3	3,5	9,3	14,55	118,9
46,9	5,7	53,60	117,0	3,5	9,3	14,07	113,9
46,4	5,8	54,23	135,9	3,4	9,4	14,13	113,5
40,3	6,6	48,28	121,9	3,0	10,7	15,30	114,9
48,6	5,5	54,32	104,5	3,6	9,0	14,01	116,3
43,7	6,1	51,25	123,6	3,2	10,0	14,47	112,4
48,4	5,5	54,02	102,6	3,6	9,0	14,07	116,6
46,1	5,8	52,74	114,1	3,4	9,5	14,57	117,7
49,1	5,4	55,03	110,1	3,6	8,9	14,33	120,9
47,3	9,6	59,34	125,2	3,5	13,7	20,17	121,5
49,7	9,1	61,37	128,4	3,7	13,0	18,70	115,9
45,4	10,0	57,92	124,6	3,4	14,3	20,59	120,3
48,3	9,4	57,87	102,3	3,6	13,4	19,86	121,4
47,0	9,7	57,43	107,6	3,5	13,8	19,84	118,4
41,1	11,0	54,55	122,2	3,0	15,7	20,68	112,5
47,7	9,5	60,43	133,9	3,5	13,6	20,15	122,2

Näytteiden vertailu

Kiinteäsyöttömenetelmällä analysoitiin näytteitä, joiden typpi- ja rikkipitoisuuksia verrattiin eri laitteella tai menetelmällä saatuihin tuloksiin

Pvm	Näyte	Typpi				Rikki			
		Vanha laite, mg/kg	Uusi laite, mg/kg	Ero mg/kg	Ero %	XRF, mg/kg	Uusi laite, mg/kg	Ero mg/kg	Ero %
9.4.	Näyte 1	740	711	28,7	3,9	630	599	30,9	4,9
9.4.	Näyte 2	62	67	4,9	7,9				
14.4.	Näyte 3	96	118	21,8	22,7	91	40	51,2	56,3
14.4.	Näyte 4	720	677	43,3	6	1667	1336	331,4	19,9
14.4.	Näyte 5	170	196	25,7	15,1				
14.4.	Näyte 6	310	318	8,2	2,6				
14.4.	Näyte 7	41	43	1,7	4,2				
14.4.	Näyte 8	20	23	3,4	17,1	13	12	0,7	5,4
15.4.	Näyte 9	900	876	24	2,7				
15.4.	Näyte 10	910	894	15,7	1,7				
15.4.	Näyte 11	760	682	78,3	10,3				
15.4.	Näyte 12	740	750	9,9	1,3	630	652	21,7	3,4
15.4.	Näyte 13	130	113	16,6	12,8				
30.4.	Näyte 14	350	372	22,1	6,3	28	28	0,3	1,1
30.4.	Näyte 15	50	71	21,3	42,7	15	15	0,4	2,6
30.4.	Näyte 16	130	167	37,3	28,7	234	218	15,8	6,7
30.4.	Näyte 17	280	324	43,9	15,7	502	469	33,4	6,6
30.4.	Näyte 18	50	68	17,6	35,2	12	14	2,4	20,2
30.4.	Näyte 19	48	69	20,9	43,6	19	18	1,2	6,1
30.4.	Näyte 20	830	663	167,2	20,2	733	709	24,3	3,3
30.4.	Näyte 21	1,8	3	1,2	64,4	<5	3		
11.5.	Näyte 22	780	727	53	6,8	353	290	63,5	18
11.5.	Näyte 23	247	351	104,1	42,1				
11.5.	Näyte 24	51	65	13,6	26,6				
14.5.	Näyte 25	398	423	25,2	6,3				
14.5.	Näyte 26	91	121	30,4	33,5				
14.5.	Näyte 27	306	351	45	14,7				
19.5.	Näyte 28	26	35	8,6	33,2				
19.5.	Näyte 29	19	24	5,4	28,6				
19.5.	Näyte 30	17	20	3,2	19,1				
19.5.	Näyte 31	19	62	42,6	224,1				